

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CRISTIANE ALMEIDA SCALDAFERRI

**SÍNTESE DE BIO-HIDROCARBONETOS VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA
PARA A PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO E DIESEL VERDE**

BELO HORIZONTE

2019

UFMG/ ICEx/ DQ. 1319^a

T. 599^a

CRISTIANE ALMEIDA SCALDAFERRI

**SÍNTESE DE BIO-HIDROCARBONETOS VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA
PARA A PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO E DIESEL VERDE**

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências – Química.

BELO HORIZONTE

2019

S281s Scaldaferri, Cristiane Almeida
2019 Síntese de bio-hidrocarbonetos via catálise
T heterogênea para a produção de bioquerosene de aviação
e diesel verde [manuscrito] / Cristiane Almeida
Scaldaferri. 2019.
[xv], 148 f. : il.

Orientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

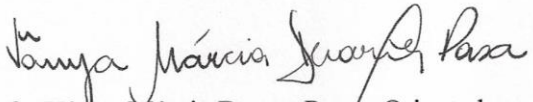
1. Físico-química - Teses 2. Aviões - Combustíveis
- Teses 3. Querosene - Teses 4. Biocombustíveis - Teses
5. Combustíveis diesel - Teses 6. Catálise heterogênea -
Teses 7. Compostos de nióbio - Teses 8. Castanha-de-caju
- Teses 9. Paládio - Teses 10. Biomassa - Teses I. Pasa,
Vânia Márcia Duarte, Orientadora II. Título.

CDU 043

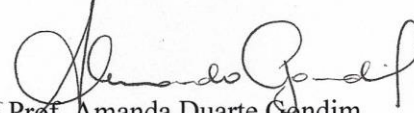
"Síntese de Bio-Hidrocarbonetos via Catálise Heterogênea para a Produção de Bioquerosene de Aviação e Diesel Verde"

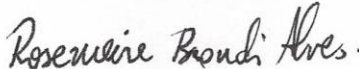
Cristiane Almeida Scaldaferrri

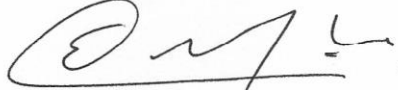
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa - Orientadora
UFMG


Profa. Claudia Cristina Cardoso da Silva
UFRPE


Prof. Amanda Duarte Gondim
UFRN


Profa. Rosemeire Brondi Alves
UFMG


Prof. Eduardo Nicolau dos Santos
UFMG

Belo Horizonte, 20 de fevereiro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha eterna gratidão a todas as pessoas maravilhosas que fizeram parte desta jornada, sem vocês esta tese não seria possível.

Primeiramente, agradeço a Deus por guiar meus caminhos e por todas as conquistas que tive em minha vida.

À minha querida mãe, minha mais profunda gratidão, por nunca medir esforços para que eu alcançasse meus objetivos. Agradeço por todo o esforço e apoio, pelo amor e compreensão incondicionais. Sem você não chegaria onde cheguei hoje.

Aos meus queridos irmãos, Thiago e Anderson, pelo apoio e união em todos os momentos. Obrigada pelo apoio e ajuda! Vocês fazem parte desta grande realização em minha vida.

Ao Gil, meu marido, por me apoiar, incentivar e estar sempre ao meu lado. Obrigada por todo amor, carinho, companheirismo e paciência. À sua família e demais familiares por todo o carinho e ajuda.

À minha orientadora, Vânia Pasa, pela orientação, amizade e compreensão. Expresso aqui, minha imensa gratidão pela oportunidade e por todos os ensinamentos que me transmitiu ao longo desses seis anos. Seu exemplo de força e determinação me motivou a crescer profissionalmente, me fez acreditar no meu potencial e almejar grandes conquistas. Obrigada por tudo, pelas discussões de ideias, projetos, resultados e todo o suporte durante a realização desta tese.

Ao Professor Daniel E. Resasco pela disponibilidade na orientação durante o doutorado sabbático na *University of Oklahoma*, pelo exemplo de professor e pesquisador. Obrigada pela oportunidade que tive de fazer parte de sua equipe, e por fazer parte do meu doutorado. Sua paixão pela pesquisa na área de catálise é contagiante. Sou imensamente grata aos seus ensinamentos e discussões nos projetos científicos, por toda sua gentileza, compreensão, incentivo e apoio.

Agradeço de coração aos meus amigos do eterno disco voador. Poli, Alexandre Taniris, Nati e Vitor muito obrigada pela amizade, convivência e ajuda ao longo destes dez anos. Em especial agradeço à Poli por ser tão solícita, amiga e pela ajuda, não só em diversas análises, mas também com conversas e conselhos. A presença e amizade de vocês em minha vida tornaram essa jornada mais fácil e prazerosa.

Aos meus queridos amigos do LEC, tanto os que estão presentes quanto os que passaram por lá. Agradeço a todos por proporcionarem um ambiente agradável

em nossa convivência diária, estando sempre prontos a ajudar. Muito obrigada Virginia, Nati, Rô, Flavinha, Fabi, Gustavo, Camila Carriço, Larissa, Roberta, Júlia, Thales, Núbia, Polly Mara, Poli Lima, Izabella, Laís e Kelly pela convivência e amizade. Em especial, Vi, Rô, Nati e Gu, obrigada por todos os bons momentos que partilhamos em nossos “áçais” e em nossos “cafés”.

Agradeço aos professores do LEC Camila, Renata, Paulo, Isabel e Valmir pelo auxílio e suporte no desenvolvimento deste trabalho. Em especial as professoras Renata e Camila pela amizade, conversas e convivência.

Agradeço à Nilva, Rosângela e prof^a Isabel, pela ajuda em cromatografia, ao prof. Luiz Carlos pelas análises de TPD e BET, ao prof. Wagner Mussel pelas análises de difração de raios-X.

Aos funcionários do LEC-UFMG, Soninha, Júlio, Guilherme, Marcus, Carol, Samira e Sérgio. Vocês foram importantes na realização deste trabalho, muito obrigada!

Agradeço também a todos os integrantes do *Biofuel's group*, da *University of Oklahoma*, principalmente, Monica, Feifei, Nhung, Tuong, Felipe, Valeria, Santiago, Ngo, Zhang e Laurence pela amizade, aprendizados e ajuda. Em especial, Gap por toda a colaboração no desenvolvimento do projeto de doutorado sanduíche.

Aos amigos de Oklahoma pela companhia e amizade durante minha estadia em Norman. Em especial agradeço à Camila Teles e Milla pela convivência, amizade e pelos momentos de descontração. Camila muito obrigada por todo o apoio e ajuda no laboratório da *University of Oklahoma*.

Aos membros e professores da *University of Oklahoma* que contribuíram para o meu aprendizado e no desenvolvimento do meu projeto de doutorado sanduíche.

Aos professores do Departamento de Química, que contribuíram muito para minha formação acadêmica e profissional e ao Departamento de Química da UFMG pela infraestrutura e toda equipe envolvida que permitiram, de forma direta e indiretamente, a realização deste trabalho.

Ao CNPQ e CAPES pelo auxílio financeiro e pela bolsa de doutorado sanduíche concedida.

A todos que estiveram ao meu lado nesta caminhada. Agradeço imensamente cada um por tudo e desejo o melhor em suas vidas e em suas carreias. Esta é uma grande realização em minha vida! Agradeço por me ajudarem a fazer esta tese acontecer!

Muito obrigada!

RESUMO

Nos últimos anos, um dos maiores desafios na área de biocombustíveis é a produção de biocombustíveis *drop-in*, tais como o diesel verde e o bioquerosene de aviação, os quais são compostos por bio-hidrocarbonetos líquidos e não oxigenados. Para a produção dos bio-hidrocarbonetos foram utilizados, nesta tese, o óleo de soja, o líquido da casca da castanha de caju (LCC) e o éter difenílico, um composto modelo da lignina. Para avaliar a desoxigenação do óleo de soja foi realizado um *screening* de catalisadores, utilizando as zeólitas HBeta e ZSM-5, o catalisador usado no processo de craqueamento catalítico durante o refino de petróleo, FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), o catalisador 5% paládio suportado em carbono ativado (Pd/C) e o fosfato de nióbio (NbOPO₄). Dentre estes, o catalisador fosfato de nióbio apresentou um ótimo desempenho na produção de biocombustíveis *drop-in*. A atividade do NbOPO₄ foi avaliada sob diferentes tempos de reação (3 e 5 h), quantidade de catalisador (0 a 25%) e temperatura (300 e 350 °C), usando-se 10 bar N₂ ou 10 bar H₂. As propriedades ácidas e redox do NbOPO₄ levaram à formação simultânea de alcanos lineares e ramificados, cicloalcanos, olefinas e compostos aromáticos. O processo de otimização levou a elevados rendimentos (76-97%) de hidrocarbonetos, principalmente na faixa de bioquerosene de aviação (60%), seguido de diesel verde (40%) e biogasolina (20%). O líquido da casca da castanha de caju (LCC) foi usado como matéria-prima para produção de diesel verde. Os parâmetros de reação como temperatura (180, 250 e 300 °C), tempo (5 e 10 h) e pressão (10, 20, 30 e 40 bar) foram investigados para as reações de *upgrading* (desoxigenação, hidrogenação e craqueamento) do LCC, usando-se como catalisador o Pd/C. Um rendimento de 98% de hidrocarbonetos na faixa de diesel (C15 a C21) foi obtido utilizando-se condições brandas de reação (40 bar de H₂, 300 °C, 10 h, 500 rpm e 10% de Pd/C). A produção de dicitcicloalcanos a partir da conversão catalítica do éter difenílico (DPE), um composto modelo da lignina, foi investigada utilizando-se o catalisador bifuncional Pd/HY hidrofóbico. A hidrogenação parcial do DPE foi essencial para favorecer a clivagem da ligação éter. Como principais produtos da clivagem da ligação C-O destacaram-se o fenol e a cicloexanona, os quais estão envolvidos em reações de alquilação e condensação aldólica. O equilíbrio entre a atividade de hidrogenação do metal e a função ácida da zeólita desempenhou um papel importante na maximização do rendimento de dicitcicloalcanos, que são de grande interesse nos processos de *upgrading* dos derivados da lignina para formulações de bioquerosene com excelentes propriedades a frio.

Palavras-chaves: Bioquerosene de aviação, diesel verde, catálise heterogênea, fosfato de nióbio, líquido de casca de castanha de caju, paládio-zeólita HY.

ABSTRACT

Synthesis of bio-hydrocarbons via heterogeneous catalysis for the production of bio-jet fuel and green diesel

In recent years, one of the most challenges in the biofuel field is the production of drop-in biofuels production, such as green diesel and bio-jet fuel, which are oxygen-free biofuels composed by liquid hydrocarbons. For producing bio-hydrocarbons were used, in this thesis, soy oil, cashew nut liquid shell, and diphenyl ether as a model compound of lignin. To produce bio-hydrocarbons from soybean oil deoxygenation was performed a screening with different catalysts: zeolites HBeta and ZSM-5, FCC catalyst, which is used in the process *Fluid Catalytic Cracking*, palladium on activated charcoal (Pd/C) and niobium phosphate catalyst (NbOPO₄). Between these, NbOPO₄ catalyst showed a great performance in the production of drop-in biofuels. The performance of niobium phosphate was evaluated under different reaction time (3 e 5 h), catalyst amount (0 to 25%) and temperature (300 e 350 °C), using 10 bar H₂ or 10 bar N₂. The redox and acid properties of NbOPO₄ led to the simultaneous formation of linear and branched alkanes, cycloalkanes, olefins and aromatics compounds. The optimization process led to high yields (76-97%) of hydrocarbons, mainly, in the range of bio-jet fuel (60%), followed by green diesel (40%) and biogasoline (20%). Cashew nut shell liquid (CNSL) was used as feedstock to produce a new green diesel. The influence of the reaction parameters, such as temperature (180, 250 and 300 °C), time (5 and 10 h) and pressure (10, 20, 30 and 40 bar), were investigated in the upgrading reactions (deoxygenation, hydrogenation and cracking) of CNS using palladium over activated charcoal as the catalyst, Pd/C. A 98% yield of hydrocarbons corresponding to the diesel range (C15 to C21) was obtained, using mild conditions of reaction (40 bar H₂, 300 °C, 10 h, 500 rpm and 10% w/w of Pd/C). Production of dicycloalkanes from the catalytic conversion of diphenyl ether (DPE), a dimeric model compound of lignin, has been investigated using a hydrophobized bifunctional Pd/HY catalyst. Partial hydrogenation of DPE was found to be essential to favor the ether bond cleavage. Among the main products from the C-O cleavage is emphasized the presence of phenol and cyclohexanone, which subsequently undergo to C-C coupling reactions (alkylation and aldol condensation). The balance between hydrogenation activity of the metal and the acidic function of zeolite played an important role for maximizing the yield of dicycloalkanes, which are desirable in the upgrading of lignin-derived compounds to bio-jet fuel formulations with excellent cold properties.

Keywords: Bio-jet fuel, green diesel, heterogeneous catalysis, niobium phosphate, cashew nut shell liquid, palladium-zeolite HY.

ESTRUTURA DA TESE

O capítulo 1 desta tese contempla uma breve introdução, contextualizando o trabalho na área de biocombustíveis, o objetivo do trabalho tanto geral quanto os específicos e a relevância no atual cenário de desenvolvimento de tecnologias verdes para a produção de biocombustíveis à base de hidrocarbonetos, denominados de biocombustíveis *drop-in*.

No capítulo 2 é apresentada a revisão da literatura, destacando os diferentes tipos de biocombustíveis e suas rotas de produção. Além disso, este capítulo inclui uma revisão dos tipos de catalisadores heterogêneos mais utilizados nos processos de conversão de biomassa em biocombustíveis à base de hidrocarbonetos, tais como bioquerosene de aviação e diesel verde.

No capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos para rotas de conversão desenvolvidas utilizando um catalisador eficiente e disponível em nosso país, o fosfato de nióbio (NbOPO_4). São apresentados estudos do fosfato de nióbio como catalisador em diferentes rotas de produção de biocombustíveis *drop-in*, a partir da conversão do óleo de soja em bio-hidrocarbonetos. Este capítulo inclui uma comparação deste catalisador com catalisadores convencionais, a avaliação da performance do fosfato de nióbio em diferentes atmosferas de reação (nitrogênio e hidrogênio), bem como um estudo da atividade de catalisadores à base de metais suportados em fosfato de nióbio, na produção seletiva de bioquerosene de aviação ou diesel verde.

No capítulo 4 são apresentados os resultados referentes à produção de diesel verde a partir de uma matéria-prima de caráter residual e de baixo valor agregado, o líquido da casca da castanha de caju (LCC), usando o catalisador convencional paládio suportado em carbono ativado.

No capítulo 5 é relatado o projeto que foi desenvolvido durante o período de doutorado sanduíche, realizado na Universidade de Oklahoma – USA, o qual compreende do estudo da obtenção de bio-hidrocarbonetos bicíclicos para formulações com querosene de aviação, a partir da conversão do éter difenílico (composto modelo da lignina), utilizando como catalisador bifuncional o paládio suportado na zeólita Y.

No capítulo 6 são apresentadas as considerações finais e conclusões gerais desta tese e no capítulo 7 estão as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Rotas de obtenção de biocombustíveis drop-in utilizando diferentes matérias-primas, destacando o processo térmico, a rota bioquímica e o processamento catalítico	15
Figura 2.2. Catalisadores para reações de desoxigenação, destacando os materiais que são mais utilizados como suportes e os principais metais ativos para essas reações	21
Figura 2.3. Mecanismo proposto para desoxigenação do 2-etilfenol usando um catalisador de CoMo/S ₂ , em que o círculo indica o sítio de vacância ativo	22
Figura 2.4. Mecanismo de desoxigenação de um ácido graxo via descarbonilação usando catalisadores de metais de transição ou metais nobres, enfatizando os processos de adsorção	23
Figura 2.5. Equações das três diferentes rotas de desoxigenação catalítica de triglicerídeos (descarboxilação, descarbonilação e hidrodesoxigenação) e da descarbonilação térmica	24
Figura 3.1. Fragmento da estrutura lamelar do NbOPO ₄ ·3H ₂ O no plano ac, no qual as camadas individuais são eletricamente neutras e interage por ligação de hidrogênio	33
Figura 3.2. Curvas TG (perda de massa) e DTG (derivada da perda de massa) em atmosfera de N ₂ do óleo de soja	43
Figura 3.3. Difrátogramas de raios-X dos catalisadores a) NbOPO ₄ , b) HBeta e ZSM-5, c) FCC e d) Pd/C	45
Figura 3.4. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos catalisadores a) NbOPO ₄ , b) HBeta e ZSM-5, c) FCC e d) Pd/C	46
Figura 3.5. Diâmetro médio de poros dos catalisadores a) NbOPO ₄ , b) HBeta e ZSM-5, c) FCC e d) Pd/C	47
Figura 3.6. Espectros de absorção na região do IV a) das amostras de catalisador NbOPO ₄ sem piridina adsorvida e do catalisador com piridina adsorvida b) ampliação dos espectros no IV na região referente às absorções características da piridina adsorvida nos sítios ácidos	50
Figura 3.7. Perfil de dessorção à temperatura programada de NH ₃ para o catalisador NbOPO ₄	51
Figura 3.8. Espectros no IV da matéria-prima e dos produtos líquidos obtidos a partir das reações sem catalisador e usando diferentes catalisadores	54

Figura 3.9. Rendimento teórico de biocombustíveis nos produtos líquidos obtidos a partir das reações conduzidas em atmosfera de N ₂ , sem catalisador (Branco) e usando diferentes catalisadores	57
Figura 3.10. Teor de hidrocarbonetos nos produtos líquidos em função da massa de catalisador, tempo e temperatura de reação, determinado por CG-EM	59
Figura 3.11. Espectros na região do IV do óleo de soja e dos produtos R1-R6, obtidos a partir das reações conduzidas em atmosfera de N ₂	60
Figura 3.12. Distribuição dos compostos formados em função da massa de catalisador para a conversão do óleo de soja, usando o catalisador NbOPO ₄ nas condições de 350 °C, 5 h e 10 bar de N ₂	61
Figura 3.13. Cromatogramas totais de íons dos produtos obtidos a partir das reações em atmosfera de N ₂ com o catalisador NbOPO ₄ (usando diferentes porcentagens de catalisador) e sem catalisador (reação branco). * refere-se a compostos oxigenados ...	62
Figura 3.14. Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, bioquerosene e diesel verde nos produtos das reações R1-R6	63
Figura 3.15. Espectros na região do IV do óleo de soja e dos produtos P1-P6, obtidos a partir das reações conduzidas em atmosfera de H ₂	65
Figura 3.16. Teor de hidrocarbonetos em função da massa de catalisador (produtos P1 a P4), tempo de reação (produto P5 comparado com P3) e temperatura de reação (produto P6 comparado com P3)	67
Figura 3.17. Distribuição dos compostos formados em função da massa de catalisador para a conversão do óleo de soja, usando o catalisador NbOPO ₄ nas condições de 350 °C, 5 h e 10 bar de H ₂	68
Figura 3.18. Cromatogramas totais de íons dos produtos obtidos a partir das reações em atmosfera de H ₂ com o catalisador NbOPO ₄ (usando 25% de catalisador) e sem catalisador (reação branco). * refere-se a compostos oxigenados	70
Figura 3.19. Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, bioquerosene e diesel verde nos produtos das reações P1-P6	71
Figura 3.20. Esquema de rotas de reação propostas para a decomposição de triglicerídeos	74
Figura 3.21. Esquema de rotas de reação, ilustrando a formação de isoalcanos, de compostos cíclicos e aromáticos usando o catalisador NbOPO ₄	76
Figura 4.1. Principais constituintes do óleo da castanha de caju, sendo R= C ₁₅ H ₂₅₋₃₁	81
Figura 4.2 Espectro na região do infravermelho médio do LCC	86

Figura 4.3. Curvas de perda de massa em atmosfera de N ₂ da amostra de LCC usada como matéria-prima	87
Figura 4.4. Percentuais de compostos nos produtos obtidos a partir das reações sem catalisador e com o Pd/C nas condições de 300°C, 5 h e pressão de 10 bar de H ₂	88
Figura 4.5 Espectros na região do infravermelho médio da matéria-prima (LCC), do produto da reação branco (H*) e dos produtos obtidos utilizando o catalisador Pd/C em diferentes condições	90
Figura 4.6. Conversão relativa ■ (%) e grau de desoxigenação Δ (%) do LCC em função dos parâmetros: temperatura, pressão e tempo de reação	91
Figura 4.7. Distribuição dos compostos formados em função da: a) temperatura (nas condições de 10 h e 20 bar de H ₂), e b) pressão (nas condições de 10 h e 300 °C)	92
Figura 4.8. Cromatogramas totais de íons dos produtos E (10 bar), D (20 bar), F (30 bar) e G (40 bar), nas condições de reação de 300 °C e 10 h. *Refere-se a compostos cíclicos, sendo o composto C ₂₁ H ₃₆ O correspondente ao cardanol, principal constituinte da matéria-prima	93
Figura 4.9. Proposta de possíveis rotas e etapas de reação passíveis de ocorrer na desoxigenação do LCC usando o catalisador Pd/C (simplificando sua estrutura a um fenol com um grupo R substituinte)	95
Figura 5.1. Exemplo da estrutura da lignina, destacando suas ligações éter e seus respectivos valores de entalpia de dissociação de ligação	100
Figura 5.2. Exemplo da estrutura da lignina, destacando suas ligações β-O-4, α-O-4 e 4-O-5 e seus respectivos compostos modelos, éter 2-feniletilfenílico, éter benzilfenílico e éter difenílico	101
Figura 5.3. a) Espectros no IV dos catalisadores OTS/HY e HY e b) espectros no IV dos catalisadores estudados enfatizando a adsorção de piridina nos sítios ácidos na região entre 1400-1600 cm ⁻¹	109
Figura 5.4. Difrátogramas de raios-X dos catalisadores HY, OTS/HY, 0,1%PdOTS/HY, 0,5%PdOTS/HY e 1%PdOTS/HY	110
Figura 5.5. Distribuição dos produtos da conversão do éter difenílico em função da massa do catalisador 1%PdOTS/HY, nas condições de reação de 35 bar de H ₂ , a 200 °C, por 1 h, e agitação de 500 rpm	113
Figura 5.6. Proposta de rotas de reação envolvidas na conversão do éter difenílico usando o catalisador 1%PdOTS/HY. H ₂ (M): hidrogenação nos sítios metálicos e H ⁺ : sítio ácido	114

Figura 5.7. Esquema das possíveis reações de rearranjo e alquilação, a partir da reação usando como reagentes uma mistura de éter cicloexilfenílico e o *m*-cresol. H₂ (M): hidrogenação. Condições de reação: 60 mg do catalisador 1%PdOTS/HY, 35 bar de H₂, 200 °C, 1 h, agitação de 500 rpm e concentração constante de DPE de 0,15 M 120

Figura 5.8. Razão molar dos produtos C12/C6 de acordo com a porcentagem de paládio no catalisador PdOTS/HY em função da conversão (Massa de catalisador: 10, 30 3 60 mg). Condições das reações: concentração de éter difenílico de 0,15 M, 25 mL de decalina, 200 °C, 35 bar de H₂, 1 h e agitação de 500 rpm 125

Figura 5.9. Rendimentos dos produtos em função da porcentagem de paládio nos catalisadores PdOTS/HY. Condições das reações: concentração de éter difenílico de 0,15 M, 25 mL de decalina, 200 °C, 35 bar de H₂, 1 h e agitação de 500 rpm 126

ANEXO 1. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores a) 0,1%PdOTS/HY, b) 0,5.%PdOTS/HY e c) 1%PdOTS/HY 147

ANEXO 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores: a) 1%PdOTS/HY e c) 1%Pd/HY e os mapas químicos adquiridos por EDS dos catalisadores b) 1%PdOTS/HY e d) 1%Pd/HY 148

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Códigos de identificação e condições de calcinação dos catalisadores utilizados nos testes de screening	39
Tabela 3.2. Perfil graxo do óleo de soja	42
Tabela 3.3. Área superficial específica, tamanho médio e volume de poros dos catalisadores em estudo	49
Tabela 3.4. Rendimento mássico de produtos líquidos obtidos a partir das reações sem catalisador e usando diferentes catalisadores, nas condições de 350 °C, 15% de catalisador (m/m), 10 bar de N ₂ , 5 h e 500 rpm	52
Tabela 3.5. Teor (% m/m) de cada classe de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e total de hidrocarbonetos obtidos nos produtos líquidos das reações conduzidas em atmosfera de N ₂ , sem catalisador (Branco) e usando diferentes catalisadores, de acordo com a análise por CG-EM	55
Tabela 3.6. Códigos dos produtos das reações de desoxigenação do óleo de soja em diferentes condições experimentais, usando o catalisador NbOPO ₄ , em atmosfera de 10 bar de N ₂	58
Tabela 3.7. Códigos dos produtos das reações de desoxigenação do óleo de soja em diferentes condições, usando o catalisador NbOPO ₄ , em atmosfera de 10 bar de H ₂	65
Tabela 3.8. Conteúdo de cada classe de hidrocarbonetos, de compostos oxigenados e de hidrocarbonetos totais nos produtos líquidos obtidos a partir das reações em atmosfera de H ₂	69
Tabela 3.9. Grau de desoxigenação (GD) das reações de desoxigenação do óleo de soja em diferentes condições experimentais, usando o catalisador NbOPO ₄	71
Tabela 3.10. Composição dos produtos das reações R4 e P4	73
Tabela 4.1. Códigos de identificação das reações e de seus respectivos produtos e as condições experimentais testadas no processo de <i>upgrading</i> do LCC, em atmosfera de H ₂ , usando 10% de catalisador (m/m) e agitação de 500 rpm	84
Tabela 4.2. Fórmula química, nome, estrutura e a porcentagem relativa de cada constituinte presente em cada produto obtido, a partir das reações A-G	94
Tabela 5.1. Área superficial específica, diâmetro de poro e volume de poro dos catalisadores estudados	108
Tabela 5.2. Comparação da conversão do éter difenílico (%) e do balanço de carbono (%) usando os catalisadores 1%PdOTS/HY e 1%Pd/HY em fase orgânica (a) e em um sistema bifásico (b)	112

Tabela 5.3. Distribuição dos produtos da conversão do éter difenílico usando os catalisadores 1%PdOTS/HY e 2%Pd/SiO ₂	115
Tabela 5.4. Rendimento total (%), conversão (%) e balanço de carbono (%) para as reações do éter difenílico usando os catalisadores OTS/HY, 1%PdOTS/HY e 2%Pd/SiO ₂	117
Tabela 5.5. Distribuição dos produtos da reação do éter cicloexilfenílico (CPE) usando o catalisador OTS/HY	118
Tabela 5.6. Rendimentos em produtos de acoplamento C-C a partir das reações usando como reagentes éter difenílico e <i>m</i> -cresol e o catalisador 1%PdOTS/HY	121
Tabela 5.7. Distribuição dos produtos e seletividade (%) para a reação usando como reagentes a cicloexanona e <i>m</i> -cresol e o catalisador 1%PdOTS/HY (10 mg)	122
Tabela 5.8. Constante de velocidade aparente para a reação de hidrogenação do fenol (k ₁) e hidrogenação da cicloexanona (k ₂)	124

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American National Standards Institute</i> (Instituto Nacional de Normas Americanas)
ATJ	querosene parafínico sintético derivado de etanol ou isobutanol processado a partir de desidratação, oligomerização, hidrogenação e fracionamento
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (Reflexão Total Atenuada)
BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller
Beta	Zeólita Beta com razão Si/Al=25
BioQAv	Bioquerosene de Aviação
BJH	Método de Barret, Joyner e Halenda
B5	Óleo diesel com 5% de biodiesel
B10	Óleo diesel com 10% de biodiesel
C-C	Produtos bicíclicos
CG-DIC	Cromatografia a Gás com Detector de Ionização por Chama
CG-EM	Cromatografia a Gás acoplada a Espectrômetro de Massas
CORSIA	<i>Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation</i>
CPE	Éter cicloexilfenílico
C _n	Hidrocarbonetos com <i>n</i> átomos de carbono
DCE	Cicloexil éter
DPE	Éter difenílico
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
DRX	Difração de raios-X
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
FCC	Zeólita utilizada no processo de refino <i>Fluid Catalytic Cracking</i> (craqueamento catalítico em leito fluidizado)

FT-SPK	Querosene parafínico sintético obtido pelo processo de Fisher-Tropsch
FT-SPK/A	Querosene parafínico sintético <i>plus</i> aromáticos obtido pelo processo de Fisher-Tropsch
GEE	Gases de efeito estufa
HEFA-SPK	Querosene parafínico sintético obtido a partir do hidrocessamento de ésteres de ácidos graxos e ácidos graxo
HEFA	Hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos
HCS	Hidrocarbonetos
ICAO	<i>International Civil Aviation Organization</i>
IV	Infravermelho
LCC	Líquido da casca da castanha de caju
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NbOPO ₄	Fosfato de níbio
Pd/C	Paládio suportado em carbono ativado
Pd/HY	Paládio suportado na zeólita HY
PdOTS/HY	Paládio suportado na zeólita HY contendo grupos organosilanos (OTS)
OTS/HY	Octadeciltriclorosilano suportado na zeólita HY
SIP	Querosene isoparafínico sintético derivado da produção de farneseno a partir de açúcares fermentáveis
TGA	Análise termogravimétrica
TG	Termogravimetria
TPD-NH ₃	Dessorção a temperatura programada de amônia
ZSM-5	Zeólita do tipo ZSM razão Si/Al=23

SUMÁRIO

Resumo	I
Abstract	II
Estrutura da tese	III
Lista de Figuras	IV
Lista de Tabelas	VIII
Lista de Abreviaturas	X
<i>Capítulo 1</i>	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivos específicos	5
1.3 Relevância do trabalho	6
<i>Capítulo 2</i>	8
2.1 Biocombustíveis	8
2.2 Biocombustíveis tradicionais: etanol e biodiesel	9
2.3 Biocombustíveis drop-in	10
2.3.1 Bioquerosene de aviação	11
2.3.2 Diesel verde	13
2.4 Tecnologias de produção de biocombustíveis drop-in	14
2.4.1 Processos de conversão de biomassa lignocelulósica	15
2.4.2 Rota bioquímica	17
2.4.3 Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos	17
2.5 Catalisadores utilizados para desoxigenação e upgrading	20
2.6 Estado da arte	26
<i>Capítulo 3</i>	32
3.1 Introdução	32
3.2 Objetivo	34

3.3 Experimental	34
3.3.1 Caracterização da matéria-prima	34
3.3.1.1 Perfil de ácidos graxos	34
3.3.1.1.a Hidrólise dos lipídeos	35
3.3.1.1.b Esterificação dos ácidos graxos	35
3.3.1.2 Cálculo da massa molar média	35
3.3.1.3 Análise termogravimétrica	36
3.3.1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio	36
3.3.2 Caracterização dos catalisadores	36
3.3.2.1 Difração de Raios-X	37
3.3.2.2 Adsorção gasosa de N₂	37
3.3.2.3 Dessorção a temperatura programada de amônia	37
3.3.2.4 Determinação qualitativa de sítios ácidos	38
3.3.3 Reações	38
3.3.3.1 <i>Screening</i> de catalisadores	38
3.3.3.2 Performance do fosfato de nióbio em atmosfera de nitrogênio	39
3.3.3.3 Performance do fosfato de nióbio em atmosfera de hidrogênio	40
3.3.4 Caracterização dos produtos das reações	40
3.4 Resultados	42
3.4.1 Caracterização da matéria-prima	42
3.4.2 Caracterização dos catalisadores	44
3.4.3 <i>Screening</i> de catalisadores	51
3.4.4 Performance do catalisador NbOPO₄ em atmosfera de N₂ em diferentes condições de reação	57
3.4.5 Performance do catalisador NbOPO₄ no processo HEFA	64
3.4.6 Comparação entre a performance do catalisador NbOPO₄ em atmosfera de N₂ e em H₂	71
3.4.7 Proposta de etapas de reação envolvidas no processo de conversão do óleo de soja a bio-hidrocarbonetos	74

3.5 Considerações Finais	77
3.6 Conclusões	78
<i>Capítulo 4</i>	<i>79</i>
4.1 Introdução	79
4.2 Objetivo	83
4.3 Experimental	83
4.3.1 Materiais	83
4.3.2 Caracterização da matéria-prima	84
4.3.3. Reações de <i>upgrading</i>	84
4.3.4 Determinação da composição dos produtos	85
4.4 Resultados	85
4.4.1 Caracterização do LCC	85
4.4.2 Atividade catalítica do Pd/C	87
4.4.3 Otimização dos parâmetros de reação	89
4.4.3 Proposta de mecanismos de desoxigenação	95
4.5 Considerações finais	97
4.6 Conclusões	97
<i>Capítulo 5</i>	<i>99</i>
5.1 Introdução	99
5.2 Objetivo	104
5.3 Experimental	104
5.3.1 Materiais	104
5.3.2 Preparação dos catalisadores	104
5.3.3 Caracterização dos catalisadores	105
5.3.4 Reações	106
5.3.4.1 Avaliação da estabilidade do catalisador hidrofóbico PdOTS/HY	106
5.3.4.2 Rotas de reação envolvidas na formação de bicíclicos	107

5.3.4.3 Influência do balanceamento de sítios ácidos e metálicos no rendimento em compostos bicíclicos	107
5.3.5 Caracterização dos produtos.....	107
5.4 Resultados	108
5.4.1 Caracterização dos catalisadores.....	108
5.4.2 Avaliação da estabilidade do catalisador hidrofóbico PdOTS/HY.....	110
5.4.3 Distribuição dos produtos e rotas de reação.....	112
5.4.4 Funções catalíticas do PdOTS/HY	114
5.4.5 Rotas de acoplamento C-C inter e intramolecular.....	118
5.4.6 Acoplamento C-C via condensação aldólica	122
5.4.7 Efeito da razão sítios ácidos/metálicos no rendimento de produtos bicíclicos	124
5.5 Conclusões	127
<i>Capítulo 6</i>	<i>128</i>
Considerações Finais	128
<i>Capítulo 7</i>	<i>131</i>
Referências Bibliográficas	131
Anexos	147

Introdução, Objetivos e Relevância

1.1 Introdução

No dia 21 de maio de 2018, nosso país vivenciou o início da maior greve de caminhoneiros já vista na história do Brasil, presenciando uma preocupante crise nacional de abastecimento de combustíveis. A mobilização em protesto contra o aumento do preço dos combustíveis, principalmente do diesel e da gasolina, refletiu em vários setores da economia e da sociedade, levando ao desabastecimento de combustíveis, alimentos e suprimentos básicos para indústrias e hospitais. As estimativas iniciais de vários setores da economia apontaram perdas de bilhões de reais em decorrência dessa paralisação (FOLHA DE SÃO PAULO, 2018). Este fato mostrou claramente que nossa economia é totalmente dependente dos combustíveis fósseis e apontou para uma demanda de crescimento da produção dos biocombustíveis para que tenhamos mais segurança energética, especialmente nos setores de aviação e de caminhões a diesel, os quais transportam praticamente toda a produção industrial do país.

O diesel é o combustível mais utilizado no Brasil devido à matriz de transporte brasileira, predominantemente rodoviária. Cerca de 60% de todo o transporte de carga é feito em caminhões (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2015). Além disso, este combustível é utilizado em ônibus, máquinas agrícolas, ferroviárias, marítimas e ainda na geração de energia elétrica (PARENTE, 2003). Dessa forma, é notável a dependência do Brasil em relação ao diesel. Devido a esta grande demanda, parte do abastecimento do mercado nacional vem da importação deste combustível (REVISTA EXAME, 2018). Nesse sentido, a busca por autonomia, autossuficiência e segurança energética por meio da diversificação da matriz energética e produção de biocombustíveis, é de suma importância para o setor de energia, principalmente para minimizar a instabilidade de preços dos combustíveis, que interfere diretamente em quase todos os produtos.

A dependência do petróleo, o uso intensivo de seus derivados fósseis e os crescentes impactos ambientais relacionados à poluição, têm feito com que o setor energético venha direcionando esforços para o desenvolvimento de combustíveis renováveis (FABA; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2015; GEGG; BUDD; ISON, 2014; VAN RUIJVEN; VAN VUUREN, 2009). As mudanças climáticas vêm sendo consideradas uma das maiores ameaças ambientais que o planeta tem enfrentado atualmente. Nessa perspectiva, o setor de aviação tem estabelecido diversos compromissos frente às preocupações ambientais, visto que uma das principais causas para o aumento da temperatura no planeta tem sido apontada pelo uso dos combustíveis derivados de petróleo. Dentre as principais ações estabelecidas pelo setor aeronáutico destaca-se a utilização de energia limpa e sustentável por meio da inclusão de novos querosenes de aviação alternativos no mercado (KANDARAMATH HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; LIU; YAN; CHEN, 2013; WANG; TAO, 2016).

Como propostas importantes desse setor, destacam-se as metas estabelecidas pela Organização Internacional de Aviação Civil (ICAO) de limitar as emissões de gases de efeito estufa por meio do crescimento neutro de carbono a partir de 2020 e de reduzir as emissões pela metade até 2050, em comparação com 2005, tendo como primeira iniciativa a aprovação do Plano de Compensação e Redução de Carbono para a Aviação Internacional, em inglês *Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation* (CORSIA), o qual prevê a limitação e a compensação de qualquer aumento anual das emissões totais de carbono da aviação civil internacional acima dos níveis de 2020 (PLATAFORMA MINEIRA DE BIOQUEROSENE, 2014).

Neste contexto, os biocombustíveis surgem como uma necessidade para suprir a demanda por energia, reduzir as emissões de gases de efeito estufa, principalmente o CO₂ e garantir um desenvolvimento sustentável para a sociedade atual e no futuro, tendo a biomassa um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade e baixo custo. Os biocombustíveis, combustíveis líquidos advindos de biomassa, são apontados como uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis, com enorme relevância no contexto mundial (GUO; SONG; BUHAIN, 2015; SERRANO-RUIZ; DUMESIC, 2011).

Recentemente uma nova classe de biocombustíveis, os biocombustíveis *drop-in*, tem atraído muita atenção na área de combustíveis renováveis. Estes biocombustíveis vêm se mostrando especialmente atraentes como substitutos ao querosene de aviação e ao diesel de petróleo. Neste caso, os análogos de origem renováveis são denominados de bioquerosene de aviação e diesel verde. Os biocombustíveis *drop-in*

são hidrocarbonetos líquidos, funcionalmente equivalentes aos de origem petroquímica e livres de compostos oxigenados (KARATZOS *et al.*, 2017; OH *et al.*, 2018; ZHANG; ZHAO, 2015). Biocombustíveis convencionais, tais como o etanol e biodiesel possuem propriedades diferentes das dos combustíveis de petróleo, o que limita substancialmente os teores de blendas nos combustíveis fósseis ou demanda modificações nos motores, como é o caso do carro flex para utilização de etanol combustível em qualquer proporção (AMEEN *et al.*, 2017; GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017; OH *et al.*, 2018; ZHANG; ZHAO, 2015).

Os biocombustíveis *drop-in* têm como vantagens a admissão de maiores teores nas blendas (atualmente até 50%) e total compatibilidade com os motores e turbinas já existentes, bem como com as infraestruturas de transporte, estocagem e distribuição da indústria do petróleo. Destaca-se que o bioquerosene de aviação aparece como a única alternativa ao querosene fóssil, devido às rígidas normas estabelecidas para os combustíveis aeronáuticos, os quais não podem conter compostos oxigenados em suas composições (ASTMD 7566, 2018; KARATZOS *et al.*, 2017; REZENDE; PASA, 2017; YILMAZ; ATMANLI, 2017). Quanto ao diesel verde, este se apresenta como uma possibilidade para substituição ao diesel fóssil em maiores proporções do que o biodiesel. De acordo com alguns estudos, a utilização do biodiesel é limitada a quantidades em torno de 20% em blendas com o diesel fóssil. Isso porque o uso de elevados teores de biodiesel em motores de ciclo Diesel, sem modificações prévias, pode ocasionar problemas de desgaste do motor e perda de eficiência energética (HASSAN; KALAM, 2013; HUANG; ZHOU; LIN, 2012; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; REZENDE; PASA, 2017). Dessa forma, o diesel verde surge como uma alternativa importante, dada a equidade química existente entre eles, podendo ter aplicação também como diesel *premium*, cujas propriedades químicas resultam em uma alta performance do combustível (GUO; SONG; BUHAIN, 2015; KARATZOS *et al.*, 2017; OH *et al.*, 2018; ZHANG; ZHAO, 2015).

Os principais desafios na área de produção dos biocombustíveis *drop-in* estão relacionados com a viabilidade econômica destes no mercado, uma vez que precisam apresentar o mesmo preço que o praticado para o derivado de petróleo, pois no Brasil não há políticas de incentivo e a aviação não pode absorver custos superiores. Dessa forma, os estudos que levam em consideração rotas de conversão eficientes e rentáveis como por exemplo as que utilizam catalisadores baratos e processos com baixa dependência de hidrogênio são bastante importantes para viabilizar estas novas tecnologias sustentáveis. Para tanto, faz-se necessário buscar matérias-primas

renováveis, abundante e de baixo custo para a produção de bio-hidrocarbonetos, já que a matéria-prima costuma compreender cerca de 60-80% dos custos do bicomcombustível (CHOUDHARY; PHILLIPS, 2011; DEMIRBAS, 2011; HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; REZENDE; PASA, 2017).

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar a produção dos bio-hidrocarbonetos alternativos para formulações de biocombustíveis *drop-in*, particularmente bioquerosene de aviação e diesel verde, a partir do desenvolvimento de tecnologias eficientes, sustentáveis e de baixo custo.

1.2.1 Objetivos específicos

I. Comparar a performance do catalisador NbOPO₄ com a dos catalisadores convencionais zeólita HBeta, ZSM-5, FCC e o catalisador Pd/C, no processo de conversão do óleo de soja em bio-hidrocarbonetos, em atmosfera de nitrogênio.

II. Avaliar a performance do catalisador NbOPO₄ no processo de conversão do óleo de soja em bio-hidrocarbonetos, em diferentes condições e atmosferas (nitrogênio e hidrogênio) de reação.

III. Produzir diesel verde a partir da desoxigenação e hidrogenação do líquido da casca da castanha de caju (LCC) usando o catalisador convencional (paládio em carvão ativado - Pd/C).

IV. Estudar reações de acoplamento carbono-carbono do éter difenílico (composto modelo da lignina) usando o catalisador hidrofóbico e bifuncional paládio suportado na zeólita Y (Pd/HY), visando a produção de bio-hidrocarbonetos dicíclicos.

1.3 Relevância do trabalho

O tema desta tese está inserido em um contexto de relevância mundial, no qual as pesquisas na área de biocombustíveis *drop-in* têm uma grande contribuição para o setor de energia e, principalmente para o meio ambiente. Tendo em vista a necessidade de alternativas ecologicamente corretas em substituição ao petróleo, políticas ambientais mundiais vêm sendo amplamente discutidas a fim de minimizar as mudanças climáticas que poderão trazer prejuízos incalculáveis para a humanidade. A exemplo destas políticas pode-se citar o *Acordo de Paris* na Conferência do Clima, em que foi firmado por diversos países compromissos e meios para alcançar metas de redução das emissões de gases poluentes, de forma a mitigar efeitos como o aquecimento global e desastres ambientais (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018).

Dentre os compromissos estabelecidos pelo Brasil nesse acordo, destaca-se o fomento ao aumento da participação de energias renováveis na matriz energética. O tratado estabelecido foi de aumentar a participação de bioenergia sustentável na sua matriz energética (álcool combustível e biodiesel) de 16% para 18% até 2030, bem como alcançar uma participação estimada de 45% de energias renováveis na composição da matriz energética em 2030, a qual atualmente é aproximadamente 40% (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018). A partir dessas projeções, estimam-se reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37%, em 2025, em relação aos níveis de 2005 e como contribuição indicativa subsequente, em 43%, em 2030.

Para alcançar essas metas, foi criada a iniciativa RenovaBio (Política Nacional de Biocombustíveis), lançada pelo Ministério de Minas e Energia, a qual tem como objetivo promover ações para o aumento da oferta de energias renováveis. Uma das principais políticas da RenovaBio visa impulsionar novas tecnologias e a inovação, de maneira a aumentar a competitividade da bioenergia e acelerar o progresso e inserção de novos biocombustíveis no mercado, principalmente de combustíveis para aviação (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018).

O setor aeronáutico é responsável por 2% das emissões de dióxido de carbono produzidas pelo homem e apresenta uma demanda por combustíveis que tende a se expandir amplamente. Nesse contexto de preocupação ambiental, a indústria de aviação adotou como medidas atingir um “crescimento neutro em carbono” a partir de 2020 e reduzir em 50% as emissões de dióxido de carbono até 2050 (PLATAFORMA MINEIRA DE BIOQUEROSENE, 2014). Os compromissos e metas deste setor incluem promover o desenvolvimento regional, produzir biocombustíveis ambientalmente sustentáveis e, principalmente, reduzir os custos de produção e seu impacto ambiental.

Sendo assim, o bioquerosene de aviação é, provavelmente uma importante opção a médio/curto prazo para a progressão sustentável da indústria de aviação.

Considerando esta significativa demanda pelo desenvolvimento tecnológico de bioquerosene, esta tese traz relevante conteúdo para o setor, apresentando catalisadores eficientes e rotas de conversão que podem contribuir para o desenvolvimento de tecnologias econômica e ambientalmente viáveis, bem como na otimização de processos de produção. Este projeto também apresenta contribuições de grande relevância no que se refere à produção de diesel verde, destacando o uso de matéria-prima de caráter residual (LCC) e de baixo valor agregado, o que é bastante relevante para reduzir os custos dos combustíveis renováveis, e consequentemente garantir viabilidade econômica de produção. Destaca-se ainda que o diesel verde é uma alternativa promissora para o uso de maiores quantidades de biocombustíveis no setor rodoviário, dada a limitação de utilização de biodiesel de 20% (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018), proporcionando assim uma maior diversificação dos biocombustíveis no setor de transportes.

Revisão Bibliográfica

2.1 Biocombustíveis

Os biocombustíveis são definidos como combustíveis líquidos ou gasosos derivados de biomassa, tais como as plantas, algas, além de outras fontes de matéria-orgânica. As fontes de açúcares (cana-de-açúcar, milho e etc), de lipídeos (óleos vegetais, gordura animal e algas) e a biomassa lignocelulósica (madeira, resíduos agrícolas e florestais e etc) são as principais matérias-primas para obtenção desses combustíveis (KANDARAMATH HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; PATTANAIK; MISRA, 2017; SERRANO-RUIZ; DUMESIC, 2011). As vantagens mais relevantes dos biocombustíveis estão associadas ao seu caráter renovável, sua sustentabilidade ambiental e também com a importante contribuição para diversificação da matriz energética. Além disso, estes possuem um ciclo fechado de carbono, em que todo o CO₂ emitido na combustão do biocombustível é reabsorvido pelos vegetais durante a fotossíntese, levando a uma neutralidade de CO₂, o que reduz o efeito global na concentração de carbono da biosfera (MORTENSEN *et al.*, 2011; PATTANAIK; MISRA, 2017). Dependendo de suas características físico-químicas, os biocombustíveis podem substituir total ou parcialmente os combustíveis de origem fóssil.

Destacam-se como biocombustíveis gasosos o biogás (metano) e o bio-hidrogênio, este último ainda em fase de pesquisas para produção eficiente e estocagem do gás (LI, SHUIRONG *et al.*, 2007; PLUGGE, 2017). Os principais biocombustíveis líquidos utilizados mundialmente, no momento atual, são o etanol e o biodiesel e ambos apresentam tecnologias de produção bem desenvolvidas e consolidadas. Além do etanol, outros álcoois de origem renovável, tais como butanol, metanol e propanol vêm ganhando importância no mercado de combustíveis e aditivos. Recentemente uma nova classe de biocombustíveis, os quais apresentam características semelhantes aos derivados de petróleo, têm atraído bastante atenção no setor de transportes, principalmente no aeronáutico. Estes são os biocombustíveis líquidos à base de hidrocarbonetos, denominados de biocombustíveis *drop-in*, sendo estes classificados

como bioquerosene de aviação e diesel verde (GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017; KARATZOS *et al.*, 2017; SERRANO-RUIZ; DUMESIC, 2011; ZHANG; ZHAO, 2015).

2.2 Biocombustíveis tradicionais: etanol e biodiesel

No cenário de biocombustíveis, o etanol e o biodiesel são extensivamente utilizados no setor de transporte. O etanol é um biocombustível alternativo à gasolina, sendo amplamente usado puro (em sua forma hidratada), devido à grande frota de carros *flexfuel* existentes no mundo, bem como em blendas, em sua forma anidra, com a gasolina automotiva comercializada (com o teor de 27%, atualmente no Brasil) (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2018; DEMIRBAS, 2011; NOH; NO, 2017). Em termos de potencial energético, a eficiência de combustão média do etanol é aproximadamente 70% do desempenho da gasolina (DEMIRBAS, 2011; NOH; NO, 2017; VELASCO *et al.*, 2011).

O etanol é um composto orgânico de fórmula molecular C_2H_6O que possui um grupo hidroxila (OH) em sua cadeia carbônica. O etanol pode ser produzido por duas distintas rotas: por via sintética ou pelo processo fermentativo. Na rota sintética, o etanol é obtido a partir de hidrocarbonetos insaturados, como eteno, etino e gases de petróleo e da hulha, contendo etileno. O processo fermentativo é a rota mais importante para obtenção de álcool, principalmente no Brasil. Nesta rota, o etanol pode ser obtido pela fermentação de açúcares ou amidos, como por exemplo, cana-de-açúcar, milho, beterraba, mandioca, batata e outras culturas, sendo definido, neste caso, como etanol de 1º geração. Recentemente novas tecnologias para produção de etanol derivado de biomassa lignocelulósica têm sido desenvolvidas, sendo este combustível denominado de etanol de 2º geração ou etanol celulósico (LORA; VENTURINI, 2012; REZENDE; PASA, 2017; BALAT, 2011; CARDONA; QUINTERO; PAZ, 2010).

O biodiesel é um combustível renovável alternativo ao diesel de origem fóssil, definido pela *American Society for Testing and Materials* (ASTMD 6751) como sendo mono ésteres alquílicos derivados de óleos vegetais e, ou, gordura animal. Os óleos vegetais são constituídos predominantemente por triglicerídeos e possuem alta viscosidade, o que causa alguns problemas se utilizado sem modificações no motor, como combustão incompleta (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). O biodiesel é, comumente, obtido pela transesterificação homogênea alcalina de óleos vegetais ou de gordura animal para substituição parcial do diesel fóssil, atualmente usado em blendas de 10% em motores de ciclo Diesel (motores de ignição por compressão) (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018).

Apesar das características do biodiesel dependerem da matéria-prima e do álcool utilizado, o biodiesel tem propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel de origem fóssil, como a viscosidade, o ponto de fulgor, o calor de combustão, podendo ser utilizado sem necessidade de modificações em motores do tipo diesel para teores máximo de até 20% nas blendas com o diesel fóssil (MEHER et al., 2006). Com relação ao custo do biodiesel, este apresenta um custo pouco competitivo com o diesel de origem fóssil. Neste caso, a matéria-prima representa hoje cerca de 85% do custo do biocombustível (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015), por ser produzido principalmente a partir do óleo de soja e sebo bovino. Porém cabe ressaltar, que a produção de biodiesel no Brasil tem um papel relevante no crescimento da economia agrícola regional, como uma importante ação de distribuição de renda, com ganhos sociais significativos.

Apesar do etanol e o biodiesel exercerem papel fundamental no atual cenário energético mundial, a presença de compostos oxigenados nestes biocombustíveis confere acentuado caráter higroscópico a estes, principalmente no diesel, podendo promover a proliferação de micro-organismos nos tanques de estocagem, conduzindo a oxidação e polimerização dos combustíveis, além de proporcionar baixo desempenho em termos de propriedades a frio (OH et al., 2018). Também devido à presença de água pode ocorrer a hidrólise dos ésteres do biodiesel, com aumento da acidez e da corrosão de partes metálicas dos motores e tanques. Devido às diferentes composições dessas matrizes em comparação aos derivados de petróleo, o uso destes biocombustíveis restringe-se a pequenas proporções em blendas com os combustíveis fósseis ou, se usados sozinhos, demandam adaptações nos motores, como é o caso do carro *flexfuel* (LORA; VENTURINI, 2012). No caso dos veículos fora de estrada (*off roads*), a formação de sólidos pela presença de água e degradação do biodiesel é muito danosa, causando prejuízos como trocas prematuras de filtros e de peças normalmente muito caras, além de paradas como ocorrem em minas, plantações, grandes obras civis, etc. o que pode acarretar prejuízos vultosos devido à quebra de produtividade.

2.3 Biocombustíveis *drop-in*

Uma das maiores demandas na área de combustíveis renováveis está relacionada à produção de biocombustíveis *drop-in*, os quais não possuem compostos oxigenados em suas composições e, portanto, não são higroscópicos e apresentam propriedades análogas aos combustíveis de origem fóssil. Os biocombustíveis *drop-in* são hidrocarbonetos líquidos derivados de biomassa, funcionalmente equivalentes aos de origem petroquímica.

Como mencionado anteriormente, a presença de compostos oxigenados nos biocombustíveis convencionais, tais como o etanol e biodiesel resulta em propriedades diferentes dos combustíveis de petróleo, as quais limitam os teores de blendas nos combustíveis fósseis. Portanto, os biocombustíveis isentos de compostos oxigenados têm como vantagens maiores taxas de blendas (até 50%) e total compatibilidade com os motores e turbinas já existentes, bem como com as infraestruturas de transporte, estocagem e distribuição da indústria do petróleo, o que reduz investimentos e simplifica a inserção na matriz energética. O bioquerosene de aviação e o diesel verde são os principais biocombustíveis *drop-in* alternativos aos combustíveis tradicionais (GUO; SONG; BUHAIN, 2015; KARATZOS *et al.*, 2017; OH *et al.*, 2018; ZHANG; ZHAO, 2015).

2.3.1 Bioquerosene de aviação

Por definição o bioquerosene de aviação (BioQAv) é um combustível sintético de origem renovável que visa à utilização em turbinas aeronáuticas em substituição parcial a seu análogo de origem fóssil, o querosene de aviação (ASTMD 7566). Ambos correspondem a formulações de hidrocarbonetos na faixa de carbono de C9-C16 contendo alcanos lineares e ramificados, cicloalcanos e compostos aromáticos (FARAH, 2012; KARATZOS *et al.*, 2017; ZHANG; ZHAO, 2015). A composição volumétrica típica do querosene de aviação é: 57% de hidrocarbonetos parafínicos (podendo variar de 33 a 60%), 26% de compostos naftênicos (podendo variar de 10 a 45%), 16% de compostos aromáticos (podendo variar de 15 a 25%) e 1% de compostos olefínicos (podendo variar de 0,5 a 5%) (FARAH, 2012). Destaca-se que os bio-hidrocarbonetos aparecem como a única alternativa ao querosene fóssil, devido às rígidas normas estabelecidas para os combustíveis de aviação (ASTM-D7566, 2018).

Em termos de especificação, existem características requeridas importantes para o querosene, tais como alta densidade energética, volatilidade adequada, estabilidade térmica, ausência de água, elevado poder calorífico e baixa temperatura de congelamento. Enfatiza-se que as propriedades de desempenho a frio são substancialmente importantes, em termos de segurança, e seguem rígidas especificações. Por exemplo, a temperatura de congelamento para combustíveis de aviação deve ser igual ou menor que -47 °C (ASTMD 7566, 2018). Para tal, o bioquerosene de aviação deve apresentar uma composição que inclui hidrocarbonetos ramificados e/ou cíclicos, os quais conferem boas propriedades a frio ao combustível, sendo obtidos, geralmente, a partir de reações de isomerização.

A utilização do BioQAv mostra-se como importante ferramenta para se alcançar um desenvolvimento mais sustentável da aviação em âmbito mundial. Atualmente, há uma crescente demanda comercial, visto a definição de metas pelo programa de compensação e redução de emissão de carbono (do inglês *Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation* - CORSIA) criado pela Organização Internacional de Aviação Civil (ICAO, 2017). Para atingir as metas propostas, o setor aeronáutico vem promovendo inúmeras ações para o desenvolvimento de processos de produção e inserção efetiva do bioquerosene de aviação no mercado. O BioQAv tem sido utilizado em vários voos na forma de blendas com o querosene convencional, comumente, com 2%-5% de bioquerosene, sendo realizados voos experimentais utilizando blendas de até 20%-50% de BioQAv (IATA, 2010; BIOTURBOSINA, 2012).

Atualmente, diversas empresas produzem bioquerosene de aviação em escala industrial, destacando as companhias que operam com a rota de hidrocessamento de óleos vegetais, com produção anual de 4,12 bilhões de litros (KARATZOS; MCMILLAN; SADDLER, 2014). Dentre estas companhias estão principalmente as indústrias de refino de petróleo, tais como a *Neste oil* (Europa e Ásia), *Diamond Green Diesel* e *Dynamic Fuels* (USA), *UPM biofuels ENI* (Itália), *Cepsa* (Espanha) *REG Geismar* (USA) e *Preem Petroleum* (Europa) (KARATZOS; MCMILLAN; SADDLER, 2014). Destaca-se também a produção de biocombustível *drop-in* pela rota desenvolvida pela companhia multinacional *Amyris*, que atua no Brasil e nos Estados Unidos e tem uma produção comercial considerável de bioquerosene, diesel verde e lubrificantes. Esta rota bioquímica utiliza leveduras modificadas geneticamente para transformar a matéria-prima constituída de açúcares em hidrocarbonetos, especificamente farneseno. Para o ano de 2012, a empresa estimou uma produção de 50 milhões de litros de farneseno, sendo direcionada a maior parte para a produção de lubrificantes renováveis (JORNAL ESTADÃO, 2011).

No Brasil, o bioquerosene é também tecnicamente uma realidade, existindo uma planta certificada para produção de BioQAv via processo bioquímico no estado de São Paulo, que exporta para a Europa (CANAL DA BIOENERGIA, 2017). Além disso, outras plantas industriais para operação via hidrocessamento de óleos vegetais e/ou por rota fermentativa de açúcares serão implementadas nos próximos anos. Os avanços para estruturação e criação da cadeia produtiva de BioQAV no Brasil mostram-se bastantes promissores, entretanto, ainda não há viabilidade econômica devido aos custos, tanto relacionado à matéria-prima quanto ao processo (SOUZA et al., 2018).

O maior desafio relacionado à substituição dos combustíveis fósseis consiste na obtenção de um biocombustível com preço competitivo, uma vez que não há interesse em ter aumento de custos pelas empresas de transportes. Para isso, se faz necessário o uso de matérias primas baratas, sustentáveis, de grande disponibilidade, além de processos de baixo custo. Além do desafio associado ao uso de matérias-primas de baixo custo, rotas de conversão eficiente e baratas (com baixa dependência de hidrogênio e/ou nitrogênio), bem como o uso de catalisadores de menor custo são importantes para viabilizar estas novas tecnologias. Igualmente importante é a produção de BioQAV com propriedades físico-químicas e composição que atendam aos mesmos requisitos que o querosene de origem fóssil.

O atual mercado Internacional do bioquerosene é regulamentado pela Norma D7566 da *American Society for Testing and Materials International* (ASTM D7566), a qual contém as especificações padrões para cinco rotas aprovadas e certificadas: FT-SPK (querosene parafínico sintético obtido pelo processo de Fisher-Tropsch), FT-SPK/A (querosene parafínico sintético *plus* aromáticos obtido pelo processo de Fisher-Tropsch misturado com compostos aromáticos sintetizados a partir da alquilação de aromáticos leves não derivados de petróleo com olefinas derivadas do processo Fisher-Tropsch), SIP (querosene isoparafínico sintético derivado da produção de farneseno a partir de açúcares fermentáveis), ATJ (querosene parafínico sintético derivado de etanol ou isobutanol processado a partir de desidratação, oligomerização, hidrogenação e fracionamento) e HEFA-SPK (querosene parafínico sintético obtido a partir do hidroprocessamento de ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos) (ASTM D7566, 2018; LIU; YAN; CHEN, 2013; WANG; TAO, 2016). No Brasil a resolução da ANP número 63 versa sobre o tema, mas está em fase de modificação, devendo ser substituída por outra que contemplará o fóssil e os alternativos.

2.3.2 Diesel verde

O diesel verde surge como uma alternativa viável para o uso de maiores proporções de biocombustível no diesel fóssil, dada a equidade química existente entre eles. O óleo diesel é constituído, basicamente, por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, este último em baixos teores. Tanto o diesel verde quanto o diesel de petróleo são constituídos por hidrocarbonetos na faixa de carbono de C14 a C21 (AMEEN *et al.*, 2017; KARATZOS *et al.*, 2017; YILMAZ; ATMANLI, 2017; ZHANG; ZHAO, 2015). Estes combustíveis podem ser utilizados em máquinas de combustão interna do ciclo diesel, em máquinas agrícolas, ferroviárias e marítimas e ainda na

geração de energia elétrica (geradores). Cabe ressaltar que a companhia Boeing, maior produtora mundial de aviões, considera ser viável o uso do diesel verde em aviões para substituição de 1% do querosene fóssil, o que foi o primeiro passo para a inserção dos biocombustíveis no setor aeronáutico, com ganhos ambientais importantes (REZENDE; PASA, 2017).

Pelo fato do diesel renovável ser quimicamente similar ao diesel de origem fóssil, este apresenta propriedades muito próximas ou até melhores que a do diesel fóssil. A composição química do diesel verde está diretamente relacionada com o processo de produção empregado. Sendo produzido a partir de óleos vegetais, os quais contêm basicamente alcanos alifáticos de cadeia longa, propriedades como o número de cetano e propriedades de fluxo a frio deste combustível são melhores do que as do diesel de petróleo, melhorando assim a qualidade de ignição e consequentemente a queima do combustível. Neste contexto o diesel verde também tem aplicações como diesel *premium*, um combustível de alta performance.

A seguir são apresentados os processos de produção que se aplicam para a produção do diesel verde e para o bioquerosene de aviação.

2.4 Tecnologias de produção de biocombustíveis drop-in

Diversas tecnologias de conversão de biomassa em biocombustíveis *drop-in* vêm sendo amplamente investigadas e tipicamente estas incluem a combinação de diferentes processos. Tanto a biomassa lignocelulósica quanto as fontes de açúcares e de lipídeos (óleos vegetais e gordura animal) são matérias-primas promissoras para produção dos biocombustíveis *drop-in*, sendo vastamente estudadas (GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017; KANDARAMATH HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; SERRANO-RUIZ; DUMESIC, 2011). Na Figura 2.1 (pág. 15) estão apresentadas as possíveis rotas de obtenção de biocombustíveis *drop-in* utilizando diferentes matérias-primas.

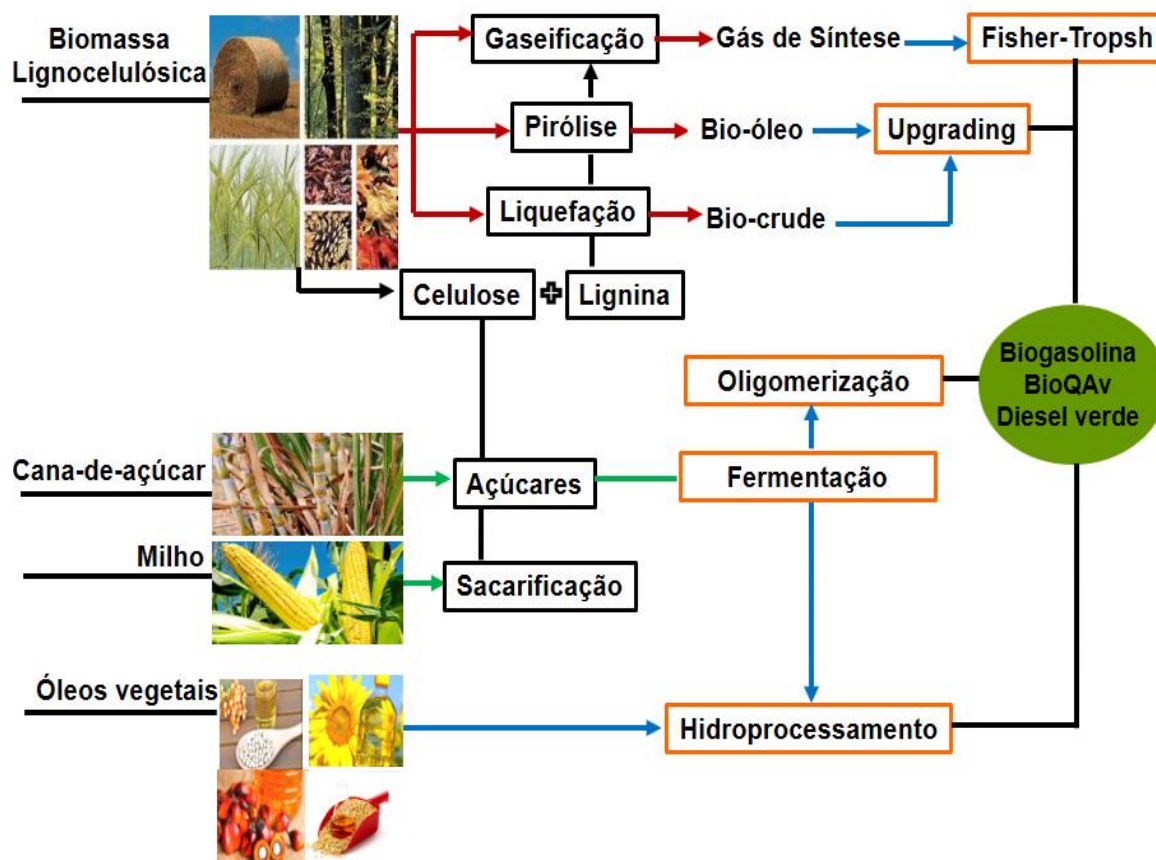


Figura 2.1. Rotas de obtenção de biocombustíveis drop-in utilizando diferentes matérias-primas. -- processo térmico, -- rota bioquímica e -- processamento catalítico.

2.4.1 Processos de conversão de biomassa lignocelulósica

Os processos de conversão de materiais lignocelulósicos a hidrocarbonetos líquidos envolvem quatro principais rotas: gaseificação, pirólise, liquefação e fracionamento da celulose por hidrólise, seguida de processos fermentativo ou catalítico (Fig. 2.1) (GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017; KANDARAMATH HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; SERRANO-RUIZ; DUMESIC, 2011).

Na primeira rota, a biomassa sólida é convertida em uma mistura de gás de síntese (CO e H_2), sob altas temperaturas em atmosfera oxidante, O_2 ou ar. O gás de síntese serve como precursor dos hidrocarbonetos obtidos pelas reações de Fischer-Tropsch (F-T). Estas reações, propriamente ditas, são reações entre hidrogênio e monóxido de carbono, as quais são promovidas com auxílio de catalisadores metálicos, tais como cobalto, ferro, rutênio, usualmente suportados em sílica, alumina, zeólitas, dentre outros. Os produtos da síntese de Fischer-Tropsch são misturas de *n*-parafinas, α -olefinas, álcoois e aldeídos que podem ser utilizados como matéria prima para indústria

química, ou após uma etapa de refino, é possível obter combustíveis como gasolina, querosene e diesel (LUQUE *et al.*, 2012; SERRANO-RUIZ; DUMESIC, 2011; TRAA, 2010).

Outra rota termoquímica é a pirólise, que consiste na degradação térmica de materiais lignocelulósicos, na ausência de oxigênio. A partir da pirólise direta desta matéria-prima obtêm-se, além de produtos sólidos e gases, produtos líquidos, chamados de bio-óleo, cuja composição corresponde a uma mistura complexa em que predominam compostos aromáticos e oxigenados, estes últimos indesejáveis em combustíveis *drop-in* (WANG *et al.*, 2012). Muitas pesquisas têm sido realizadas visando melhorar as características destes bio-óleos por meio da pirólise catalítica, sendo empregados diversos tipos de catalisadores (metais nobres, zeólitas, óxidos, aluminas e etc.) que influenciam diretamente na composição dos produtos e conduzem à formação de hidrocarbonetos saturados durante a pirólise (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015). Outras abordagens para conversão da biomassa lignocelulósica a partir da pirólise consistem em processos integrados a etapas subsequentes de conversão do bio-óleo em hidrocarbonetos. Como por exemplo, inúmeros trabalhos na literatura visam estudar a conversão subsequentemente do bio-óleo, obtido via pirólise direta ou fracionada, em hidrocarbonetos por processos de desoxigenação e/ou *upgrading*, utilizando diferentes processos catalíticos (FRENCH; CZERNIK, 2010; PHUNG *et al.*, 2015; SERRANO-RUIZ; DUMESIC, 2011; PHAM; SHI; RESASCO, 2014; RESASCO; CROSSLEY, 2015). Vários catalisadores baseados em Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Rh e Ru dispersos em diferentes suportes (Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , CeZrO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , C, ZSM5, HY) têm sido investigados na reação de desoxigenação de moléculas modelo do bio-óleo, tais como fenol, cresol e guaiacol (HE *et al.*, 2014; MORTENSEN *et al.*, 2013; GUVENATAM *et al.*, 2013; DE SOUZA *et al.*, 2014, DE SOUZA *et al.*, 2015). A natureza do metal exerce grande influência na capacidade de desoxigenação do catalisador. Um estudo sistemático sobre o efeito do metal na desoxigenação do fenol mostrou uma relação direta entre a atividade de desoxigenação com a oxofilicidade (afinidade com átomo de oxigênio) do metal ($\text{Ru} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$) (TELES *et al.*, 2016).

Na rota de liquefação, também conhecida como despolimerização, a biomassa é convertida em produtos líquidos utilizando água ou solventes orgânicos em condições de temperaturas moderadas e altas pressões (AKHTAR; AMIN, 2011). Nesta rota também é necessária uma etapa concomitante ou posterior de *upgrading* para converter os derivados oxigenados em hidrocarbonetos.

A última rota envolve etapas de pré-tratamento via hidrólise para produzir uma solução aquosa de açúcares C5 e C6 derivada de biomassa lignocelulósica. Neste caso, a lignina residual do processo pode ser submetida aos processos de gaseificação, pirólise ou liquefação. O processamento da fase aquosa de açúcares inclui uma série de reações com diferentes catalisadores para converter seletivamente os açúcares em combustíveis líquidos à base de hidrocarbonetos, com pesos moleculares e estruturas apropriadas para aplicações como gasolina, querosene e diesel (CHHEDA; DUMESIC, 2007; DENG; ZHANG; WANG, 2014; KUNKES *et al.*, 2008).

2.4.2 Rota bioquímica

As tecnologias de conversão de matérias-primas baseadas em açúcares (milho, cana-de-açúcar e etc) apresentam duas diferentes abordagens. A primeira refere-se a rotas bioquímicas nas quais se utilizam microrganismos modificados, capazes de processar açúcares e produzir hidrocarbonetos como produtos majoritários de seu metabolismo (CHOI; LEE, 2013; SCHIRMER *et al.*, 2010; WANG; TAO, 2016). Cabe destacar que esta rota faz parte dos processos usados para produção de biocombustíveis *drop-in* em escala industrial, sendo desenvolvida pela empresa *Amyris* e conhecida como tecnologia “*Direct Sugar to Hydrocarbon*”, em inglês. Neste processo, linhagens geneticamente modificadas da levedura *Saccharomyces cerevisiae* são utilizadas no metabolismo de açúcares. O produto formado é o β -farneseno, um hidrocarboneto com 15 carbonos, quatro ligações duplas e três ramificações, precursor de produtos como o BioQAV e diesel verde. Nesse caso, esses biocombustíveis são à base de farnesano, produto de hidrogenação do β -farneseno (WANG; TAO, 2016; SERRANO-RUIZ; DUMESIC, 2011; ASTM D-7566).

A segunda abordagem consiste na combinação da rota bioquímica para fermentação dos açúcares resultando na produção de álcool e rotas catalíticas para conversão do álcool a hidrocarbonetos por reações de desidratação e oligomerização. Os açúcares derivados de biomassa lignocelulósica também podem ser fermentados para produzir álcool e subsequentemente ser convertido em hidrocarbonetos (JANG *et al.*, 2010; WANG; TAO, 2016; WRIGHT; HARVEY; QUINTANA, 2008).

2.4.3 Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos

O processo comercial de maior produção de biocombustíveis *drop-in* atualmente é centralizado na plataforma de matérias-primas lipídicas, sendo mais utilizado porque estas matérias-primas contêm alta razão hidrogênio/carbono (1.8) e baixo conteúdo de

compostos oxigenados, portanto, são mais facilmente convertidas em hidrocarbonetos. Esta tecnologia consiste no hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA), utilizando óleos e gorduras, de origem animal ou vegetal. Os óleos vegetais são compostos, majoritariamente, por triacilglicerídeos (triglicerídeos), e em menores teores, por di- e monoacilglicerídeos, ácidos graxos livres, entre outros componentes, que geralmente são removidos nas etapas de processamento dos óleos (RUDNICK, 2013; AXELSSON et al., 2012; VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017; WANG; TAO, 2016).

O processo HEFA se assemelha ao hidroprocessamento empregado nas refinarias de petróleo, podendo ser realizado em estrutura específica, construída para esse propósito, ou ainda, ser realizado nas unidades já existentes em refinarias. Na indústria de petróleo, o hidroprocessamento é um conjunto de processos recorrentes realizados durante ou após o refino do petróleo. O hidrotratamento, por exemplo, consiste na remoção de heteroátomos como oxigênio, enxofre e nitrogênio das frações do petróleo, a partir de reações que ocorrem sob pressão de hidrogênio, temperatura elevada e na presença de um catalisador (CHOUDHARY; PHILLIPS, 2011; HUBER; O'CONNOR; CORMA, 2007).

No contexto de produção de biocombustíveis *drop-in*, o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos envolve principalmente reações de desoxigenação dos triglicerídeos, nas condições de temperatura que variam entre 250 a 450 °C e pressão de hidrogênio entre 10-300 bar, dependendo do tipo e configuração do reator e do catalisador usado. Outros tipos de reações catalíticas, além da desoxigenação, também são comumente realizados no HEFA. Os processos que visam reações de craqueamento, isomerização, hidrogenação, desidrogenação, alquilação, oligomerização dentre outras são, em geral, denominados como processos de *upgrading*, em português “reações de melhoramento” (GOSSELINK et al., 2013; KIM et al., 2014; VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017; XIU; SHAHBAZI, 2012).

Tanto para a obtenção de diesel verde quanto para de BioQAv, o processo de desoxigenação é requerido, uma vez que a presença de oxigênio restringe o uso do combustível como substituto *drop-in*. Como os lipídeos, em geral, apresentam majoritariamente cadeias alifáticas contendo de 16 a 20 átomos de carbono, o processo de desoxigenação leva à formação de hidrocarbonetos de cadeias longas que podem ser formulados com diesel verde, sem a necessidade de reações de *upgrading*. Considera-se que o diesel verde seja um intermediário do bioquerosene, pois tem normalmente cadeias maiores e mais lineares que ao serem processadas geram

cadeias de hidrocarbonetos menores e mais ramificados, com baixa temperatura de congelamento e alto poder calorífico, como demandado pelas aeronaves.

No caso do BioQAv, tendo em vista a necessidade de redução das cadeias carbônicas para chegar à faixa de destilação de seu análogo fóssil e a adequação as rígidas características de desempenho, em geral faz-se necessária uma etapa adicional ou simultânea de *upgrading*, envolvendo reações de craqueamento e isomerização (KANDARAMATH HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; SOUSA et al., 2018). Enfatiza-se que a etapa de isomerização é de fundamental importância para obtenção de bioquerosene com propriedades a frio adequadas para seu uso. A atual especificação do combustível de aviação, é que este deve apresentar ponto de congelamento máximo de -47 °C (ASTM D7566, 2018), tendo em vista as elevadas altitudes e baixas temperaturas a que é submetido. A isomerização de hidrocarbonetos é uma reação já bem conhecida na indústria de petróleo. Neste processo, hidrocarbonetos lineares são convertidos em espécies ramificadas e/ou cíclicas de mesma fórmula molecular na presença de um catalisador. Tanto os produtos ramificados quanto os cíclicos apresentam menor temperatura de congelamento que o análogo linear, contribuindo para a especificação do BioQAv (ONO, 2003; REAUME; ELLIS, 2012; SILVA, 2016).

Com relação as limitações dos processos de conversão de óleos vegetais em bio-hidrocarbonetos, a matéria-prima representa parcela considerável no custo, sendo responsável por grande parte do preço final, em torno de 60-80% (WANG; TAO, 2016). Por isso a busca por matérias-primas de baixo custo e grande disponibilidade regional é relevante para garantir a viabilidade econômica do processo. Destacam-se como matérias-primas promissoras para este fim os óleos não comestíveis que apresentam elevada produtividade, tais como a macaúba, a camelina, o pinhão manso, o catolé e o licuri (VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 201; SILVA, 2016; WANG; TAO, 2016). Estas culturas encontram-se em suas diferentes fases de análise, domesticação, introdução, produção ou maturidade, e têm potencial para suprir a produção de bioquerosene de aviação. Os óleos e gorduras residuais e a soja também são fontes importantes para produção de biocombustíveis *drop-in*. Cabe ressaltar que a soja possui uma cadeia industrial bem consolidada e estabelecida, cujo principal produto é o farelo (COLOMBO et al., 2017). Dessa forma, mesmo apresentando finalidades alimentícias, o óleo de soja é uma importante matéria-prima para o desenvolvimento de novas tecnologias que atendam o mercado bioenergético, a curto prazo. Atualmente, aproximadamente 80% dos óleos produzidos no Brasil são provenientes da cultura da soja, o restante é referente às oleaginosas como palma, algodão, girassol, amendoim, babaçu, macaúba

entre outras (COLOMBO *et al.*, 2017). Entretanto, acredita-se que o óleo de soja não será suficiente para suprir toda a demanda do setor aeronáutico, apesar de ser atualmente a opção mais adequada, por possuir uma cadeia produtiva bem estabelecida e relevante no Brasil.

Neste trabalho utilizou-se o óleo de soja como matéria-prima em diferentes processos de desoxigenação, considerando este como um óleo vegetal padrão de forma que os resultados obtidos possam ser aplicados para demais óleos, que contenham características similares. Como matéria-prima de caráter residual e de baixo valor agregado utilizou-se o líquido da casca da castanha de caju (LCC), o qual é um subproduto da indústria de processamento da castanha de caju e uma fonte promissora para produção de biocombustíveis pelo caráter renovável, por não ser utilizado para fins alimentícios, além de baixo custo. O LCC é uma inovação em nosso trabalho, não sendo estudado para a produção de combustível aeronáutico.

2.5 Catalisadores utilizados para desoxigenação e *upgrading*

Uma ampla gama de catalisadores, tais como metais sulfonados, metais nobres, materiais bimetálicos, óxidos e catalisadores ácidos vêm sendo vastamente estudados, tanto no hidrocessamento de lipídeos quanto no *upgrading* de bio-óleo. Os catalisadores à base de metais são usualmente os mais eficientes para reações de desoxigenação e os catalisadores ácidos atuam principalmente nas reações de craqueamento, isomerização, ciclização e aromatização (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; KIM *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2018; POPOV; KUMAR, 2013). Geralmente, catalisadores bifuncionais ou multifuncionais são elaborados para combinar o efeito catalítico dos metais com a atuação de suportes ácidos, como zeólitas, óxidos de transição, dentre outros (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; PATTANAIK; MISRA, 2017). Na Figura 2.2 (pág. 21) estão exemplificados diversos tipos de materiais que são utilizados como suportes e os principais metais ativos para as reações de desoxigenação.

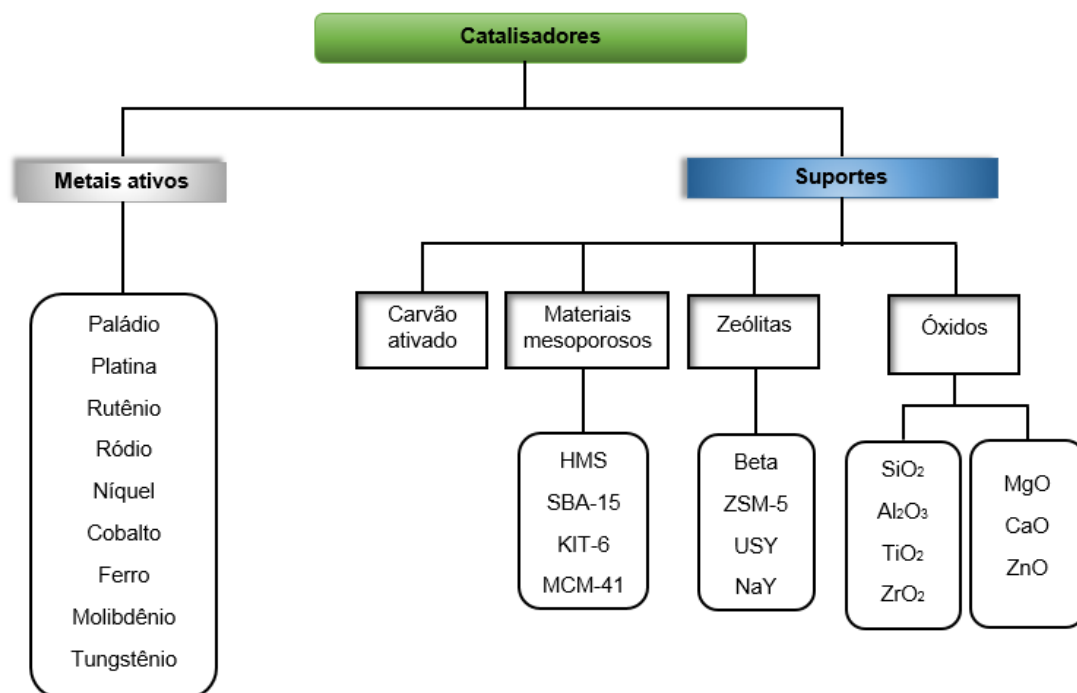


Figura 2.2. Catalisadores para reações de desoxigenação, destacando os materiais que são mais utilizados como suportes e os principais metais ativos para essas reações (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015).

Os catalisadores mais frequentemente usados nos processos de desoxigenação, em escala industrial, são os sulfetos de metais de Mo ou W, dopados com os metais de transição Ni ou Co, depositados sobre suportes de óxidos ou óxidos mistos, tais como sílica (SiO₂), óxido de titânio (TiO₂) e alumina (Al₂O₃) (KUBIČKA *et al.*, 2014; SRIFA *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2018). Estes são catalisadores bastantes empregados no hidrotratamento das frações de petróleo e se aplicam com grande eficiência nos processos de desoxigenação, tanto de triglicerídeos quanto de derivados de bio-óleos, resultando em conversões, em geral, acima de 90% nas condições de temperatura de 350°C-450°C, pressão de H₂ entre 50-150 bar, e tempo a depender do tipo de reator utilizado (SRIFA *et al.*, 2015). Na Figura 2.3 (pág. 22) está ilustrado o mecanismo clássico de desoxigenação, neste caso de um derivado de bio-óleo, usando este tipo de catalisador.

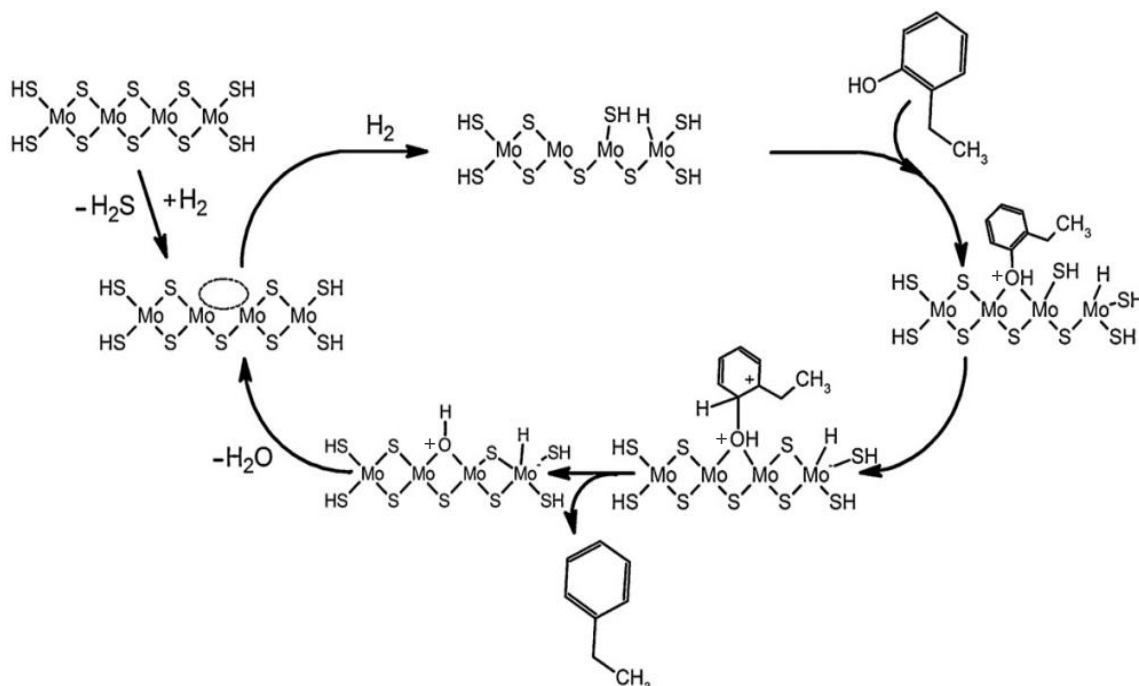


Figura 2.3. Mecanismo proposto para desoxigenação do 2-etilfenol usando um catalisador de CoMo/S₂, em que o círculo indica o sítio de vacância ativo (MORTENSEN et al., 2011; ROMERO; RICHARD; BRUNET, 2010).

Apesar da elevada atividade catalítica na desoxigenação de derivados de biomassa, a utilização desses catalisadores pode ocasionar a contaminação dos produtos com enxofre, devido à lixiviação do catalisador, o que é indesejável ambientalmente, uma vez que presença de enxofre em combustíveis resulta na emissão de óxidos de enxofre. A lixiviação de enxofre também leva à desativação do catalisador, o que diminui a eficiência do mesmo e demanda a adição de agentes no processo, tais como dissulfeto de carbono (CS₂) ou dissulfeto de dimetila (DMSM) para evitar a desativação (SRIFA et al., 2015).

Alternativamente, catalisadores à base de metais e catalisadores que não contém enxofre têm mostrado grande potencial e vêm sendo extensivamente estudados para desoxigenação de triglicerídeos e de bio-óleo. Os catalisadores à base de metais nobres (Pd, Pt, Ru e Rh), bem como à base de Ni e Co, suportados em diferentes materiais, tais como carvão ativado, sílicas mesoporosas, óxidos e zeólitas são os mais promissores para aplicações nos processos HEFA e de pirólise (SRIFA et al., 2015; ARUN; SHARMA; DALAI, 2015). Apesar do custo relacionado à utilização de metais nobres, os catalisadores à base de Pd, por exemplo, são altamente eficientes, mesmo em pequenas quantidades, em condições brandas de reação (tanto em baixas pressões de H₂, quanto usando-se N₂ ou He ao invés de H₂) (GOSELINK et al., 2013; SNARE et

al., 2006; PATTANAIK; MISRA, 2017). Dependendo das condições de reação e do suporte do catalisador, os metais Co e Ni apresentam performance catalítica similar ou melhor que a dos metais nobres (SRIFA *et al.*, 2015), porém estes demandam altas temperaturas de redução antes do processo de desoxigenação.

As reações de desoxigenação de triglicerídeos empregando estes diversos tipos de catalisadores à base de metais, geralmente envolvem um mecanismo bifuncional, sendo essencial um sítio metálico, o qual está envolvido na ativação de H_2 e na doação de hidrogênio para os oxicompostos. Por sua vez, a prévia ativação do oxicomposto pode ser alcançada a partir de um metal de transição na forma de óxido de valência (sítios de vacância de oxigênio) ou a partir de um cátion exposto, usualmente associado ao suporte do catalisador, ou ainda no sítio metálico (HE; WANG, 2012; MORTENSEN *et al.*, 2011). Este mecanismo é apresentado na Figura 2.4, em que ocorre a desoxigenação de um ácido graxo (produto intermediário obtido durante a decomposição térmica dos triglicerídeos via reação de β -eliminação) (GOSSELINK *et al.*, 2013).

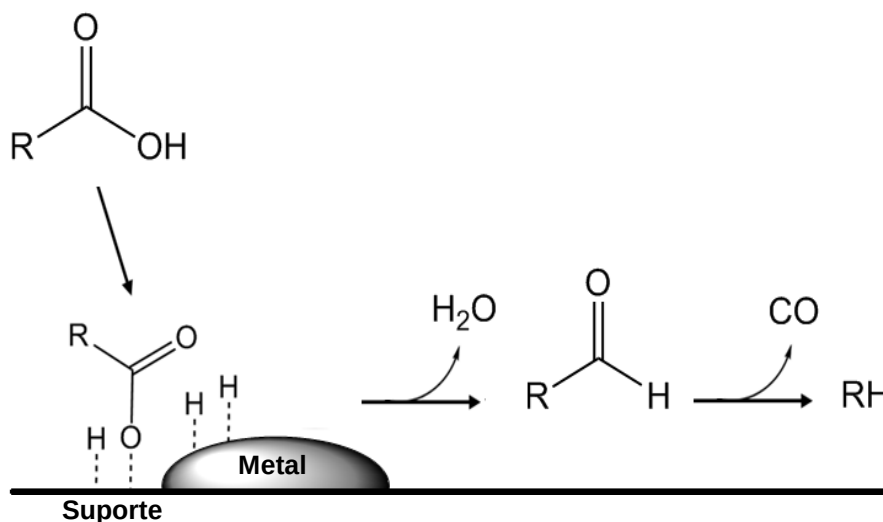


Figura 2.4. Mecanismo de desoxigenação de um ácido graxo via descarbonilação usando catalisadores de metais de transição ou metais nobres, enfatizando os processos de adsorção (MORTENSEN *et al.*, 2011; ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; XIAO *et al.*, 2018).

Os principais mecanismos de desoxigenação catalítica de ácidos graxos incluem as reações de descarboxilação (liberação de CO_2), descarbonilação (liberação de CO) e hidrodessoxigenação (liberação de H_2O). Na Figura 2.5 (pág. 24) são ilustradas as possíveis reações de desoxigenação. A descarboxilação consiste na remoção de oxigênio na forma de CO_2 e formação de hidrocarbonetos saturados com um átomo de

carbono a menos que o ácido graxo que lhe deu origem. A descarboxilação catalítica refere-se à remoção de oxigênio na forma de CO e formação de hidrocarbonetos saturados com um átomo de carbono a menos que o ácido graxo precursor. Na descarboxilação térmica ocorre a remoção de oxigênio na forma de CO e formação de hidrocarbonetos, neste caso insaturados, com um átomo de carbono a menos que o ácido graxo de origem. A hidrodessoxigenação consiste na remoção de oxigênio na forma de duas moléculas de H₂O, levando à formação de hidrocarbonetos saturados com o mesmo número de átomos de carbono que o ácido graxo que lhe deu origem (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015).

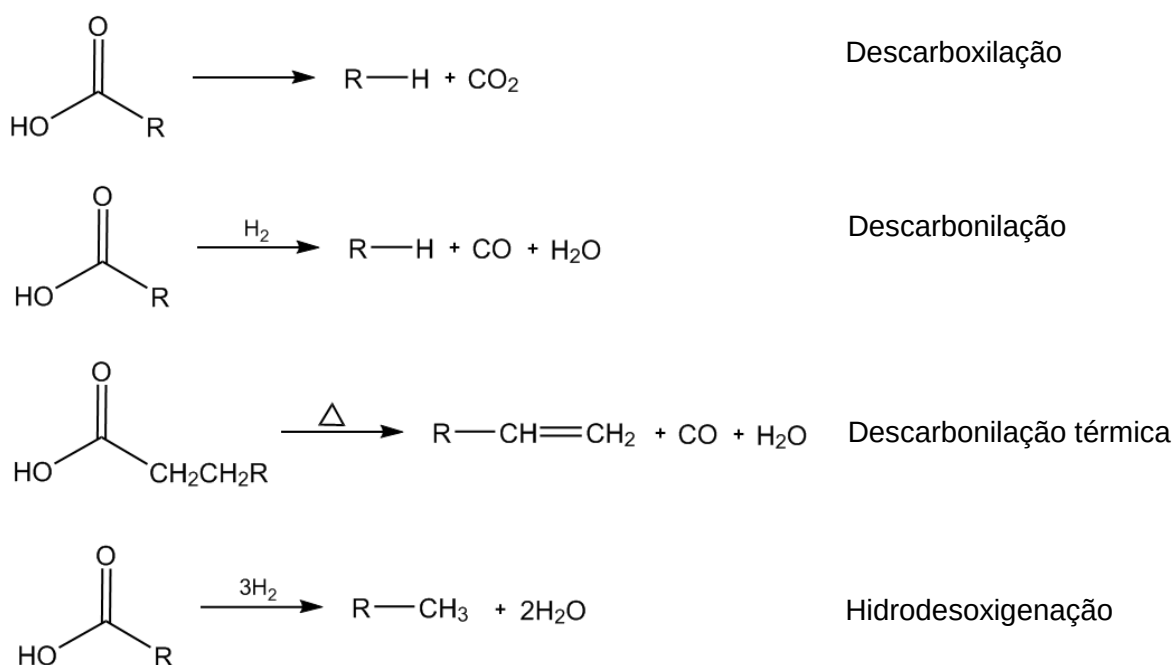


Figura 2.56. Equações das três diferentes rotas de desoxigenação catalítica de triglicerídeos (descarboxilação, descarbonilação e hidrodessoxigenação) e da descarbonilação térmica.

Geralmente os mecanismos envolvidos no processo de desoxigenação dependem das condições do processo e, principalmente, do tipo de metal e suporte utilizados. Por exemplo, catalisadores à base de Pd e Pt, usualmente, promovem a desoxigenação de óleos vegetais e gorduras pelos mecanismos de descarboxilação e descarbonilação. Diferentemente, o mecanismo de hidrodessoxigenação é favorecido a partir de catalisadores contendo Co (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; HE; WANG, 2012; KAY LUP *et al.*, 2017; MORTENSEN *et al.*, 2011).

A atividade catalítica e performance dos catalisadores são fatores cruciais nos processos de desoxigenação e influenciam diretamente na composição e propriedades dos produtos. Nesse contexto, tanto o metal quanto o material escolhido como suporte influenciam significativamente na seletividade, conversão, dentre outros aspectos da reação. Dentre os diversos tipos de suportes, os carvões ativados são os suportes mais convencionais na elaboração de catalisadores metálicos, apresentando características interessantes como elevada área superficial, geralmente entre 600-1000 m² g⁻¹ (FIGUEIREDO; PEREIRA, 2010; JUNTGEN, 1986; LÁZARO *et al.*, 2015).

As sílicas mesoporosas são bastante atrativas em reações que requerem materiais de elevada área superficial e mesoporosos, como suportes. Estes materiais têm ganhado grande importância por apresentar acidez moderada, bem como tamanho de mesoporos adequado para reações envolvendo moléculas de maior peso molecular. A exemplo destes materiais podem-se citar as sílicas mesoporosas denominadas MCM-41 e o SBA-15 (DA'NA, 2017; ASEFA;TAO, 2012).

Os óxidos também são materiais clássicos, muito usados como suporte de catalisadores. A sílica (SiO₂) é um material considerado inerte, tendo baixa aplicabilidade para processos de desoxigenação. Suportes de alumina (Al₂O₃) são os mais empregados devido ao baixo preço e área superficial relativamente alta (~200 m² g⁻¹ para γ- Al₂O₃). Além disso, a alumina apresenta moderado caráter ácido. Óxidos de metais de transição, tais como ZrO₂, TiO₂ e Nb₂O₅, dentre outros, têm mostrado propriedades interessantes como suportes e, em geral possuem características ácidas e propriedades de oxirredução que auxiliam na desoxigenação (CORDEIRO, 2016; HUA *et al.*, 2012; PAN *et al.*, 2017; TAUSTER; FUNG; GARTEN, 1978).

Nos processos de *upgrading* destaca-se outra classe de catalisadores, os catalisadores ácidos, contendo sítios de Lewis e/ou sítios de Brønsted. Para as reações de craqueamento, isomerização e alquilação, catalisadores de caráter ácido são geralmente empregados, com destaque às zeólitas (aluminossilicatos cristalinos), alumina clorada, óxidos de metais de transição, óxidos metálicos sulfatados, dentre outros. Usualmente estes materiais são empregados na forma de catalisadores bifuncionais, os quais caracterizam-se pela presença de uma função hidrogenante e uma ácida. A função ácida é responsável pelo craqueamento propriamente dito e está associada a um suporte. A função hidrogenante está associada a metais nobres, metais de transição e sulfetos de metais de transição, como níquel, molibdênio ou tungstênio (ANAND; SINHA, 2012; ARDIYANTI *et al.*, 2012; ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; BYKOVA *et al.*, 2012), sendo responsáveis pela conversão de olefinas a parafinas e de

compostos aromáticos a cicloalcanos. A combinação destes metais com suportes ácidos, em geral, resulta em uma maior atividade catalítica e seletividade, visto que são capazes de regular a acidez e outras características do suporte (BOTAS *et al.*, 2012; LI, CHANGZHU *et al.*, 2018; PRIMO; GARCIA, 2014).

O presente trabalho destaca dentre os óxidos de caráter ácido, o fosfato de nióbio, derivado dos óxidos de nióbio e o uso das zeólitas. O fosfato de nióbio é um catalisador de caráter ácido que apresenta propriedades similares às relatadas para as zeólitas (XIA *et al.* 2016). Estes materiais apresentam sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, os quais são responsáveis pelas cisões das ligações entre os átomos de carbono, via formação de carbocátions, nas reações de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos. As reações de isomerização, as quais levam à formação de compostos ramificados e cíclicos, também envolvem a formação de carbocátions nos sítios ácidos desses catalisadores (VANDICHEL *et al.*, 2010; GONÇALVES, 2012; PRIMO; GARCIA, 2014).

A formação de olefinas durante as reações de craqueamento e isomerização, comumente, leva à obtenção de produtos secundários provenientes de reações tais como dimerização, oligomerização e desidrogenação, resultando em compostos aromáticos, por exemplo. Além destas, reações de polimerização de compostos insaturados podem ocorrer e levar à formação de coque no catalisador (VANDICHEL *et al.*, 2010; GONÇALVES, 2012; PRIMO; GARCIA, 2014). Ressalta-se que a deposição de coque sobre o catalisador promove sua desativação (VANDICHEL *et al.*, 2010). Dessa forma, uma estratégia para minimizar este efeito baseia-se na combinação de catalisadores ácidos, com metais que tenham o papel de promover a hidrogenação destas espécies reativas.

2.6 Estado da arte

Diversos artigos científicos têm sido publicados na área de conversão de biomassa em biocombustíveis renováveis, usando tanto óleos vegetais, gordura animal quanto bio-óleo, bem como compostos modelos destas matérias-primas. A seguir serão apresentados alguns trabalhos da literatura, destacando os pontos mais relevantes dos estudos. O estado da arte referente aos materiais utilizados nesta tese será destacado em detalhes no capítulo correspondente ao mesmo.

Os sulfetos de molibdênio dopados com níquel ou cobalto, suportados em alumina ($\text{NiMo/S}_2\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoMo/S}_2\text{Y-Al}_2\text{O}_3$) são catalisadores clássicos para desoxigenação. Em geral, estes catalisadores promovem elevadas conversões. Recentemente Itthibenchapong *et al.* (2017) relataram a desoxigenação do óleo de palmiste usando o

catalisador NiMo/S γ -Al $_2$ O $_3$. Os principais produtos obtidos foram hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação, sob as condições de 330 °C, 30-50 bar de H $_2$, razão H $_2$ /óleo de 1000 Nm ^{3} /m ^{3} em um reator de fluxo contínuo, empregando velocidade espacial (LHSV) de 1-5 h $^{-1}$. A melhor reação apresentou um rendimento em produtos líquidos de 92%, com seletividade de 58% para hidrocarbonetos C10-C12 (ITTHIBENCHAPONG *et al.*, 2017).

Zhang e colaboradores (2014) compararam as diferentes propriedades dos catalisadores NiMoS e CoMoS, bem como suas distintas performances no hidrotratamento do óleo de canola em termos de atividade e seletividade. As reações foram conduzidas em reator de batelada por 8 h, a 375 °C, 90 bar de H $_2$, com uma razão catalisador/óleo de 1:200. O catalisador de NiMoS apresentou maior atividade catalítica de desoxigenação do que o catalisador CoMoS, porém após 4 h de reação ambos apresentam mesmo grau de conversão (100%). Nestas condições de reação, o catalisador NiMoS exibiu maior seletividade para C18 (produto de hidrodessoxigenação) enquanto o catalisador CoMoS favoreceu em maior extensão o mecanismo de descarbonilação (ZHANG; LIN, 2014).

Toba *et al.* (2011) avaliaram a performance dos catalisadores NiMo/S γ -Al $_2$ O $_3$, CoMo/S γ -Al $_2$ O $_3$ e NiW/S γ -Al $_2$ O $_3$ na desoxigenação de óleo residual (de fritura) em um reator de fluxo de contínuo com razão H $_2$ /óleo de 666 Nm ^{3} /m ^{3} , velocidade WHSV (velocidade espacial em termos de peso por unidade de hora) de 2,8 h $^{-1}$, a 350 °C, usando 50 bar de H $_2$. Obtiveram-se conversões próximas de 100% para todos os catalisadores, com rendimento em hidrocarbonetos de aproximadamente 99%. Nestas condições, os catalisadores à base de Ni levaram à formação, predominantemente, de alcanos lineares (95%) e o catalisador CoMoS/ γ -Al $_2$ O $_3$ apresentou boa seletividade para isoalcanos (12%) (TOBA *et al.*, 2011).

Wang *et al.* (2018) estudaram a conversão do éster metílico do ácido oleico em diesel verde, usando diferentes catalisadores à base de molibdênio e/ou níquel. Os catalisadores usados foram carboneto de molibdênio suportado em carvão ativado (Mo $_2$ C/AC), óxido de molibdênio suportado em carvão ativado (MoO/AC), óxido de molibdênio suportado em alumina (MoO/ γ -Al $_2$ O $_3$), molibdênio sulfetado suportado em alumina (MoS $_2$ / γ -Al $_2$ O $_3$) e níquel suportado em alumina (Ni/ γ -Al $_2$ O $_3$). As reações foram conduzidas em reator de batelada por 3 h, a 370 °C, 20 bar de H $_2$, com uma razão catalisador/óleo de 1:10. Obteve-se maior grau de desoxigenação do éster a partir dos catalisadores à base de molibdênio, seguindo a ordem Mo $_2$ C/AC (100%) > MoO/ γ -Al $_2$ O $_3$ (85%) > MoS $_2$ / γ -Al $_2$ O $_3$ (83%) > MoO/AC (56%) > Ni/ γ -Al $_2$ O $_3$ (22%). Além da melhor

atividade catalítica dos catalisadores de molibdênio, estes apresentaram considerável seletividade para alcanos de cadeias curtas advindos de reações de craqueamento (WANG *et al.*, 2018).

Harnos *et al.* (2012) avaliaram a atividade catalítica de catalisadores não sulfetados, tais como paládio suportado em carvão ativado (Pd/C) e em alumina (Pd/Al₂O₃) e níquel suportado em sílica (Ni/Al₂O₃) na desoxigenação do óleo de girassol e compararam com catalisadores sulfetados de NiMo/Al₂O₃. As reações foram realizadas a 340 °C, pressão de 21 bar de H₂, em um reator de fluxo contínuo por 12 h, com WHSV (velocidade espacial em peso por unidade de hora) de 3,0 h⁻¹. Os autores relataram que a performance do Pd/C (5% paládio) e Ni/Al₂O₃ foram similares (conversões acima de 90%) usando-se elevados teores de Ni (27%) na preparação do catalisador Ni/Al₂O₃. Para os catalisadores não sulfetados, os autores propuseram a descarbonilação como mecanismo principal de desoxigenação. Os produtos das reações realizadas sob NiMo/Al₂O₃ apresentaram maior razão iso/n-parafinas que os catalisadores de Ni e Pd (HARNOS; ONYESTYÁK; KALLÓ, 2012).

Veriansyah *et al.* (2012) estudaram o efeito de diferentes catalisadores no hidroprocessamento do óleo de soja. Avaliaram-se as performances de vários metais suportados em alumina, obtendo como produtos, majoritariamente, alcanos lineares C15 e C17. As condições de reação foram 400 °C, ~ 90 bar de H₂, 1 h em um reator de batelada. Maiores conversões a hidrocarbonetos foram alcançadas com os catalisadores à base de NiMo (93%), Pd (92%) e CoMo (79%), quando comparados com o desempenho dos catalisadores à base de Pt (51%) e Ru (40%). Neste caso, os autores relataram melhores seletividades a isoalcanos com o catalisador à base de CoMo (VERIANSYAH *et al.*, 2012).

Srifa *et al.* (2015) compararam a atividade catalítica dos metais cobalto, níquel, paládio e platina suportados em γ -Al₂O₃ para desoxigenação do óleo de palma e do ácido oleico nas condições de 330°C, pressão de 50 bar de H₂, em um reator de fluxo contínuo com razão H₂/óleo de 1000 Nm³/m³, e LHSV (velocidade espacial em termos de líquido por unidade de hora) de 2 e 8 h⁻¹. Os autores relataram que a ordem crescente de atividade catalítica comparando os metais foi Co > Pd > Pt > Ni, sendo os maiores rendimentos obtidos em hidrocarbonetos de 94,3% para o ácido oleico e 88,5% para o óleo de palma utilizando o catalisador Co/ γ -Al₂O₃. Propuseram-se que o mecanismo predominante para os catalisadores de Pd, Pt e Ni foi a descarbonilação, enquanto que para o catalisador de Co observou-se maior contribuição da hidrodessoxigenação (SRIFA *et al.*, 2015).

Muitos dos diversos estudos de desoxigenação de materiais graxos, bio-óleo e outros derivados de biomassa utilizam metais suportados em carbono ativado, dentro os quais se destacam o Ru, Pt, Co, e, principalmente o Pd (Pd/C). Estes tipos de catalisadores são amplamente empregados por serem tão eficientes quanto os catalisadores bimetálicos à base de sulfetos, resultando, em geral, em altas conversões, dependendo das condições de reação. Sousa e colaboradores (2016), Morgan *et al.* (2010) e Silva *et al.* (2016) utilizaram Pd/C para desoxigenar óleos brutos e hidrolisado de palmiste. A maior conversão obtida foi de 96%, partindo-se do óleo hidrolisado, em reação de 5 horas, a 300 °C e baixa pressão de 10 bar de H₂. Para o óleo bruto, a maior conversão obtida foi de 87% nas mesmas condições de reação. Em todos os casos, observou-se a formação de alcanos com número de átomos de carbono na faixa do bioquerosene e, majoritariamente na faixa do diesel verde, sendo o mecanismo de desoxigenação via descarbonilação e/ou descarboxilação (DE SOUSA; CARDOSO; PASA, 2016; MORGAN *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2016).

Mäki-Arvela *et al.* (2007) estudaram a desoxigenação de diferentes materiais graxos, avaliando a atividade do catalisador com 5% de paládio suportado em diferentes tipos de carbono ativado (Pd/C). Neste estudo, vários parâmetros foram investigados, sendo a acidez do catalisador e a atmosfera de gás fatores importantes na seletividade do produto. O tipo de matéria-prima também teve influência significativa no processo. Os autores relataram elevados rendimentos em *n*-heptadecano partindo-se do ácido esteárico, nas condições de reação de 300°C, 17 bar de hélio, 6 h em um reator semi-batelada. Os resultados sinalizaram que a desoxigenação dos ácidos graxos ocorreu, principalmente, via descarboxilação ao passo que para os ésteres o mecanismo predominante foi de descarbonilação (MÄKI-ARVELA *et al.*, 2007).

Ford e colaboradores (2012) investigaram a performance de uma variedade de catalisadores para desoxigenação do ácido esteárico, incluindo os metais Ni, Ru, Ir, Pt em diferentes materiais, Ni de Raney, Os/C, Pd-Pt/C e Pd/C (1, 5, e 10% de Pd). As condições de reação foram 300 °C, 15 bar de uma mistura de 5 H₂/He, 4 h, em reator semi-batelada. Dentre os diversos catalisadores testados, o catalisador 5%Pd/C apresentou melhor performance. Avaliaram-se ainda o efeito do suporte, comparando catalisadores de Pd suportado em carbono (5%Pd/C), em alumina (5%Pd/ γ -Al₂O₃) e em sílica (5%/Pd/SiO₂). O catalisador Pd/C mostrou-se mais ativo para desoxigenação do ácido esteárico (conversão de 96%), nas condições descritas acima. A desoxigenação ocorreu via descarboxilação usando o Pd/C e por descarbonilação usando Pd/SiO₂ (FORD; IMMER; LAMB, 2012).

Quanto aos trabalhos utilizando-se suportes tais como zeólitas, sílicas mesoporosas, além de óxidos, destacam-se alguns a seguir. Ochoa-Hernández *et al.* (2013) avaliaram catalisadores de cobalto e níquel suportados em sílica (SBA-15 e Al-SBA-15) e avaliaram suas atividades catalíticas para obtenção de hidrocarbonetos a partir de ésteres metílicos. As reações foram realizadas em reator de leito fixo, à pressão de 30 bar de H₂, por 6h e às temperaturas de 300 °C e 340 °C. A presença do alumínio no suporte favoreceu a uma maior taxa de desoxigenação e, devido à criação de grupos ácidos, à formação de hidrocarbonetos não lineares. Comparando-se os metais, os resultados indicaram que o cobalto apresentou maior atividade catalítica quando comparado ao níquel. O maior rendimento em hidrocarbonetos foi obtido utilizando o catalisador Co/Al-SBA-15 e temperatura de 340 °C (OCHOA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2013).

Ngo *et al.* (2010) avaliaram a atividade da zeólita H-ZSM5 (razão molar sílica/alumina igual a 28) e do material mesoporoso MCM-41 no processo de desoxigenação catalítica do óleo de soja em atmosfera de N₂. As reações conduzidas em 420 °C e 450 °C resultaram na formação, principalmente, de aromáticos quando utilizaram a zeólita e a partir da MCM-41 obtiveram-se como produtos misturas de alcanos, alcenos, alcadienos, compostos aromáticos e ácidos carboxílicos. Os rendimentos em produtos líquidos foram de 71 a 77% (NGO *et al.*, 2010).

Chen *et al.* (2016) investigaram a influência da pressão e da temperatura na conversão de ácidos graxos e ésteres metílicos a alcanos na faixa da gasolina e do diesel, utilizando uma zeólita HZSM-5 com níquel impregnado em diferentes concentrações. O hidroprocessamento com o catalisador contendo 10% de níquel a 280 °C, sob pressão de 0,8 MPa de H₂ em reator de fluxo, com razão molar gás/óleo igual a 15, conduziu a melhores resultados. Obtiveram-se altas seletividades a alcanos líquidos (90%), incluindo 8 % de alcanos correspondentes à gasolina, 32% em querosene e 48% em diesel, assim como considerável seletividade a isoalcanos (27%) (CHEN *et al.*, 2016).

Duan *et al.* (2012) realizaram a desoxigenação do óleo de girassol utilizando os catalisadores Pd/Al-SBA-15, variando a razão Si/Al (22-300), e Pd/HZSM-5. Os autores mostraram que a atividade do catalisador depende da acidez do suporte e da temperatura de reação. As reações foram realizadas em um reator de batelada em temperaturas entre 200-300 °C, 20 bar de H₂, por 5 h. O catalisador que apresentou maior conversão foi Pd/Al-SBA-15 (Si/Al= 300) com 72,9% de produtos líquidos a 250 °C, com hidrocarbonetos variando de C15 a C18 (DUAN *et al.*, 2012).

Verma et al. (2015) avaliaram a performance de NiMoS e NiWS suportados em silicoaluminofosfato (SAPO-11) no hidroprocessamento do óleo de *Jatropha*. As reações foram conduzidas em temperaturas entre 375-450 °C, pressão de 60 a 80 bar de H₂, em um reator de fluxo contínuo com razão H₂/óleo de 1500 mL de gás por mL de óleo e LHSV (velocidade espacial em termos de líquido por unidade de hora) de 1 h⁻¹. Elevados rendimentos (> 84%) foram obtidos com todos os catalisadores avaliados. A composição dos produtos incluiu além de alcanos lineares e ramificados, compostos aromáticos em teores de 8%, estando estes na fração de querosene de aviação. Obtiveram-se em torno de 40% de diesel verde, 40% de querosene e 20% de gasolina (VERMA et al., 2015).

Muitos trabalhos também relatam bons resultados quanto à eficiência de desoxigenação utilizando catalisadores contendo óxidos como suporte, como ZrO₂ e TiO₂, MgO, entre outros. Choi et al. (2018) estudaram a desoxigenação de ácidos graxos derivados do óleo de *Jatropha* usando como catalisador platina e óxidos de tungstênio suportados em titânia (WO_x-Pt/TiO₂). As condições de reação foram 300 °C, 15 bar de N₂, 3 h e razão matéria-prima/catalisador de 4,5. Observaram-se conversões maiores que 90% e a produção majoritária de *n*-heptadecano, bem como em menor proporção de *i*-heptadecano. Os autores mostraram que a adição de tungstênio ao catalisador Pt/TiO₂ resultou em um grau de desoxigenação de 86%, duas vezes maior que o obtido utilizando o catalisador Pt/TiO₂ (CHOI et al., 2018).

Outros trabalhos também relatam o uso de nitrogênio em substituição ao hidrogênio, o que é bastante interessante em termos de segurança e custo do processo. Na et al. (2010) avaliaram a desoxigenação do ácido oleico usando hidrotalcitas com diferentes teores (30-70%) de óxido de magnésio (MgO) sem o uso de hidrogênio. As reações foram realizadas em um reator de batelada, em temperaturas de 300 °C, 350 °C e 400 °C, pressão de 100 bar de N₂, 3 h, com razão reagente/catalisador de 20:1. Maiores conversões e grau de desoxigenação foram alcançados em maiores temperaturas (400 °C) e usando o catalisador com 70% de MgO (desoxigenação de 98%) (NA et al., 2010).

Além destes, inúmeros trabalhos visando à obtenção de bio-hidrocarbonetos a partir de biomassa, utilizando diferentes catalisadores são encontrados na literatura. Os desafios nessa área abrangem o desenvolvimento de catalisadores com elevada atividade catalítica para desoxigenação e isomerização, bem como estudos de otimização dos parâmetros do processo objetivando usar condições brandas de reação.

Fosfato de nióbio como catalisador para conversão de óleos vegetais a bio-hidrocarbonetos

3.1 Introdução

A atividade catalítica e performance de um catalisador são fatores cruciais nos processos de conversão de óleos vegetais a biocombustíveis *drop-in* e influenciam diretamente na composição e propriedades dos bio-hidrocarbonetos produzidos. Em geral, o uso de catalisadores nobres confere uma parcela considerável no custo do processo de produção dos combustíveis *drop-in*. Neste contexto, é de fundamental relevância as pesquisas relacionadas ao estudo de catalisadores inovadores e de baixo custo, eficientes para simultânea desoxigenação e isomerização de materiais graxos, no sentido de viabilizar o uso desta nova categoria de biocombustíveis. Como proposta de um catalisador eficiente e abundante em nosso país fez-se o uso do catalisador fosfato de nióbio, na conversão do óleo de soja em bio-hidrocarbonetos. Além disso, avaliaram-se rotas de conversão alternativas e sustentáveis, empregando processos com condições brandas de operação e de baixo custo, contribuindo para uma maior viabilização destes novos biocombustíveis no setor de transportes.

Os materiais de nióbio vêm sendo relatados como catalisadores ácidos bastante importantes para diversas reações, tais como desidratação, hidratação, esterificação, craqueamento, isomerização, condensação e alquilação. Dentro desta classe, o fosfato de nióbio apresenta interessante atividade catalítica devido a suas propriedades ácidas, de resistência à água, estabilidade térmica, dentre outras aplicações como suporte de efeito promotor em reações redox (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; NOWAK; ZIOLEK, 1999; TANABE, 2003; ZIOLEK, 2003; ZIOLEK; SOBCZAK, 2017). O $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ exibe uma estrutura lamelar e é constituído de camadas de octaedros distorcidos de NbO_6 conectados por tetraedros PO_4 no plano equatorial (Figura 3.1, pág. 33) (REGUERA *et al.*, 2004; TANABE, 2003; ZIOLEK; SOBCZAK, 2017).

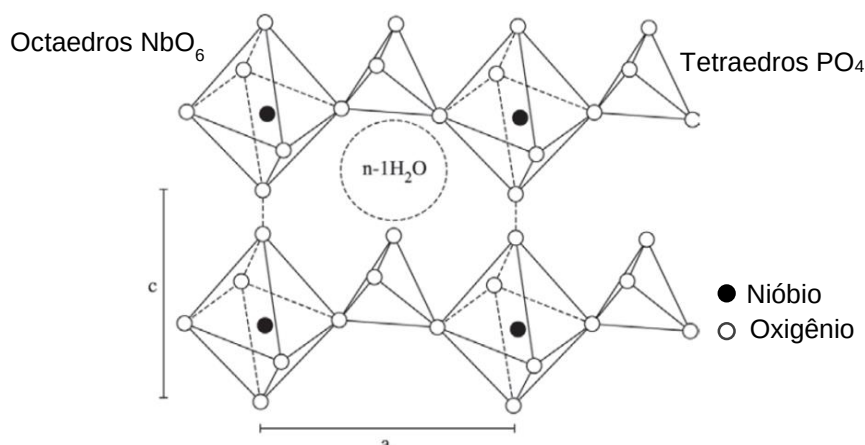


Figura 3.1. Fragmento da estrutura lamelar do $\text{NbOPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no plano ac , no qual as camadas individuais são eletricamente neutras e interage por ligação de hidrogênio (REGUERA *et al.*, 2004).

Na área de biocombustíveis, o uso dos óxidos de nióbio como catalisadores ainda é pouco explorado. Reguera *et al.* (2004) relataram a produção de combustíveis líquidos utilizando catalisadores à base de nióbio na pirólise catalítica do ácido oleico. Nb_2O_5 e NbOPO_4 foram utilizados como catalisadores, obtendo-se rendimentos de até 32 % para o Nb_2O_5 e 82% para o NbOPO_4 . A diferença significativa de conversão entre ambos os processos foi atribuída a maior acidez do fosfato em comparação ao óxido. As condições das reações foram pressão de 1-10 bar de nitrogênio, temperatura de 350 °C, em reator contínuo (REGUERA *et al.*, 2004).

Brandão *et al.* (2009) avaliaram a performance de catalisadores à base Nb_2O_5 na produção de biocombustíveis via transesterificação, esterificação e pirólise de óleos vegetais. Os produtos de pirólise do óleo de soja consistiram em uma mistura de hidrocarbonetos lineares e compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos. Elevado grau de desoxigenação foi alcançado quando o óxido Nb_2O_5 foi tratado com ácido sulfúrico, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{SO}_4$. O catalisador obtido após tratamento do Nb_2O_5 com ácido fosfórico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_3\text{PO}_4$) apresentou boa atividade na reação de transesterificação do óleo de soja com diferentes álcoois (metanol, etanol, 2-propanol, *n*-butanol). O uso dos catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_3\text{PO}_4$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{SO}_4$ na reação de esterificação de ácidos graxos demonstrou melhor atividade que o óxido Nb_2O_5 sem tratamento ácido (BRANDÃO *et al.*, 2009). Xia *et al.* (2015) propuseram um catalisador multifuncional (Pd/NbOPO_4) para conversão direta de adutos furanos em alcanos líquidos, produzindo 94% de octano via condensação aldólica (XIA, QI NENG *et al.*, 2015). Além destes, alguns trabalhos abordam a utilização do óxido de nióbio como suporte para metais em aplicações tais

como síntese de Fisher-Tropsch (HERNÁNDEZ MEJÍA *et al.*, 2017) e *upgrading* de bio-óleo (TELES *et al.*, 2018).

Ressalta-se que o uso do nióbio é bastante interessante no nosso país, pois 87% das reservas de nióbio encontram-se em solo brasileiro. Destes, 75% estão localizados em Araxá-MG e Tapira-MG, os quais são extraídos pela empresa CBMM, 21,3% são encontrados no Amazonas e 4% em Goiás. Os outros 13% são distribuídos principalmente entre Austrália (10%) e Canadá (3%) (JÚNIOR, 2009; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2010). A extração do nióbio pela CBMM é realizada via extração do mineral pirocloro, $(\text{Na}_3, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})(\text{O}, \text{F})_7$, de modo a obter o óxido de nióbio (Nb_2O_5) e outros derivados de nióbio, como o fosfato de nióbio (NbOPO_4) com elevada pureza, (98%) (CBMM, 2018). As propriedades do NbOPO_4 , como sua natureza ácida e mesoporosidade, são bastante atraentes para seu uso como catalisador (KOZO, 1990; NOWAK e ZIOLEK, 1999), como será comprovado nos resultados que serão apresentados. Cabe destacar que não foram encontrados na literatura trabalhos relacionados ao uso do NbOPO_4 na produção de biocombustíveis *drop-in*.

3.2 Objetivo

O objetivo deste capítulo é comparar a atividade catalítica do NbOPO_4 com catalisadores convencionais, tais como zeólitas (HBeta, ZSM-5 e FCC) e paládio suportado em carbono ativado (Pd/C), no processo de conversão do óleo de soja em hidrocarbonetos via processo HEFA (atmosfera de hidrogênio) e via desoxigenação em atmosfera de nitrogênio, empregando condições brandas de reação.

3.3 Experimental

3.3.1 Caracterização da matéria-prima

Como matéria-prima foi utilizado o óleo de soja comercial (marca Liza) nas reações de hidroprocessamento e desoxigenação em atmosfera de nitrogênio. O óleo de soja foi caracterizado quanto ao perfil de ácidos graxos, massa molar média, por termogravimetria (TGA) e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (IV).

3.3.1.1 Perfil de ácidos graxos

Para determinar o perfil de ácidos graxos do óleo de soja utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC). Nessa técnica é

necessário converter o óleo em componentes mais voláteis, geralmente monoésteres metílicos derivados dos ácidos graxos, a partir da derivatização dos lipídeos (AUED-PIMENTEL & ZENEBON, 2009). Este procedimento consiste, basicamente, na hidrólise dos triglicerídeos e posteriormente em uma etapa de esterificação. Neste trabalho realizou-se a hidrólise do óleo (item 3.3.1.1.a), com catalisador básico e esterificação sob catálise ácida (item 3.3.1.1.b). As análises foram realizadas em um cromatógrafo CG-2010 Shimadzu. Utilizou-se uma coluna SP2340 60 m x 0,25 mm e espessura de filme de 0,20 μm . O gradiente de temperatura empregado foi: 140 °C por 5 min, aquecimento a 4 °C min^{-1} até 240°C e permanência neste patamar por 9 minutos. As temperaturas do injetor e detector foram 260°C e 300°C, respectivamente. Como gás de arraste foi empregado hélio com velocidade linear de 78 cm s^{-1} . O volume de injeção foi de 1 μL e o split 1/50. A identificação das substâncias foi feita por comparação com mistura padrão de ácidos graxos esterificados SUPELCO 37 no *software* GCsolution.

3.3.1.1.a Hidrólise dos lipídeos

Aproximadamente 10 mg do óleo foi dissolvido em 100 mL de uma solução de etanol (95%)/hidróxido de potássio 1 mol L^{-1} (5%), em um tubo criogênico. A mistura foi agitada em vortex por 10 segundos e, posteriormente, aquecida por 60 minutos à 90 °C em banho termostático. Após o resfriamento, 400 μL de ácido clorídrico a 20%, aproximadamente 0,01g de NaCl e 600 μL de acetato de etila foram adicionados à mistura. Agitou-se com vórtex por 10 segundos e, após 5 min, uma alíquota de 300 μL da camada orgânica foi retirada, colocada em tubo criogênico e seca por evaporação, obtendo-se os ácidos graxos livres.

3.3.1.1.b Esterificação dos ácidos graxos

Os ácidos graxos obtidos foram esterificados com 100 de μL BF_3 /metanol (14%). A mistura foi aquecida durante 10 minutos em banho termostático a 80 °C. Posteriormente, foram diluídos com 400 μL de metanol e analisados no cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (CG-DIC).

3.3.1.2 Cálculo da massa molar média

A partir do perfil de ácidos graxos obtido calculou-se a massa molar média (MM_{média}) do óleo de soja utilizando a equação 1:

$$\text{MM média} = \{3 \times \sum[(\text{mAG}, i - 1) \times \text{C\%}]\} + 41 \quad \text{Eq. 1}$$

Em que: m_{AG} , i é a massa molar do ácido graxo i ;

1 é a massa molar de um hidrogênio hidroxílico, que é removido do ácido graxo para a formação de um triglicerídeo; $C\%$ é a contribuição do ácido graxo i na composição do óleo, obtida por CG-DIC; 3 corresponde à combinação de 3 ácidos graxos na formação de um triglicerídeo e 41 é a massa molar da cadeia $-CH_2CHCH_2-$ que liga os ácidos graxos formando triglicerídeo.

3.3.1.3 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas TG/DTG foram obtidas em instrumento Q50 da TA Instruments na faixa de temperatura de 35 a 800 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/ min, em atmosfera de N_2 com fluxo de 60 mL/min e utilizando cadinho de platina.

3.3.1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Para a caracterização dos principais grupos funcionais presentes no óleo de soja foi adquirido o espectro de absorção na região do infravermelho (IV), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , por ATR (Reflexão total atenuada). Utilizou-se um equipamento ARIS-ZONE ABB Bomem-MB Series, com scan de 16 leituras e resolução de 4 cm^{-1} em célula de diamante.

3.3.2 Caracterização dos catalisadores

O catalisador fosfato de níbio ($NbOPO_4$ -pureza 98%) foi cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM. Com o intuito de comparar o desempenho do catalisador $NbOPO_4$ com catalisadores heterogêneos convencionais quatro diferentes catalisadores foram testados. Estes foram: 1) a zeólita utilizada no processo de craqueamento catalítico durante o refino do petróleo, *Fluid Catalytic Cracking* (FCC), fornecido pela Fábrica Carioca de Catalisadores com as seguintes especificações: óxido de sílica: 2,0 a 60% (m/m), zeólita: 5 a 45% (m/m), óxido de alumínio 25 a 60% (m/m) e Caulim: 10 a 45% (m/m), 2) zeólita do tipo Beta (HB) com razão molar $SiO_2/Al_2O_3 = 25$, com cátions amônio como íons de compensação, concedida pela empresa Zeolyst International, 3) zeólita do tipo ZSM-5 com razão molar $SiO_2/Al_2O_3 = 23$, com cátions amônio como íons de compensação, concedida pela empresa Zeolyst International e 4) paládio em carbono ativado (Pd/C), 5% paládio (m/m), adquirido da empresa Sigma Aldrich. Todos os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção gasosa de N_2 e o catalisador $NbOPO_4$ foi caracterizado quanto suas propriedades

ácidas por dessorção a temperatura programada de amônia e por experimentos de adsorção de piridina e espectroscopia de IV.

3.3.2.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores foram obtidos em um difratômetro Shimadzu, modelo 6000, em uma radiação Cu-K α 1 (λ = 1,5406 Å), operado a uma voltagem de 40 KV e corrente de 30 mA. A velocidade de varredura foi de 0,02° s⁻¹, em um intervalo de 2 θ na faixa de 5 a 70°.

3.3.2.2 Adsorção gasosa de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores foram adquiridas em um analisador automático Quantachrome Autosorb1 à temperatura de nitrogênio líquido (77K). Previamente aos experimentos, as amostras foram desgaseificadas a 200 °C por 15 h. As áreas superficiais específicas foram mensuradas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e as distribuições dos tamanhos de poros e o volume de poros foram determinadas a partir das isotermas de dessorção pelo método BJH (Barrett- Joyner-Halenda), usando o software Quantachrome ASi Qwin 2.0.

3.3.2.3 Dessorção a temperatura programada de amônia

As propriedades do catalisador fosfato de nióbio quanto à força dos sítios ácidos foram determinadas por dessorção a temperatura programada de amônia. O perfil de dessorção termoprogramada de NH₃ (TPD- NH₃) foi obtido em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Chembet-3000. A análise foi realizada utilizando um reator de quartzo e o aquecimento foi feito em um forno tubular. A mistura de gases foi administrada por controladores de fluxo de massa, enquanto a composição do gás no final do reator foi determinada por um analisador Multigas 2000 FTIR-ATR (MKS). Uma quantidade de 250 mg de amostra foi colocada no reator e, então, pré-tratada a 300°C, por 1 h sob vazão de hélio a 25 mL min⁻¹, e em seguida resfriada até a temperatura ambiente com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. Após essa etapa foi feita a adsorção de NH₃, usando uma mistura de 0,1% NH₃/N₂ em um fluxo de 500 mL min⁻¹, seguida de uma purga com N₂. Por fim, a amostra foi aquecida a 800°C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ usando N₂ como gás de arraste, a um fluxo de 500 mL min⁻¹.

3.3.2.4 Determinação qualitativa de sítios ácidos

Para verificar a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted realizou-se um experimento de adsorção de piridina, com posterior análise por IV. Primeiramente, cerca de 10 mg do catalisador foi aquecido a 200 °C por 2 h sob fluxo de N_{2(g)} a 80 – 100 mL min⁻¹ em forno tubular. Após esta etapa de limpeza da amostra, a temperatura do forno foi reduzida para 50 °C. Posteriormente, o fluxo de N_{2(g)} foi direcionado para um *trap* contendo piridina por 1h. Em seguida, aumentou-se a temperatura do forno para 100 °C sob fluxo de N_{2(g)}, porém sem passar pelo *trap* de piridina, durante 1h para remoção da piridina fisissorvida. Ao final deste procedimento, a amostra contendo piridina quimissorvida foi analisada por IV utilizando um espectrofotômetro ARIS-ZONE ABB Bomem-MB Series, em célula de KBr. O espectro foi obtido com 32 leituras e resolução de 4 cm⁻¹. A amostra foi preparada na forma de pastilha de KBr contendo 1% em massa do catalisador. Destaca-se que a análise por IV também foi feita para a amostra do catalisador que não foi submetida ao procedimento de adsorção de piridina, para fins comparativos.

3.3.3 Reações

3.3.3.1 Screening de catalisadores

A performance do catalisador fosfato de nióbio foi comparada com diferentes catalisadores: zeólitas FCC, Beta e ZSM-5, e paládio suportado em carbono ativado (5%Pd/C). As três diferentes zeólitas foram selecionadas considerando suas características que permitem a seleção do tamanho e do tipo das cadeias carbônicas dos bio-hidrocarbonetos, a partir da sua forma e do controle do número e do tipo de sítios ácidos presentes em sua superfície (OH *et al.*, 2018). O catalisador Pd/C foi escolhido devido à eficiente atividade catalítica de seus sítios metálico para desoxigenação, como relatado anteriormente. Previamente às reações, o catalisador fosfato de nióbio foi aquecido a 200 °C por 5 h. Esta temperatura relativamente baixa foi escolhida para evitar a perda de sítios ácidos de Brønsted. As zeólitas HBeta e ZSM-5 foram calcinadas a 550 °C por 5 h em uma mufla, com o objetivo de trocar a forma NH₄⁺ para H⁺.

Na Tabela 3.1 (pág. 39) estão resumidas as condições de calcinação dos catalisadores e o código associado a cada material.

Tabela 3.1. Códigos de identificação e condições de calcinação dos catalisadores utilizados nos testes de *screening*

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)
NbOPO ₄	200	5
FCC	550	5
HBeta	550	5
ZSM-5	550	5
Pd/C	-	-

As reações referentes aos testes de *screening* de catalisadores foram realizadas na temperatura de 350 °C, pressão de 10 bar de N₂, 5 h, sob agitação constante de 500 rpm, em um reator de batelada (marca Parr, modelo 4348), com capacidade de 100 mL. Em cada reação foram usados 15% (m/m) de catalisador em relação à massa de óleo de soja (10 g). Uma reação sem a utilização de catalisador foi conduzida nas mesmas condições (reação branco), com o objetivo de avaliar o efeito térmico na decomposição ou craqueamento do óleo de soja. Ao término de cada reação, os produtos foram centrifugados a 5000 rpm por 30 min e a fase líquida de cada reação foi filtrada para separação do catalisador.

3.3.3.2 Performance do fosfato de nióbio em atmosfera de nitrogênio

Como o fosfato de nióbio apresentou melhor desempenho na etapa de *screening*, um estudo mais completo foi realizado para este catalisador. A atividade catalítica do NbOPO₄ foi avaliada sob diferentes parâmetros de reação, tais como porcentagem de catalisador em relação à massa de óleo de soja (0 a 25%), tempo de reação (3 e 5 h) e temperatura (300 e 350 °C). Utilizou-se em todas as reações 10 g de óleo, sem a adição de solvente. As reações foram realizadas em reator Parr em modo de batelada, modelo 4348, em um vaso de reação de 100 mL. Todas as reações foram realizadas sob agitação constante de 500 rpm. Ao término, os produtos líquidos foram separados do catalisador por centrifugação, conforme descrito no item anterior (3.3.3.1, pág. 38). A descrição das reações e o código associado a cada produto de reação são especificados detalhadamente na parte de resultados.

3.3.3.3 Performance do fosfato de nióbio em atmosfera de hidrogênio

A conversão do óleo de soja em bio-hidrocarbonetos usando o catalisador NbOPO_4 também foi avaliada via processo HEFA (atmosfera de hidrogênio). Neste caso, diferentes parâmetros de reação como porcentagem de catalisador (0 a 25%), tempo de reação (3 e 5 h) e temperatura (300 e 350 °C) também foram estudados para fins comparativos. As reações foram conduzidas conforme descrito no item anterior (3.3.3.2, pág. 39). Da mesma forma foram realizados os testes em nitrogênio, a descrição das reações e o código associado a cada produto de reação estão detalhados na parte de resultados.

3.3.4 Caracterização dos produtos das reações

A conversão, o grau de desoxigenação e a performance (em termos de seletividade) do catalisador fosfato de nióbio e dos demais catalisadores testados foram determinados com base na composição dos produtos líquidos obtidos, usando um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM) e por IV. Utilizou-se o espectrômetro de massas no modo de ionização por impacto eletrônico, marca Shimadzu, modelo QP5050, na identificação dos compostos do produto líquido de desoxigenação. As condições cromatográficas consistiram na utilização de uma coluna Pona 100, 100 m x 0.25 mm, um gradiente de temperatura de 50°C por 10 min, aquecimento a 2,5°C min⁻¹ até 185°C, seguido por aquecimento à taxa de 5°C min⁻¹ até 250°C, permanecendo neste patamar por 20 min. As temperaturas do injetor e detector foram 280°C e 260°C, respectivamente. Como gás de arraste utilizou-se hélio, com velocidade linear de 17,7 cm/s. O volume de injeção foi de 1 µL e o split 1/50.

O preparo de amostras para análise por CG-EM consistiu-se na diluição de 10 mg de amostra em 600 µL de diclorometano. As amostras com elevado teor de compostos oxigenados, previamente analisados por IV, foram sililadas adicionando 100 µL de N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida a 10 ± 1 mg de amostra, a fim de converter os ácidos graxos livres em compostos mais voláteis. Após 30 minutos a mistura foi diluída com 600 µL de diclorometano, filtrada e então analisada por CG-EM.

O tratamento dos cromatogramas baseou-se na semi-quantificação dos principais componentes em função da área percentual dos picos. Consideraram-se as áreas relativas dos picos maiores do que 0,30% e realizou-se a normalização do teor de hidrocarbonetos totais. Identificaram-se os compostos presentes nos produtos por comparação dos espectros de massas das espécies investigadas com os espectros das

bibliotecas WILEY e NIST, utilizando o software GCMS solution da Shimadzu e considerando similaridades acima de 85%. Calcularam-se os percentuais de hidrocarbonetos considerando a conversão quanto aos compostos formados: parafinas (alcanos), parafinas ramificadas (isoparafinas), cicloparafinas (cicloalcanos), olefinas, aromáticos e compostos oxigenados. Estimaram-se os percentuais de hidrocarbonetos nas frações correspondentes à nafta (hidrocarbonetos de C5 a C10), querosene de aviação (hidrocarbonetos de C9 a C16) e óleo diesel (hidrocarbonetos de C15 a C21), conforme intervalos descritos na literatura (FARAH, 2012; KARATZOS et al., 2017; ZHANG; JINGJING; ZHAO, 2015). Nesse último caso, pode-se observar que a soma de percentuais de biocombustíveis em cada produto não foi de 100% devido à ocorrência de cadeias com mesmo número de carbonos, contabilizadas mais de uma vez.

Os produtos líquidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio a fim de avaliar qualitativamente o grau de desoxigenação e a conversão. Os espectros de IV foram adquiridos em um equipamento ARIS-ZONE ABB Bomem-MB Series, com scan de 16 leituras e resolução de 4 cm⁻¹ em célula de diamante.

3.4 Resultados**3.4.1 Caracterização da matéria-prima**

A distribuição de ácidos graxos associada à composição do óleo de soja, bem como os teores totais de ácidos graxos saturados e insaturados são apresentados na Tabela 3.2. Observou-se que óleo de soja é constituído majoritariamente por ácidos graxos de cadeias longas (C18), com predominância do ácido linoleico (47%).

Tabela 3.2. Perfil graxo do óleo de soja

Ácido Graxo	Abreviação	Óleo de Soja (%)
Ácido mirístico	C14:0	0,2
Ácido palmítico	C16:0	12,3
Ácido esteárico	C18:0	3,6
Ácido oleico cis	C18:1c	29,1
Ácido linoleico trans	C18:2t	1,1
Ácido linoleico cis	C18:2c	45,8
Ácido linolênico	C18:3	0,5
Ácido gadoleico	C20:1	5,5
Ácido 11,14-eicosadienoico	C20:2	0,4
Ácido	C20:3	1
Ácido behênico	C22:0	0,5
Ácido gignocérico	C24:0	0,1
Teor de Saturados (%)		16,70
Teor de Insaturados (%)		83,40
Massa molar média g mol⁻¹		875,5

Destaca-se uma porcentagem significativa de ácidos graxos insaturados, sendo 35% de monoinsaturados e 47% de diinsaturados. O grau de insaturação influencia diretamente na síntese de bio-hidrocarbonetos. Matérias-primas que contêm ácidos graxos com muitas insaturações favorecem as reações de isomerização e o craqueamento catalítico, pois possuem sítios de interação (ligações pi) com os sítios ativos dos catalisadores (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; KIM *et al.*, 2014).

As curvas TG/DTG referentes a decomposição da matéria-prima são apresentadas na Figura 3.2, nas quais se observa um estágio de perda de massa entre 340 e 500 °C. A temperatura inicial de decomposição do óleo de soja foi de 340 °C e a temperatura de máxima degradação foi de 410 °C. Segundo Garcia *et al.* (2004) a decomposição térmica dos triglicerídeos ocorre entre 235 a 490 °C (GARCIA *et al.*, 2004). Assim, o perfil de decomposição do óleo pode ser associado a eventos de fragmentação e/ou hidrólise dos triglicerídeos, seguida da decomposição/volatilização dos produtos gerados (GARCIA *et al.*, 2004). De acordo com a análise térmica as reações de desoxigenação e craqueamento deste óleo serão favorecidas em temperaturas compreendidas entre 300 °C e 450 °C.

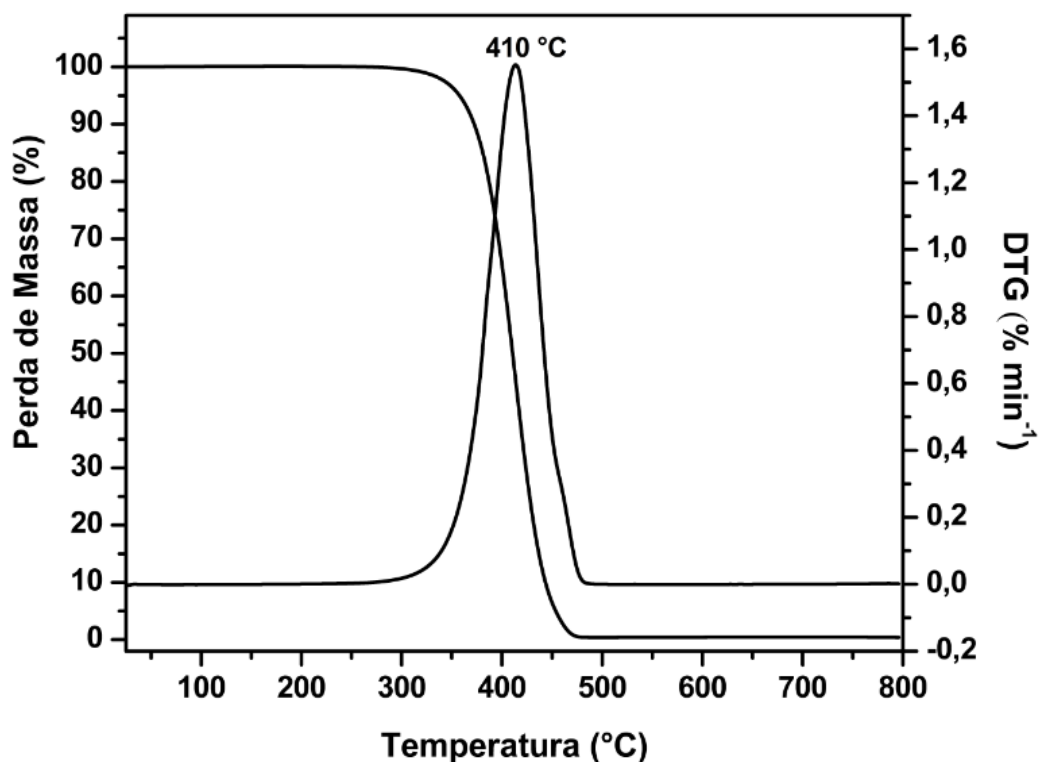


Figura 3.2. Curvas TG (perda de massa) e DTG (derivada da perda de massa) em atmosfera de N₂ do óleo de soja.

3.4.2 Caracterização dos catalisadores

Os resultados de difração de raios-X obtidos para os catalisadores testados nesse trabalho estão representados na Figura 3.3 (pág. 45). No difratograma de raios-X do catalisador fosfato de nióbio (Fig. 3.3.a) observa-se um elevado padrão de dispersão dos sinais no difratograma, indicando o caráter amorfo deste material devido à ausência de linhas finas e picos definidos. Os padrões de difração de raios-X das zeólitas HBeta e ZSM-5 (Fig. 3.3.b) apresentaram picos típicos destes materiais na faixa de 7° e 45° , sinalizando alta cristalinidade dos materiais. Os principais picos de difração referentes a zeólita HBeta foram observados em $7,4^\circ$ e $21,9^\circ$, além de outros picos, de menor intensidade, observados em 25° , $26,8^\circ$, 33° e $43,3^\circ$. O perfil de difração deste material evidenciou que a estrutura e os picos são característicos das zeólitas Beta, estando de acordo com trabalhos relatados por Zhang (2007) (ZHANG & ZHANG, 2007). Para a zeólita ZSM-5 foram observados picos de difração em $2\theta = 7,8^\circ$, $8,5^\circ$, $22,8^\circ$, $26,8^\circ$, $29,8^\circ$ e 45° , os quais são característicos da estrutura cristalina deste material, conforme relatados na literatura (Ngo *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2015). O difratograma de raios-X do catalisador FCC é apresentado na Figura 3.3.c e evidencia a cristalinidade do material. A significativa presença de picos entre $7^\circ < 2\theta < 70^\circ$, sinaliza que este material inclui uma mistura de óxidos, conforme especificado. No difratograma de raios-X do catalisador Pd/C (Fig. 3.3.d) observa-se um caráter amorfo do suporte de carbono, devido à banda larga em torno de 23° , assim como a fase de carbono grafite. Os picos centrados em $2\theta = 40$, $47,5$ e 68° são característicos do paládio e apresentam baixa intensidade, possivelmente, em consequência da pequena quantidade de partículas metálicas suportados no material. No entanto, o perfil dos picos indica uma boa dispersão do metal sobre o suporte, característica que contribui para uma maior atividade do catalisador (ZHANG *et al.*, 2013; SAMAVAT *et al.*, 2012).

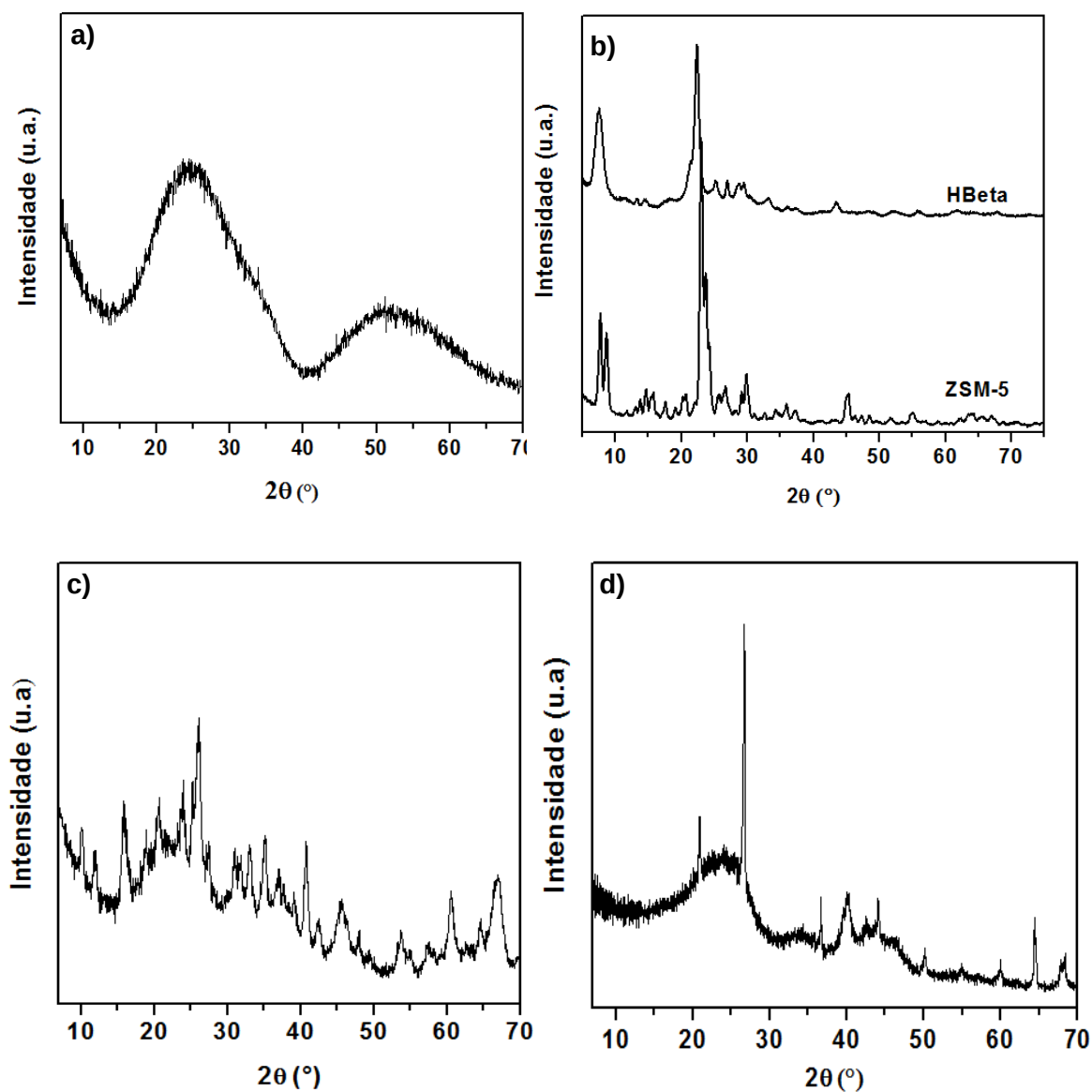


Figura 3.3. Difrátogramas de raios-X dos catalisadores **a)** NbOPO₄, **b)** HBeta e ZSM-5, **c)** FCC e **d)** Pd/C.

Nas Figuras 3.4 e 3.5 (pág. 46 e 47) estão representadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores avaliados e as curvas de distribuição de tamanho médio de poros, respectivamente.

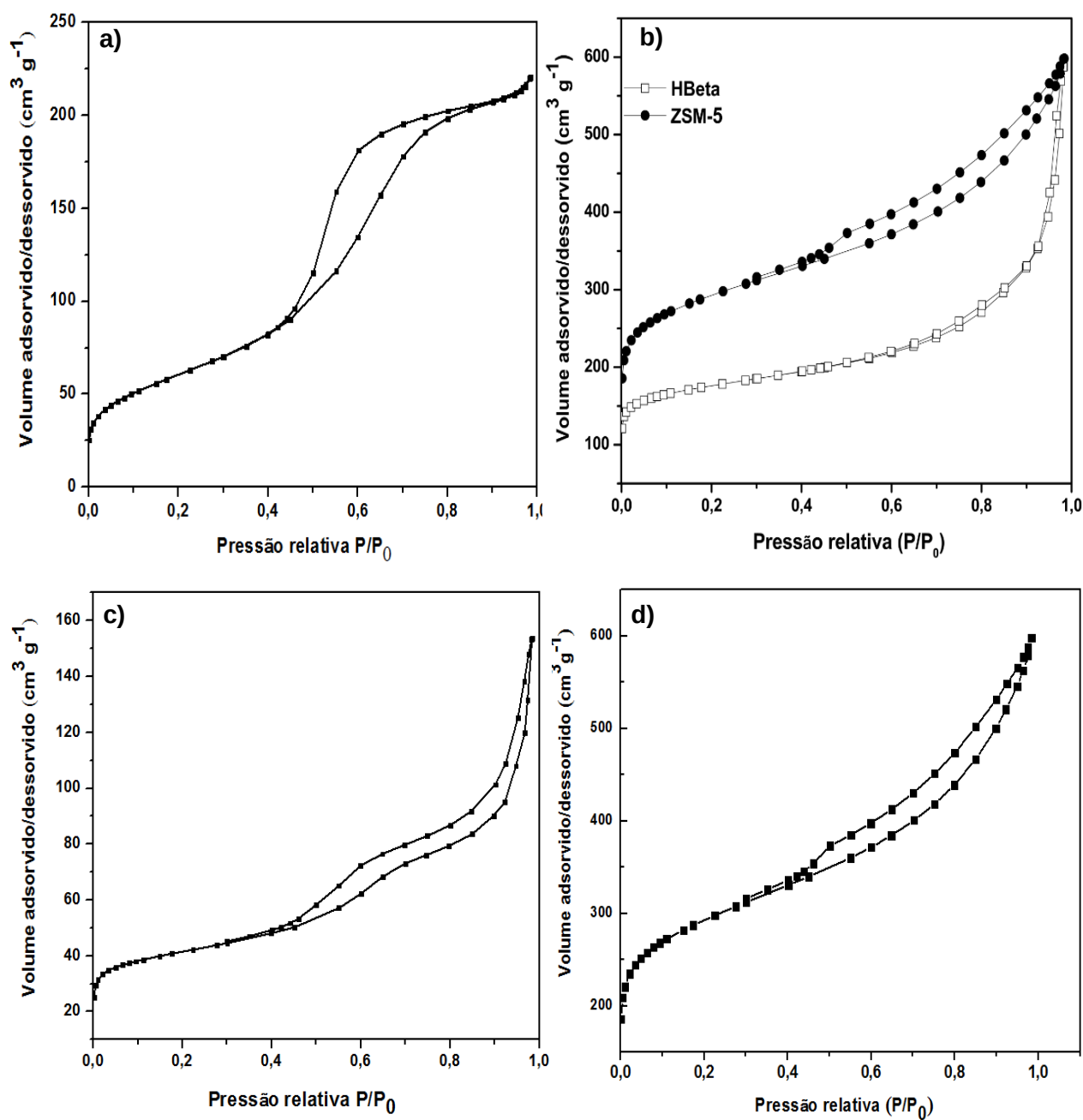


Figura 3.4. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores **a)** NbOPO₄, **b)** HBeta e ZSM-5, **c)** FCC e **d)** Pd/C.

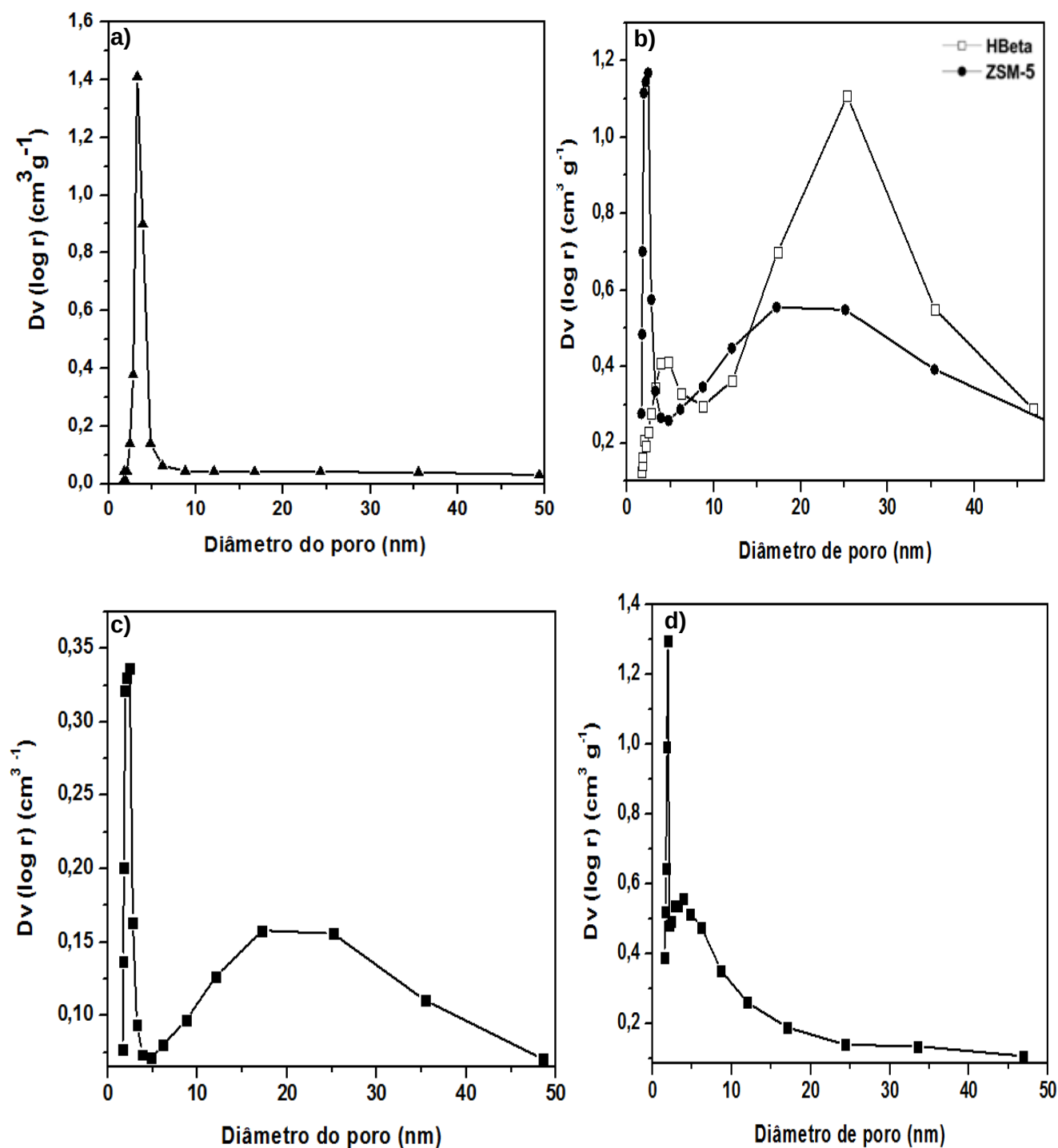


Figura 3.5. Diâmetro médio de poros dos catalisadores a) NbOPO₄, b) HBeta e ZSM-5, c) FCC e d) Pd/C.

A partir das isotermas de adsorção e dessorção, apresentadas na Fig. 3.4 (pág. 46), foi possível avaliar a natureza dos poros de cada catalisador. A isoterma do catalisador NbOPO₄ (Fig. 3.4.a) pode ser classificada como do tipo IV com histerese do tipo H1, típica de materiais mesoporosos segundo a classificação de Brunauer-Emmett-Teller (THOMMES *et al.*, 2015). O perfil de adsorção-dessorção sugere a presença de mesoporos relativamente uniformes. O suave aumento na adsorção em pressões $P/P_0 > 0,9$ associado com a forma da histerese pode ser atribuída à existência pouco significativa de poros interpartículas. A presença de microporos é pouco expressiva devido à baixa adsorção de N₂ em pressões relativas de até 0,2. O catalisador NbOPO₄ exibiu área superficial de 190 m² g⁻¹ e distribuição monomodal, com mesoporosidade na faixa entre 3 a 6 nm e volume de poro em torno de 0,30 cm³ g⁻¹ (Fig. 3.5.a, pág.47).

Um perfil típico de materiais microporosos foram observados nas isotermas das zeólitas HBeta e ZSM-5 (Fig. 3.4.b, pág.46), dado o grande volume de gás adsorvido a baixas pressões (até 0,2). A presença de uma suave histerese em ambas as isotermas sinalizam a presença de mesoporos. O catalisador HBeta exibiu maior área superficial (660 m² g⁻¹) do que a zeólita ZSM-5 (425 m² g⁻¹). De acordo com as curvas de distribuição de tamanho médio de poros destes materiais (Fig. 3.5.b, pág.47), a zeólita apresentou maior densidade de mesoporos menores quando comparado com a zeólita HBeta. Ambos catalisadores contêm mesoporos pequenos na faixa entre 2-8 nm e, mesoporos maiores entre 12-50 nm e, com volume de poros em torno de 0,70 cm³ g⁻¹.

O catalisador FCC apresentou área superficial de 150 m² g⁻¹, e a ausência de saturação na histerese (Fig.3.4.c, pág.46), o que sugere uma classificação como tipo H3, que é observada para agregados de partículas em forma de placa com poros divididos (THOMMES *et al.*, 2015). A característica de mesoporosidade do FCC pode ser observada pela distribuição do tamanho médio dos poros (Fig. 3.5.c, pág.47), que inclui tamanho médio de poro entre 2-5nm e de 5nm a 50 nm, bem como volume de poros em torno de 0,21 cm³ g⁻¹.

Na Figura 3.4.d (pág.46) tem-se a isoterma do Pd/C, em que se observa a presença expressiva de microporos como resultado do grande volume de gás adsorvido a baixas pressões (até 0,2). Este catalisador apresentou elevada área superficial específica, 1070 m² g⁻¹, resultado coerente com os valores relatados por Mäki-Arvela *et al.* (2007) (MÄKI-ARVELA *et al.*,2007). A presença de histerese na isoterma indicou a existência de mesoporos, os quais apresentaram diâmetros médio de poros predominantemente entre 3-10 nm (Fig. 3.5.d, pág.47) e volume de poros em torno de 0,45 cm³ g⁻¹.

Na tabela 3.3 estão apresentados os valores das áreas superficiais específicas dos catalisadores em estudo, calculadas pelo método BET, na faixa de P/P_0 entre 0,05-0,3, bem como a faixa de diâmetro médio de poros, calculado a partir da isoterma de dessorção pelo método BJH. Os catalisadores baseados em óxidos (NbOPO_4 e FCC) apresentaram áreas superficiais inferiores e um caráter predominantemente mesoporoso. Por outro lado, as zeólitas HBeta e ZSM-5, assim como o catalisador Pd/C, apresentaram maiores áreas superficiais e, em contraste, a presença de microporos. Teoricamente, quanto maior a área superficial específica de um catalisador, maior o número de possíveis sítios de interação com o substrato, o que conseqüentemente, o torna mais eficiente. Contudo, a performance de um catalisador também depende de outras propriedades, por exemplo, ácidas, oxidantes, dentre outras. Dessa forma, a eficiência e seletividade de um catalisador, para uma determinada reação, decorrem do conjunto de parâmetros. Cabe ressaltar que o tamanho dos poros está relacionado com a característica de mesoporosidade e microporosidade do material, que confere propriedades de seletividade quanto à obtenção de produtos específicos.

Tabela 3.3. Área superficial específica, tamanho médio e volume de poros dos catalisadores em estudo

Catalisador	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
NbOPO_4	190	3-6	0,30
FCC	150	2-50	0,21
HBeta	660	2-50	0,70
ZSM-5	425	1-50	0,67
Pd/C	1070	1-10	0,45

A partir dos experimentos de adsorção e dessorção de piridina e espectroscopia no IV verificou-se a presença de sítios ácidos de Brønsted na superfície do catalisador NbOPO_4 . Nos espectros no IV do catalisador sem piridina adsorvida e do catalisador após a adsorção de piridina (Fig. 3.6.a, pág. 50) observaram-se uma banda larga entre 3500 e 3000 cm^{-1} , que podem ser associadas ao estiramento de grupos OH de moléculas de água e/ou dos grupamentos NbOH e POH. A banda centrada em 1640 cm^{-1} , observada em ambos os espectros de absorção, se deve às vibrações de

deformações angulares dos grupos OH. Para a amostra do catalisador NbOPO₄-piridina foram observadas duas novas bandas correspondentes à interação das moléculas de piridina com os sítios ácidos, sendo a primeira banda centrada em 1540 cm⁻¹ e a segunda em 1495 cm⁻¹ (Fig. 3.6.b). Segundo Cartini *et al.* (2016), a vibração em 1540 cm⁻¹ surge devido ao modo vibracional v19_b do íon piridinium (Py-H⁺, sítios de Brønsted), enquanto a vibração em 1495 cm⁻¹ pode estar relacionada à interação simultânea de piridina nos sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis (CARNITI *et al.*, 2016). Em relação à banda que caracteriza os sítios de Lewis (modo v19_b da piridina coordenada (Py-L, sítios de Lewis, em 1445 cm⁻¹), esta não foi observada para essa amostra de catalisador. Portanto, esses resultados indicaram a predominância de sítios de Brønsted no catalisador NbOPO₄, confirmando seu caráter ácido.

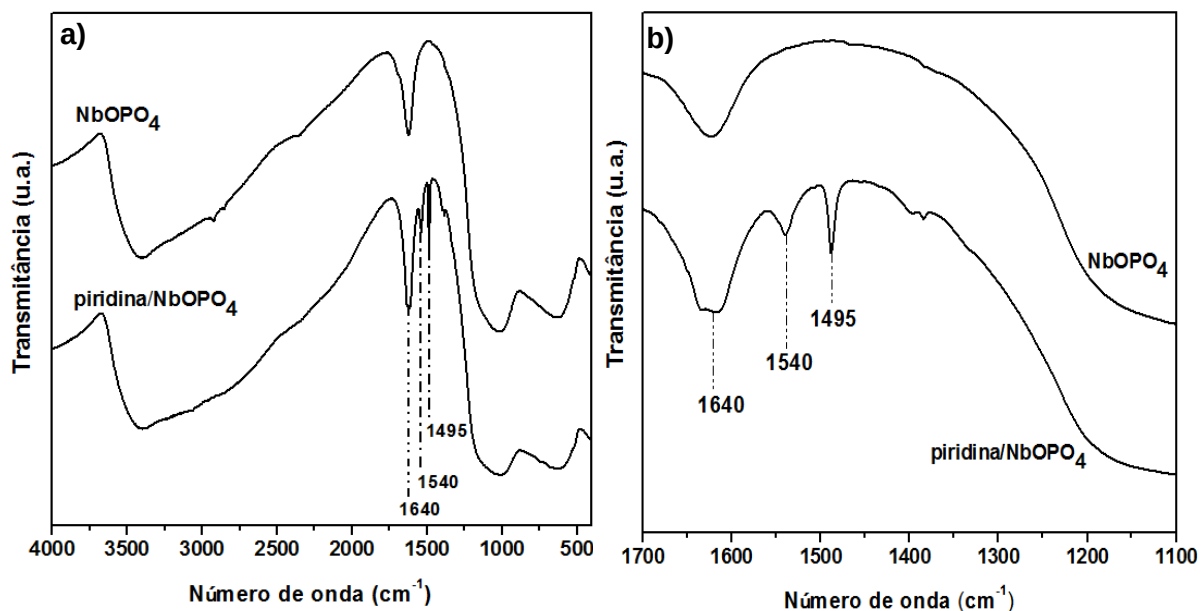


Figura 3.6. Espectros de absorção na região do IV **a)** das amostras de catalisador NbOPO₄ sem piridina adsorvida e do catalisador com piridina adsorvida **b)** ampliação dos espectros no IV na região referente às absorções características da piridina adsorvida nos sítios ácidos.

Na Figura 3.7 (pág.51) é apresentado o perfil de dessorção de NH₃ para o catalisador NbOPO₄. Os perfis de dessorção podem ser classificados em três grupos, de acordo com o grau de interação das moléculas de NH₃ com os sítios ácidos: sítios de força fraca (dessorção de NH₃ entre 100°C e 200°C), sítios de força moderada (dessorção de NH₃ entre 200°C e 400°C) e sítios ácidos fortes (dessorção de NH₃ acima de 400°C) (VERZIU, M. *et al.*, 2008). Dois picos de dessorção foram observados no TPD do

catalisador NbOPO_4 , o primeiro pico com um máximo a 315 °C e um segundo pico de dessorção com máximo em torno de 510 °C. Estas temperaturas de dessorção indicam que o NbOPO_4 apresenta considerável força ácida, com sítios ácidos de força moderada e forte, de acordo com as temperaturas de dessorção observadas. Segundo os dados obtidos há maior presença de sítios ácidos fortes, uma vez que a área do pico centrado em 510 °C é bem superior ao do pico em 315 °C. Cabe mencionar que as características ácidas para os demais catalisadores em estudo (HBeta, ZSM-5 e FCC) não foram mensuradas, pois estes foram utilizados somente em fase preliminar.

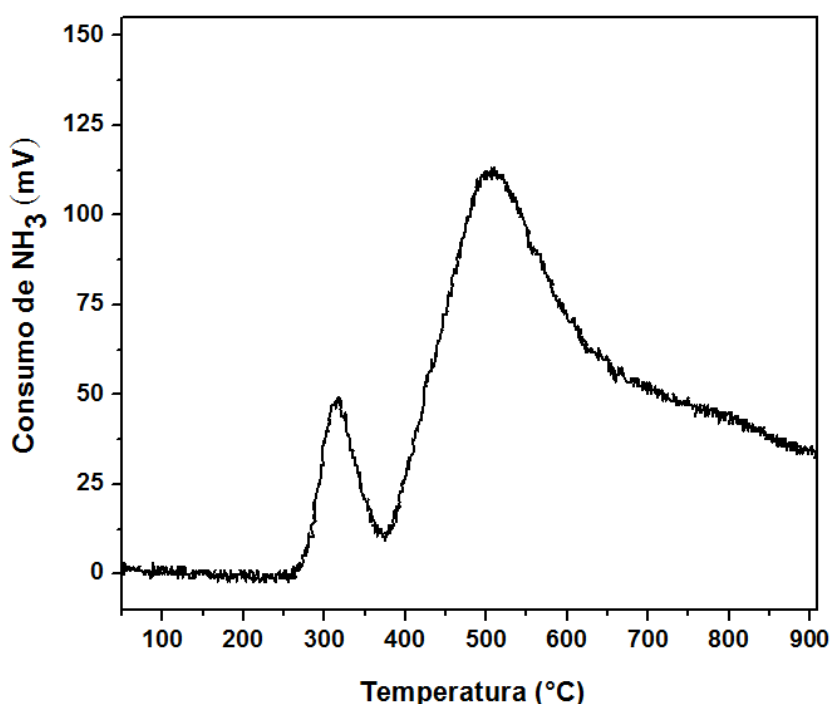


Figura 3.7. Perfil de dessorção à temperatura programada de NH_3 para o catalisador NbOPO_4 .

3.4.3 Screening de catalisadores

O desempenho do catalisador fosfato de nióbio, quanto à desoxigenação do óleo de soja, foi comparado com a performance dos catalisadores convencionais HBeta, ZSM-5, FCC e Pd/C, em condições brandas de reação. Na Tabela 3.1 (pág.39) são apresentadas as condições de calcinação, nas quais os catalisadores foram submetidos previamente às reações, para a ativação dos mesmos.

Os rendimentos em produtos líquidos obtidos a partir das reações usando diferentes catalisadores e a partir da reação conduzida sem catalisador (reação branco) são apresentados na Tabela 3.4. Considerando a massa molecular média do óleo de soja ($875,0 \text{ g mol}^{-1}$), o rendimento teórico máximo de hidrocarbonetos líquidos é em torno de 85-90% (m/m), sendo o restante referente à desoxigenação via formação de ácidos graxos livres, com subsequente descarboxilação do ácido (perda de 3 mols de CO_2 para cada mol de triglicerídeo), e/ou descarbonilação (perda de 3 mols de CO e 3 mols de H_2O), e/ou hidrodesoxigenação (formação de H_2O e gás propano). Provavelmente rendimentos maiores do que 85-90% em líquidos podem ser atribuídos a um menor grau de desoxigenação.

Os elevados rendimentos de produtos líquidos mostrados na Tabela 3.4 para as reações utilizando NbOPO_4 e FCC sinalizam a formação de quantidades mínimas de gases e de coque. Estes apresentaram rendimentos em produtos líquidos similares de 91% e 88% (m/m), respectivamente.

Tabela 3.4. Rendimento mássico de produtos líquidos obtidos a partir das reações sem catalisador e usando diferentes catalisadores, nas condições de 350 °C, 15% de catalisador (m/m), 10 bar de N_2 , 5 h e 500 rpm

Catalisador	Rendimento de produto líquido (% m/m)
Sem catalisador	83
NbOPO_4	91
FCC	88
HBeta	50
ZSM-5	70
Pd/C	76

A partir desses resultados foi observado que as zeólitas HBeta e ZSM-5 conduziram a menores rendimentos de produto líquido (50% e 70%, respectivamente), indicando a maior formação de gás ou coque. A elevada área superficial e o caráter ácido destas zeólitas podem estar relacionados com o desempenho destes, principalmente no que tange às propriedades de acidez. Geralmente, o elevado caráter ácido das zeólitas contribuem para o maior craqueamento da matéria-prima, o que comumente promove a formação de gases e coque, ao invés de produtos líquidos.

O catalisador Pd/C apresentou rendimento em produto líquido de 76%, o que sinaliza que este tipo de catalisador, nas condições de reação estudadas, também conduz à formação de gases e/ou coque em maior extensão do que os catalisadores à base de óxidos, NbOPO₄ e FCC.

A conversão do óleo de soja em bio-hidrocarbonetos e o grau de desoxigenação foram avaliados qualitativamente a partir dos espectros no IV dos produtos (Fig. 3.8, pág.54). No espectro de IV do óleo de soja são verificados estiramentos característicos de grupos funcionais de ésteres de cadeia longa, atribuídos aos seus principais constituintes, os triglicerídeos. A banda de baixa intensidade em 3011 cm⁻¹, característica de estiramento C-H de carbono sp² pode ser associada à presença de insaturações nas cadeias carbônicas do óleo. As absorções relacionadas ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos metílicos e metilênicos (CH₃ e CH₂), presentes na estrutura dos triglicerídeos, são evidenciadas pelas bandas em torno de 2926 cm⁻¹ e 2862 cm⁻¹, respectivamente. As bandas em 1460 e 1374 cm⁻¹ referem-se as vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica, respectivamente, destes grupos alifáticos. Observaram-se uma banda em 1745 cm⁻¹, correspondente ao estiramento do grupo carbonila (C=O) de éster, bem como outra referente ao estiramento da ligação éster C-O em 1160 cm⁻¹. (BARBOSA, 2007).

De acordo com os espectros no IV dos produtos observou-se a conversão total dos triglicerídeos, verificada pela não observação das bandas características de ésteres, em 1745 cm⁻¹ e 1160 cm⁻¹. A banda de absorção referente à presença de ácidos carboxílicos (COOH), em 1710 cm⁻¹ (não observada no espectro de IV da matéria-prima) indicou que a conversão do óleo de soja envolve a formação de ácidos graxos livres. Além disso, a redução da intensidade e/ou ausência das bandas em torno de 1745 cm⁻¹ e 1710 cm⁻¹, características dos grupos carbonilas, C=O, de ésteres e ácidos carboxílicos, respectivamente, podem ser correlacionadas com a redução de compostos oxigenados nos produtos. A intensidade destas bandas permitem estimar o grau de desoxigenação dos produtos sintetizados.

Por exemplo, os espectros no IV do produto da reação sem catalisador (reação em branco) e dos produtos obtidos a partir das zeólitas indicaram claramente a presença significativa de ácidos graxos, segundo a banda de pronunciada intensidade em 1710 cm⁻¹, o que qualitativamente implica em um baixo grau de desoxigenação. Em contrapartida, o uso dos catalisadores NbOPO₄ e Pd/C resultou em porcentagens negligenciáveis de compostos oxigenados nos produtos, dada a ausência desta banda de absorção nos espectros no IV dos mesmos. Portanto, a partir destes catalisadores

obtiveram-se além de conversão total dos triglicerídeos, elevado grau de desoxigenação. Verificaram-se em todos os espectros as bandas características de alcanos saturados, estas centradas em 2920 e 2860 cm^{-1} , bem como em 1460 e 1374 cm^{-1} . As bandas de absorção de baixa intensidade na região entre 900–650 cm^{-1} confirmam a presença hidrocarbonetos, podendo ser atribuídas à deformação angular C-H de alcanos e/ou olefinas, bem como de compostos aromáticos (BARBOSA, 2007).

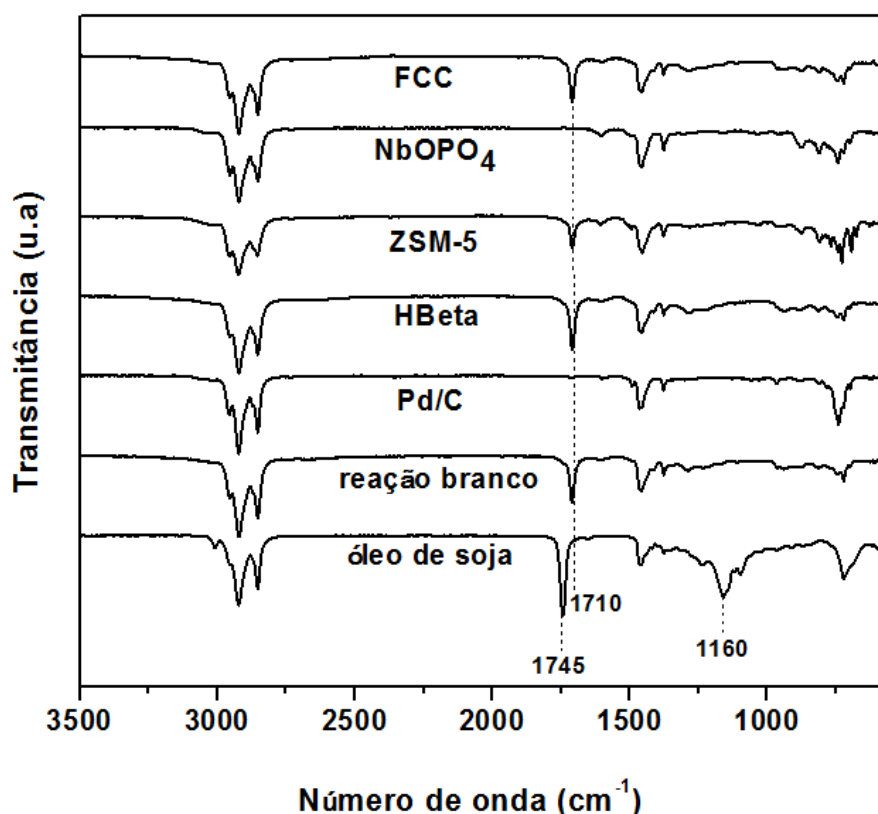


Figura 3.8. Espectros no IV da matéria-prima e dos produtos líquidos obtidos a partir das reações sem catalisador e usando diferentes catalisadores.

Na Tabela 3.5 são apresentados os teores de hidrocarbonetos, especificando a classe de compostos, ou seja: teor de compostos oxigenados e o teor total de hidrocarbonetos (HCs) em cada produto de reação, determinados a partir da análise por CG-MS. Os principais hidrocarbonetos formados ao longo das reações usando-se diferentes catalisadores foram alcanos (lineares e ramificados), cicloalcanos, olefinas e compostos aromáticos.

Tabela 3.5. Teor (% m/m) de cada classe de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e total de hidrocarbonetos obtidos nos produtos líquidos das reações conduzidas em atmosfera de N₂, sem catalisador (Branco) e usando diferentes catalisadores, de acordo com a análise por CG-EM

Catalisador	Teor de compostos (%)						Total de HCs (%)
	Alcanos	Isoalcanos	Cicloalcanos	Olefinas	Compostos Aromáticos	Compostos Oxigenados	
Branco	29	2	2	12	2	47	53
NbOPO ₄	36	19	5	1	25	14	86
FCC	43	1	2	0	22	32	68
HBeta	7	0	0	1	23	69	31
ZSM-5	1	0	0	0	83	16	84
Pd/C	26	25	0	2	46	1	99

Condições de reação: 350 °C, 15% de catalisador (m/m), 10 bar de N₂, 5 h e 500 rpm

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 3.5 observaram-se altos rendimentos de compostos aromáticos, principalmente a partir dos catalisadores ZSM-5 (83%) e Pd/C (46%). A partir das zeólitas HBeta e ZSM-5 foram produzidos basicamente compostos aromáticos e um baixo teor de alcanos saturados (7% e 1%, respectivamente), isso provavelmente devido à ocorrência predominante de reações de craqueamento que levam à formação de olefinas, as quais são precursores para a formação de compostos aromáticos. Cabe ressaltar que a presença de alto teor de compostos aromáticos nos combustíveis pode causar problemas na combustão, como por exemplo formação de fuligem, mas também pode ser um bom componente para gasolinas aumentando sua octagem, desde que destile na faixa deste combustível. Portanto, nas condições de reação investigadas, tanto o catalisador Pd/C quanto as zeólitas ZSM-5 e HBeta mostraram-se inadequados para a obtenção majoritária de hidrocarbonetos saturados, com teores inferiores ao da reação Branco, não catalisada.

O catalisador mais promissor neste estudo foi o NbOPO₄, em razão da obtenção de maiores rendimentos em alcanos lineares e ramificados, resultando em um produto com teor de alcanos de 60%. Apresentou também atividade catalítica com seletividade para

formação de alcanos ramificados e cicloalcanos, o que é bastante relevante para a obtenção de biocombustíveis com boas propriedades a frio, principalmente para o bioquerosene de aviação.

Em termos de grau de desoxigenação, os catalisadores HBeta e FCC não favoreceram significativamente as reações de desoxigenação quando comparados com a reação branco, resultando em baixos teores de hidrocarbonetos (31% e 68%, respectivamente). A partir da zeólita ZSM-5 obteve-se um alto grau de desoxigenação, presumivelmente devido a elevada taxa de reações de craqueamento. Também tanto o catalisador NbOPO_4 quanto o Pd/C mostraram-se bastante eficientes para a desoxigenação do óleo de soja e, conseqüentemente, na obtenção de elevados rendimentos de hidrocarbonetos (86% e 99%, respectivamente). O produto da reação não catalisada apresentou baixo teor de hidrocarbonetos (53%), o que destaca a importância dos catalisadores neste processo de desoxigenação.

O teor teórico dos diferentes tipos de biocombustíveis, passíveis de serem obtidos, foi estimado levando em consideração o tamanho das cadeias de hidrocarbonetos, de acordo com os dados obtidos por CG-EM. Na Figura 3.9 (pág.57) estão apresentadas as porcentagens de biocombustíveis que poderiam ser formulados como biogasolina, bioquerosene de aviação e diesel verde. Considerou-se para a fração de biogasolina, o intervalo de hidrocarbonetos de C5 e C9, para o bioquerosene de aviação entre C9 e C16 e para diesel verde a fração de hidrocarbonetos de C15 a C21 (KARATZOS *et al.*, 2017; ZHANG; ZHAO, 2015), conforme mencionado anteriormente. Nota-se que a soma do percentual das frações de combustíveis para cada produto pode ser superior a 100%, devido à ocorrência de cadeias com o mesmo número de carbonos sendo contabilizadas para mais de um tipo de biocombustível.

Com base na Figura 3.9 (pág.57) observou-se que o produto da reação branco e dos obtidos a partir dos catalisadores HBeta e FCC apresentaram distribuições similares e baixos rendimentos nos biocombustíveis de interesse. A zeólita ZSM-5 favoreceu substancialmente a produção de biogasolina, enquanto os catalisadores Pd/C e NbOPO_4 favorecem significativos rendimentos em bioquerosene de aviação.

Apesar do uso do catalisador Pd/C resultar em maiores rendimentos em biocombustíveis (bioquerosene de aviação, 62%; diesel verde, 38% e biogasolina, 16%) quando comparado com o desempenho do catalisador NbOPO_4 , deve-se ressaltar que a composição destes biocombustíveis incluem grandes quantidades de compostos aromáticos, o que não é desejável. Destaca-se que o catalisador NbOPO_4 apresentou grande potencial para a produção de bioquerosene (58% de rendimento), biogasolina

(21%) e diesel verde (37%), com composição mais adequada em termos de hidrocarbonetos saturados. Portanto, este *screening* de catalisadores indicou que o NbOPO₄ apresentou melhor desempenho nestas condições de reação, levando a um produto interessante, que apresenta bons rendimentos em alcanos e isoalcanos.

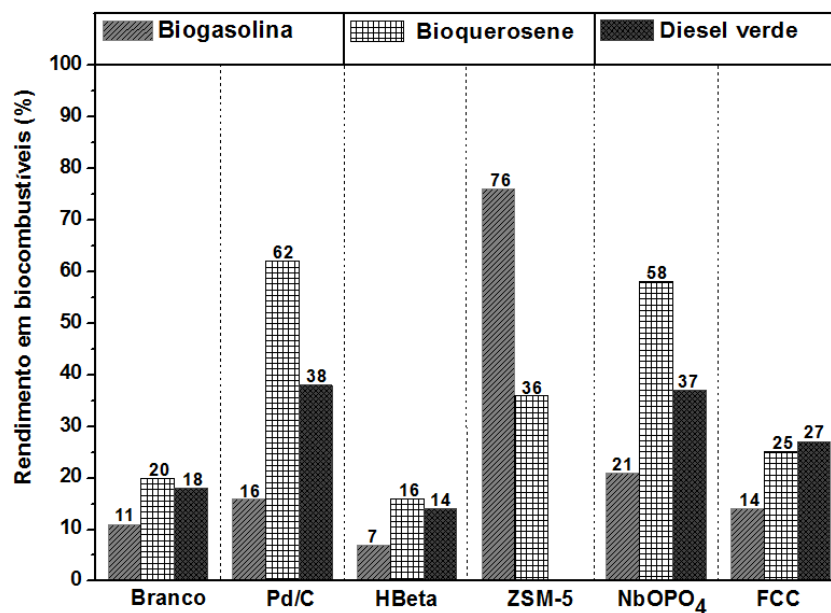


Figura 3.9. Rendimento teórico de biocombustíveis nos produtos líquidos obtidos a partir das reações conduzidas em atmosfera de N₂, sem catalisador (Branco) e usando diferentes catalisadores.

3.4.4 Performance do catalisador NbOPO₄ em atmosfera de N₂ em diferentes condições de reação

Considerando os resultados promissores obtidos na etapa de *screening* com o catalisador NbOPO₄, a performance deste catalisador foi investigada sob diferentes condições de reação. Variou-se a quantidade de catalisador (0, 7,5, 15 e 25% m/ m), o tempo de reação (3 e 5 h) e a temperatura de reação (300 °C e 350 °C), conforme já descrito nesse capítulo, pág. 39. As condições de reação, bem como os códigos associados com cada reação e seu respectivo produto são apresentadas na Tabela 3.6 (pág. 58).

Tabela 3.6. Códigos dos produtos das reações de desoxigenação do óleo de soja em diferentes condições experimentais, usando o catalisador NbOPO₄, em atmosfera de 10 bar de N₂

Códigos	% de catalisador (m/m)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
R1	0	5	350
R2	7,5	5	350
R3	15	5	350
R4	25	5	350
R5	15	3	350
R6	15	5	300

Na Figura 3.10 (pág.59) são mostrados os teores de hidrocarbonetos nos produtos líquidos em função da massa de catalisador, tempo e temperatura de reação, para todas as reações conduzidas na atmosfera de N₂. A partir da reação realizada sem catalisador (R1) obtiveram-se 53% de hidrocarbonetos no produto líquido. Esta percentagem razoável de hidrocarbonetos é resultado do craqueamento térmico, que levou à formação de alcanos e olefinas. O aumento da quantidade de catalisador afetou substancialmente os rendimentos de hidrocarbonetos. Aumentando a percentagem de NbOPO₄ de 7,5% para 25% (R2 e R4), os teores de hidrocarbonetos aumentaram gradualmente de 76% para 90%. Para a reação conduzida com 15 % de catalisador (R3) observou-se um rendimento de 86% de hidrocarbonetos. Estes resultados indicaram que a presença do fosfato nióbio como catalisador foi fundamental para alcançar maiores graus de desoxigenação (maiores teores de hidrocarbonetos).

Comparando os rendimentos de hidrocarbonetos em diferentes tempos de reação, notou-se que o aumento do tempo de reação de 3 h (R5) para 5 h (R3) resultou em maior teor de hidrocarbonetos, de 67% para 86%. O efeito da temperatura de reação também foi investigado. A reação conduzida a 350 °C (R3) resultou em maior rendimento de hidrocarbonetos (86%) do que a 300 °C (R6), a qual apresentou 76% de hidrocarbonetos. Portanto, os resultados evidenciaram que a quantidade de catalisador, o tempo e a temperatura de reação são fatores muito importantes nesse processo de conversão e afetam os rendimentos de hidrocarbonetos. Quanto maior os valores destes parâmetros, maior a conversão. A soma do teor de hidrocarbonetos e compostos oxigenados resulta em 100%, o que significa que quanto maior o teor de

hidrocarbonetos, menor é o teor de compostos oxigenados. Ou seja, o teor de hidrocarbonetos implica no grau de desoxigenação alcançado em cada reação.

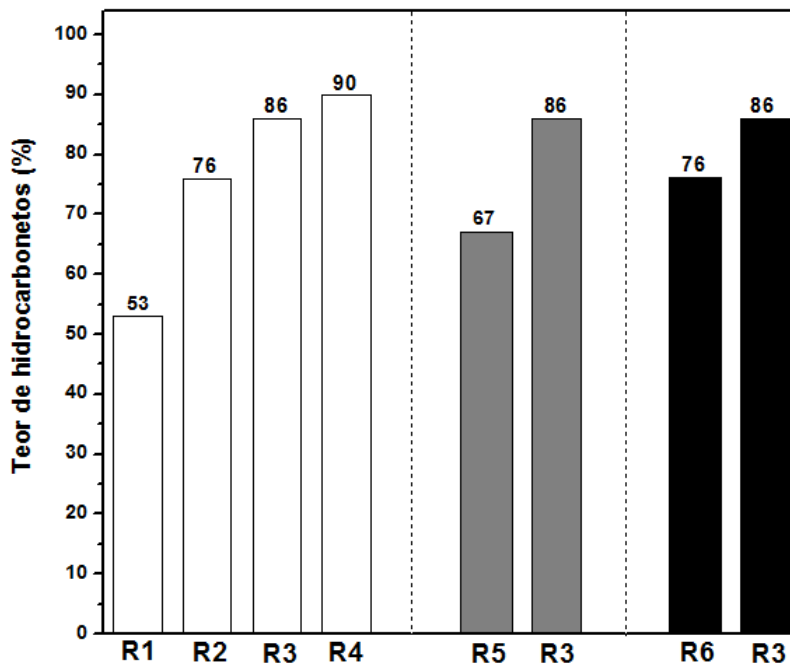


Figura 3.10. Teor de hidrocarbonetos nos produtos líquidos em função da massa de catalisador, tempo e temperatura de reação, determinado por CG-EM.

Os espectros na região do infravermelho (IV) dos produtos obtidos são representados na Figura 3.11 (pág. 60) e contribuem para a avaliação do grau de desoxigenação de cada reação, da conversão do óleo de soja e da composição dos produtos. Com base nos espectros no IV dos produtos não foram observadas as bandas referentes a presença de éster nas cadeias dos triglicerídeos, estas em torno de 1745 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} , indicando a conversão total destes triglicerídeos. Como consequência, foi notado o aparecimento de uma banda, característica de ácido carboxílico em 1710 cm^{-1} , sinalizando que a conversão do óleo envolve uma etapa de obtenção de ácido graxo livre. A redução da intensidade e/ou ausência das bandas em 1740 cm^{-1} (de ésteres) e 1710 cm^{-1} (de ácidos carboxílicos), indicaram o grau de desoxigenação por comparação com o espectro no IV da matéria-prima (óleo de soja).

Por exemplo, para o branco que é a reação sem catalisador (R1) a presença de ácidos graxos livres no produto é claramente evidenciada pela presença da banda em 1710 cm^{-1} , sinalizando baixo grau de desoxigenação. Por outro lado, a intensidade da banda de absorção em 1710 cm^{-1} diminuiu consideravelmente com o aumento da porcentagem de NbOPO_4 (R1 para R4), temperatura (R6 para R3) e tempo de reação (R5 para R3).

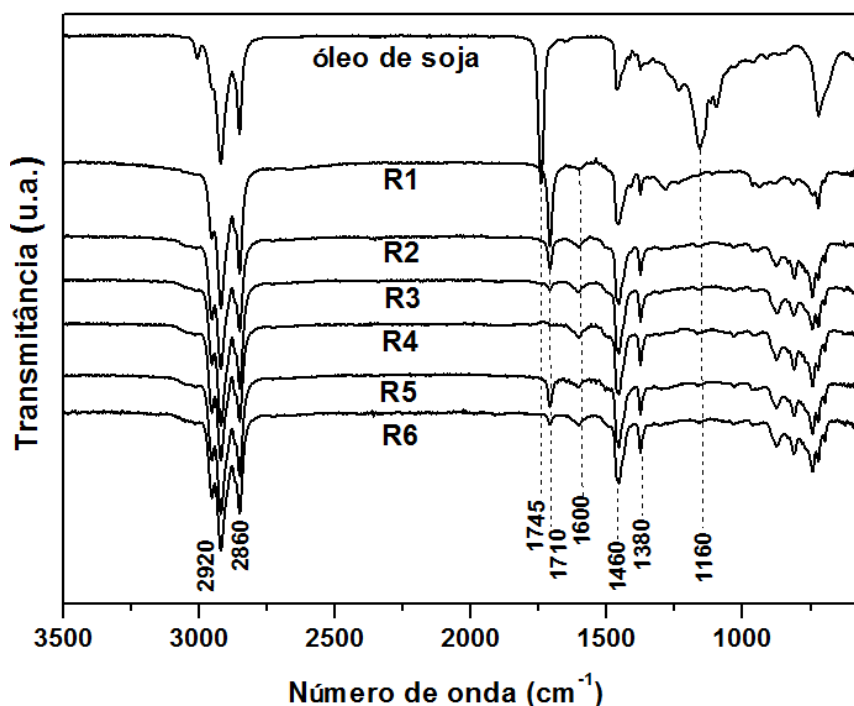


Figura 3.11. Espectros na região do IV do óleo de soja e dos produtos R1-R6, obtidos a partir das reações conduzidas em atmosfera de N₂.

Verificaram-se em todos os espectros as bandas características de alcanos saturados, estas centradas em 2920 e 2860 cm⁻¹, bem como em 1460 e 1374 cm⁻¹. O perfil das bandas de absorção na região de 900–650 cm⁻¹ combinadas com a banda de baixa intensidade em 1600 cm⁻¹ sugerem a presença de compostos aromáticos. A banda em torno de 720 cm⁻¹ observada no espectro no IV da matéria-prima deve-se à vibração de deformação angular fora do plano de {CH₂}_n de alcanos e/ou olefinas (BARBOSA, 2007).

A distribuição dos constituintes de cada produto, obtido a partir da conversão do óleo de soja em função da massa do catalisador, é mostrada na Figura 3.12 (pág.61). Os principais compostos formados ao longo das reações foram alcanos lineares e ramificados, cicloalcanos, olefinas e compostos aromáticos. Maiores porcentagens de NbOPO₄ resultaram em maiores rendimentos em compostos desejados para formulações dos combustíveis, tais como compostos saturados (alcanos lineares e ramificados). O teor de alcanos lineares aumentou de 29% para 38%, quando a massa de catalisador aumentou de 0% para 25%, indicando que a maioria dos alcanos lineares são advindos do craqueamento térmico e que o catalisador NbOPO₄ não influenciou substancialmente na formação destes compostos.

Destaca-se que o catalisador em estudo favoreceu consideravelmente o aumento do rendimento de alcanos ramificados (Isoalcanos), de 1% a 19%, o que significa que o NbOPO_4 atuou efetivamente nas reações de isomerização, quando usado de 7,5% a 25%. Além disso, este atuou significativamente nas reações de formação de compostos aromáticos. A partir da Figura 3.12 pode ser observado que o rendimento de aromáticos aumentou acentuadamente enquanto que o rendimento de olefinas diminuiu. A reação na ausência de catalisador levou à produção de olefinas em rendimentos notáveis (12%). Em contraste, na presença do catalisador este teor cai a 0% e pode ser observado um expressivo rendimento de compostos aromáticos (até 36%). Esta tendência sugere que um dos produtos primários da decomposição térmica e/ou catalítica dos triglicerídeos seria possivelmente as olefinas, as quais estão envolvidas em reações secundárias levando à formação de compostos aromáticos a partir de reações catalisadas nos sítios ácidos do fosfato de níbio.

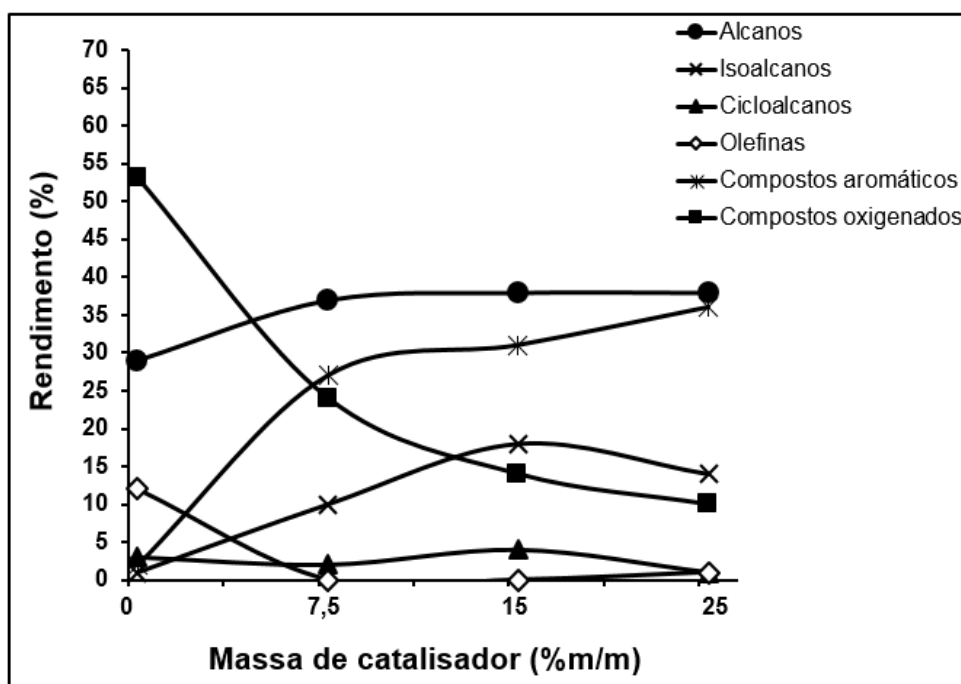


Figura 3.12. Distribuição dos compostos formados em função da massa de catalisador para a conversão do óleo de soja, usando o catalisador NbOPO_4 nas condições de 350 °C, 5 h e 10 bar de N_2 .

A distribuição dos produtos apresentada na Figura 3.12 também indicou que o catalisador NbOPO_4 foi fundamental na desoxigenação do óleo de soja, reduzindo exponencialmente o teor de compostos oxigenados (53% para 10%) com o aumento da massa do catalisador. Acredita-se que este teor de compostos oxigenados poderia ter

sido minimizado se a temperatura da reação fosse superior a 350°C, o que é impossível de se alcançar com o reator utilizado, que já trabalhou no limite durante este estudo.

Os cromatogramas totais de íons complementam os dados já relatados e apresentam o perfil em termos de composição dos produtos obtidos a partir das reações com o catalisador NbOPO_4 (usando diferentes porcentagens) e do produto da reação branco (sem catalisador) (Figura 3.13). Os principais compostos formados nestas condições de reação, em atmosfera de N_2 , foram alcanos lineares, destacando-se a presença majoritária de *n*-pentadecano, C15, *n*-heptadecano C17, *n*-tridecano, C13, e *n*-hexadecano, C16, bem como *n*-tetradecano, C14 e *n*-dodecano, C12. Observa-se a presença majoritária de compostos leves, na faixa do bioquerosene de aviação (C9-C15). No cromatograma do produto da reação sem catalisador observou-se a presença significativa de compostos oxigenados.

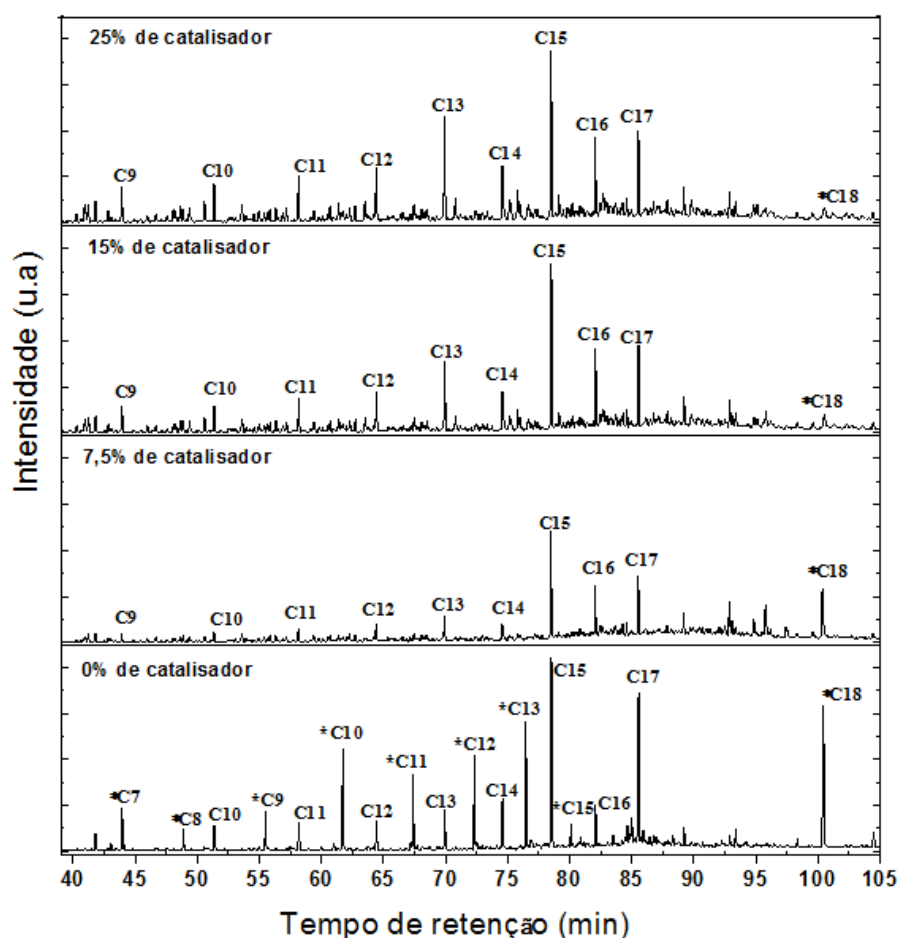


Figura 3.13. Cromatogramas totais de íons dos produtos obtidos a partir das reações em atmosfera de N_2 com o catalisador NbOPO_4 (usando diferentes porcentagens de catalisador) e sem catalisador (reação branco). * refere-se a compostos oxigenados.

O fosfato de nióbio, como catalisador do processo de conversão do óleo de soja, atuou na produção de uma ampla gama de bio-hidrocarbonetos, com diferentes tamanhos e volatilidade. Os produtos obtidos podem ser usados para formular biogasolina (hidrocarbonetos de C5 a C10), bioquerosene de aviação (hidrocarbonetos de C9 a C16) e diesel verde (hidrocarbonetos de C15 a C21), como mencionado anteriormente. As proporções semiquantitativas destes biocombustíveis foram calculadas usando-se os dados obtidos pela análise de CG-EM, de acordo com os tamanhos da cadeia dos hidrocarbonetos. Na Figura 3.14 são apresentadas as distribuições destas frações nos produtos das reações em atmosfera de N₂, segundo diferentes condições experimentais. Observou-se baixas porcentagens de hidrocarbonetos que correspondem a gasolina automotiva, isto é, hidrocarbonetos mais leves. As frações de biogasolina foram as frações menos favorecidas sob estas condições de reação, obtendo-se rendimentos de 11% a 30%. O rendimento em hidrocarbonetos que correspondem à fração de diesel verde variou de 15% a 37%. Em contraste, é notável o grande potencial do catalisador NbOPO₄ para a produção de bioquerosene de aviação (hidrocarbonetos na faixa de C9 a C15), com rendimentos entre 21% e 58%, provavelmente como consequência de reações simultâneas de craqueamento e isomerização.

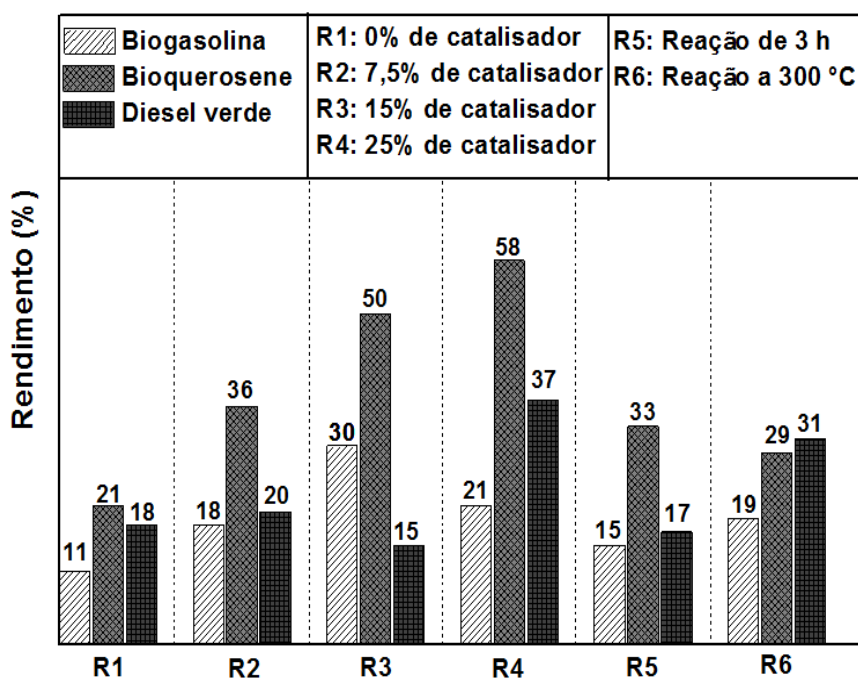


Figura 3.14 Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, bioquerosene e diesel verde nos produtos das reações R1-R6.

Comparando os resultados (Figura 3.14) obtidos para o produto R3 e R5 foi possível avaliar o efeito do tempo de reação, 5 h e 3 h, respectivamente. Ambas as reações foram realizadas com a mesma quantidade de catalisador (15%) e temperatura (350 °C). Como esperado, maior tempo de reação (5 h - R3) favoreceu maiores conteúdos de compostos leves (biogasolina e bioquerosene de aviação) em comparação com menor tempo (3 h - R5). Comparando os resultados de R3 e R6, foi possível avaliar o efeito da temperatura de reação, nas condições fixas de 15% de catalisador, 5 h e 10 bar de N₂. O produto R6, correspondente à reação realizada a 300 °C, apresentou maior teor de compostos na faixa de diesel verde (31%), em relação ao produto R3 (15%), realizado a 350 °C em que o teor de diesel verde reduziu à metade. Ou seja, quanto maior o tempo e a temperatura maior a extensão das reações de craqueamento.

A otimização com relação à produção de hidrocarbonetos proporcionou (a partir da reação R4) elevados rendimentos de biocombustíveis. Hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação foram obtidos em maiores proporções neste processo (58%), e incluem hidrocarbonetos tais como alcanos lineares e ramificados, bem como compostos aromáticos, sem a presença significativa de cicloalcanos, olefinas e compostos oxigenados. R4 apresenta-se muito atraente para formulações com querosene fóssil, principalmente do tipo "*bio-jet fuel plus aromatics*" (SPK/A), cuja composição de compostos aromáticos pode chegar até 20%, segundo a ASTM D7566.

3.4.5 Performance do catalisador NbOPO₄ no processo HEFA

O desempenho do catalisador NbOPO₄ foi investigado no hidrocessamento do óleo de soja, utilizando baixa pressão de hidrogênio (10 bar H₂), com o objetivo de otimizar o rendimento em hidrocarbonetos saturados em uma rota de custo mínimo. Parâmetros como quantidade de catalisador (0, 7,5, 15 e 25% m/ m), temperatura (300 °C e 350 °C) e tempo de reação (3 e 5 h) foram também avaliados na produção de bio-hidrocarbonetos, conforme já descrito nesse capítulo, pág. 40. Os códigos associados a cada reação e produto e os parâmetros de reação são mostrados na Tabela 3.7 (pág. 65).

Tabela 3.7. Códigos dos produtos das reações de desoxigenação do óleo de soja em diferentes condições, usando o catalisador NbOPO₄, em atmosfera de 10 bar de H₂

Códigos	% de catalisador (m/m)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
P1	0	5	350
P2	7,5	5	350
P3	15	5	350
P4	25	5	350
P5	15	3	350
P6	15	5	300

Avaliou-se a conversão e o grau de desoxigenação, qualitativamente (Figura 3.15), a partir dos espectros no IV dos produtos P1-P6.

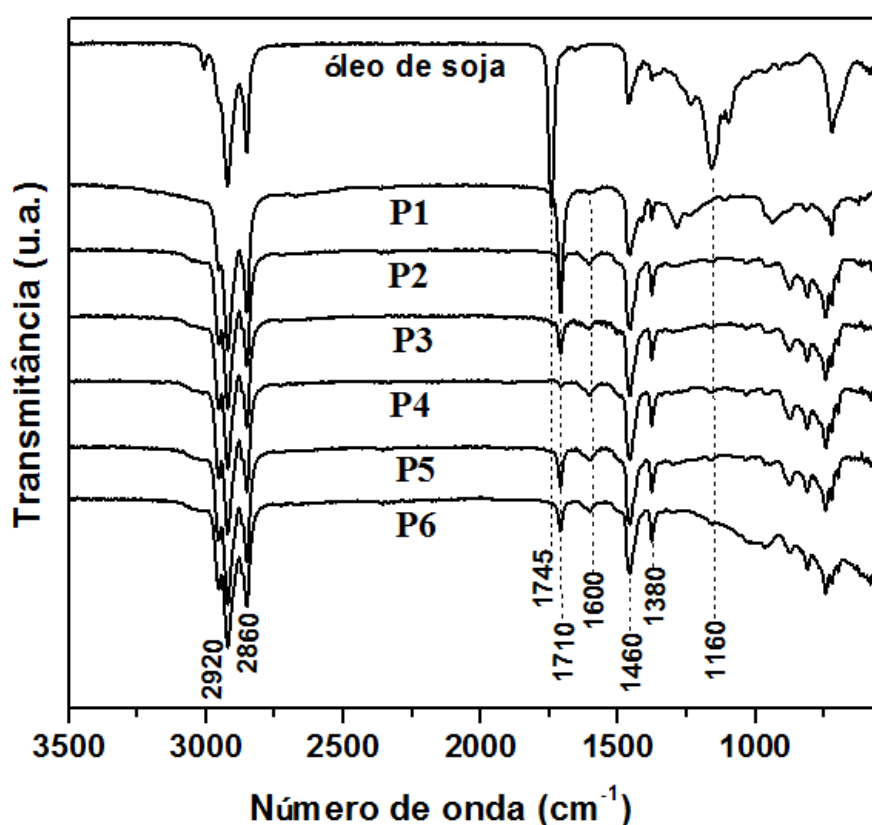


Figura 3.15. Espectros na região do IV do óleo de soja e dos produtos P1-P6, obtidos a partir das reações conduzidas em atmosfera de H₂, conforme Tabela 3.7.

Comparando os espectros de IV dos produtos (P1 a P6) com o espectro no IV do óleo de soja, não foi observada a banda referente a ésteres (1745 cm^{-1}), o que significa que ocorreu a conversão total dos triglicerídeos, em todas as reações. Por consequência, observou-se a presença de bandas característica de ácidos carboxílicos em 1710 cm^{-1} , o que indica que a conversão do óleo envolveu a formação de ácidos graxos livres, como já mencionado nas reações em atmosfera de nitrogênio. Vale ressaltar que os espectros são similares aos apresentados na página 60 para as reações em gás inerte.

A intensidade da banda de absorção em 1710 cm^{-1} , é também aqui correlacionada com grau de desoxigenação. De acordo com os espectros no IV dos produtos P1 (branco), P2 (7,5% de catalisador), P3 (15% de catalisador) e P4 (25% de catalisador), o grau de desoxigenação aumentou gradualmente com o aumento da massa de catalisador, uma vez que a intensidade da banda em 1710 cm^{-1} reduziu consideravelmente com o aumento da percentagem de NbOPO_4 . Menores tempos, 3 h, (P5) e temperatura $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (P6) em comparação com maiores tempo e temperatura, 5 h e $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (P3) não afetaram significativamente no grau de desoxigenação, pois a intensidade da banda de absorção em 1710 cm^{-1} nos três espectros foram similares.

As bandas de absorção em aproximadamente 2920 e 2860 cm^{-1} , bem como em 1460 e 1374 cm^{-1} confirmaram a presença de alcanos (hidrocarbonetos) nos produtos. O perfil das bandas entre $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, combinada com a presença da banda de baixa intensidade em 1600 cm^{-1} foi associado à presença de compostos aromáticos.

O teor de hidrocarbonetos em função dos parâmetros de reação, tais como massa de catalisador (0, 7,5, 15 e 25% m/m), tempo de reação (3 e 5 h) e temperatura de reação ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $350\text{ }^{\circ}\text{C}$) estão reunidos na Figura 3.16 (pág.67). Observou-se uma tendência de maiores rendimentos de hidrocarbonetos com o aumento da massa do catalisador, o que implica em maiores graus de desoxigenação. Neste caso, o teor de hidrocarbonetos foi de 30%, 60%, 77% e 97%, para as reações com 0% (branco), 7,5%, 15% e 25% de catalisador, respectivamente.

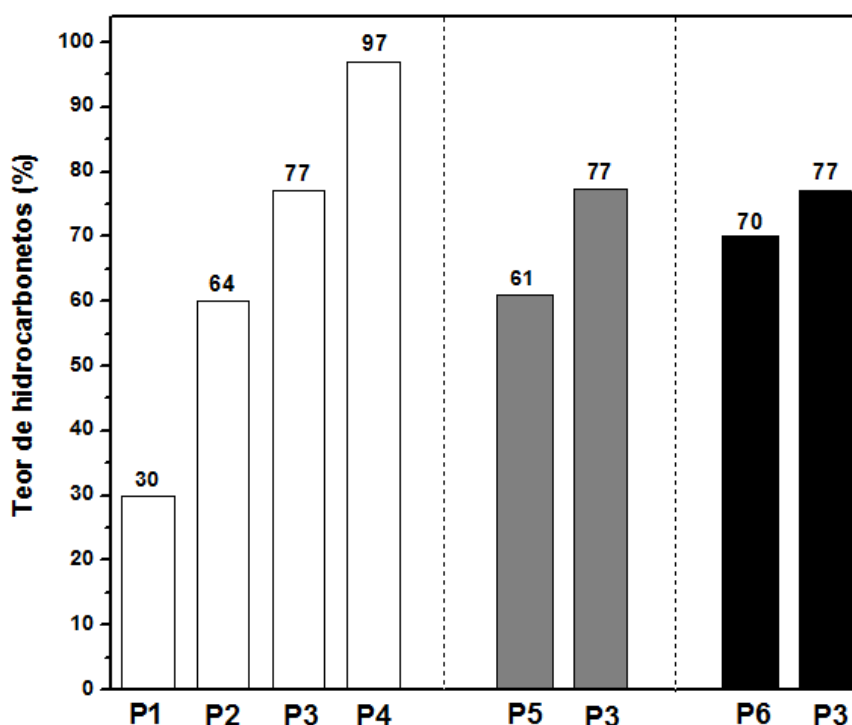


Figura 3.16. Grau de desoxigenação (teor de hidrocarbonetos) em função da massa de catalisador (produtos P1 a P4), tempo de reação (produto P5 comparado com P3) e temperatura de reação (produto P6 comparado com P3).

Em relação ao tempo de reação, nas condições experimentais fixas de 15% de catalisador, 350 °C e 10 bar de H₂, os teores de hidrocarbonetos foram 61% e 77% para as reações realizadas por 3 h e 5 h, respectivamente. Avaliando o desempenho do catalisador a 300 °C e 350 °C, sob as condições experimentais fixas de 15% de catalisador, 5 h e 10 bar de H₂, a reação conduzida a temperatura mais alta (350 °C) levou a um maior rendimento em hidrocarbonetos (77%) do que a 300 °C (70%). Esses resultados sinalizaram que a atividade catalítica do NbOPO₄ foi fundamental para alcançar maiores graus de desoxigenação. Portanto, todos esses parâmetros avaliados afetaram substancialmente na desoxigenação do óleo de soja. Quanto maior a quantidade do catalisador, o tempo e temperatura da reação, maiores são os graus de desoxigenação.

Na Figura 3.17 é mostrada a distribuição percentual dos compostos obtidos a partir das reações do óleo de soja em função da massa de catalisador, em atmosfera de 10 bar de H_2 . Neste caso, assim como em atmosfera de N_2 , foram obtidos como produtos das reações compostos saturados (alcanos lineares, ramificados e ciclícos), bem como compostos aromáticos e olefinas.

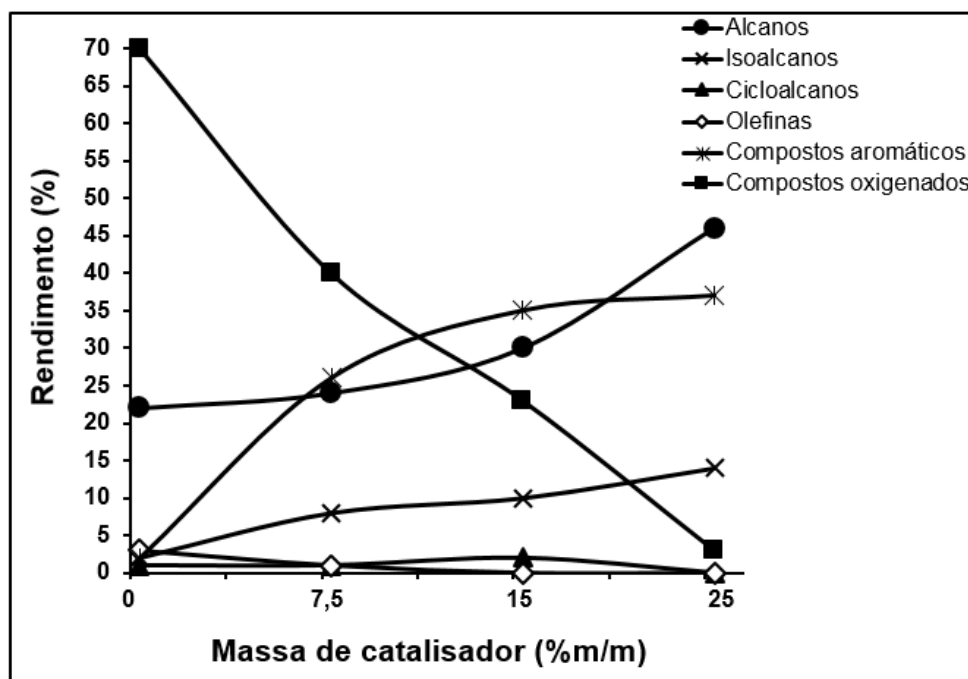


Figura 3.17. Distribuição dos compostos formados em função da massa de catalisador para a conversão do óleo de soja, usando o catalisador $NbOPO_4$ nas condições de 350 °C, 5 h e 10 bar de H_2 .

Comparando os teores de compostos oxigenados nos produtos das reações sem catalisador (0% de catalisador) e com 7,5%, 15% e 25% de catalisador observou-se que o catalisador $NbOPO_4$ tem papel fundamental nas reações de desoxigenação. O teor de compostos oxigenados diminuiu significativamente (70% para 3%) com o aumento da quantidade de catalisador, desempenho melhor do que o obtido em atmosfera de nitrogênio. As curvas de distribuição de alcanos e isoalcanos apresentaram tendência crescente e gradual à medida que a quantidade de catalisador aumentou. Maiores porcentagens de $NbOPO_4$ levaram ao maior rendimento dos compostos desejados para formulações como combustíveis, como por exemplo, compostos saturados constituídos por alcanos lineares e alcanos ramificados. O teor de alcanos lineares aumentou significativamente de 22% (P1) para 46% (P4), comparando a reação não catalisada com a reação realizada com 25% de $NbOPO_4$.

O catalisador NbOPO_4 também apresentou uma boa atividade catalítica para reações de isomerização, resultando em um rendimento considerável de isoalcanos (8-14%). Além disso, este atuou efetivamente nas reações envolvendo a formação de compostos aromáticos. A partir da Figura 3.16 (pág.71) foi observado que o rendimento de compostos aromáticos aumentou acentuadamente usando o catalisador NbOPO_4 , até 15%, com a tendência de manter-se quase inalterado, com um patamar para maiores quantidades de catalisador (25%).

Na Tabela 3.8 são apresentadas as composições dos produtos de cada reação, incluindo o teor de compostos oxigenados e o seu complementar, o teor total de hidrocarbonetos. Em termos de rendimento obteve-se de 22 a 46% de alcanos saturados, entre 2-14% de isoalcanos e de 24 a 37% de compostos aromáticos.

Tabela 3.8. Conteúdo de cada classe de hidrocarbonetos, de compostos oxigenados e de hidrocarbonetos totais nos produtos líquidos obtidos a partir das reações em atmosfera de H_2

Produtos	Teor de compostos (%)						Total (%) de hidrocarbonetos
	Alcanos	Isoalcanos	Cicloalcanos	Olefinas	Compostos aromáticos	Compostos oxigenados	
P1	22	2	1	3	2	70	30
P2	24	8	1	1	26	40	60
P3	30	10	2	0	35	23	77
P4	46	14	0	0	37	3	97
P5	30	10	2	0	19	39	61
P6	25	14	1	1	29	30	70

Os cromatogramas totais de íons totais dos produtos P1 (0% de catalisador) e P4 (25% de catalisador) são apresentados na Figura 3.18, pág. 70. No cromatograma do produto de reação sem catalisador (P1) observou-se a presença considerável de compostos oxigenados (70%). De acordo com o cromatograma referente ao produto P4 (25% de catalisador) verificou-se que este produto contém baixo teor de compostos

oxigenados (3%). Os principais compostos obtidos nestas condições de reação foram alcanos lineares, dentre os quais pode-se citar *n*-pentadecano, C15, *n*-heptadecano C17, *n*-tridecano, C13 e *n*-hexadecano, C16. Estes resultados indicaram a predominância de compostos leves, na faixa de bioquerosene (C9-C16).

A presença de inúmeros picos de baixa intensidade corresponde a alcanos ramificados (14% de Isoalcanos), bem como a compostos aromáticos (37%). O considerável rendimento em isoalcanos é um resultado importante para a obtenção de biocombustíveis com boas propriedades a frio. O elevado teor de compostos aromáticos pode ser reduzido, se necessário, usando maiores pressões de H₂ ou fazendo-se a combinação do fosfato de nióbio com metais com elevada função hidrogenante e/ou a partir de um segundo estágio com catalisadores metálicos, como por exemplo Pd/C.

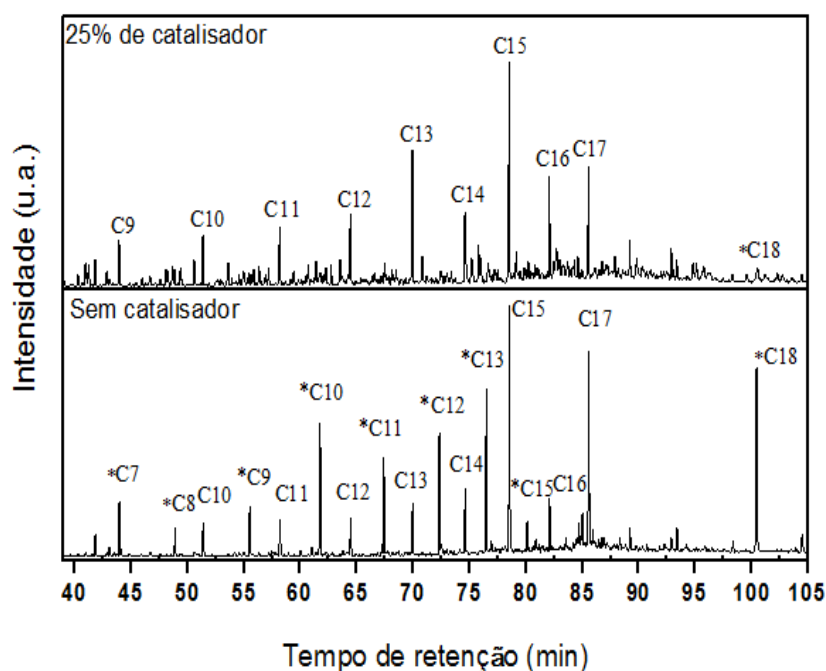


Figura 3.18. Cromatogramas totais de íons dos produtos obtidos a partir das reações em atmosfera de H₂ com o catalisador NbOPO₄ (usando 25% de catalisador) e sem catalisador (reação branco). * refere-se a compostos oxigenados.

Os percentuais das frações de biogasolina, bioquerosene e diesel verde nos produtos das reações conduzidas em atmosfera de H₂, de acordo com os diferentes parâmetros de reação avaliados são mostrados na Figura 3.19, (pág. 71). As proporções semiquantitativas desses biocombustíveis foram calculadas usando dados de CG-EM e tamanhos de cadeia dos hidrocarbonetos. As frações de biogasolina foram obtidas com rendimentos entre 8% e 18%, bioquerosene entre 14% e 62% e diesel verde entre 14%

e 40%. A distribuição das frações de biocombustíveis indicou a predominância de maiores rendimentos de bioquerosene, sendo menos favorecida a obtenção de biogasolina.

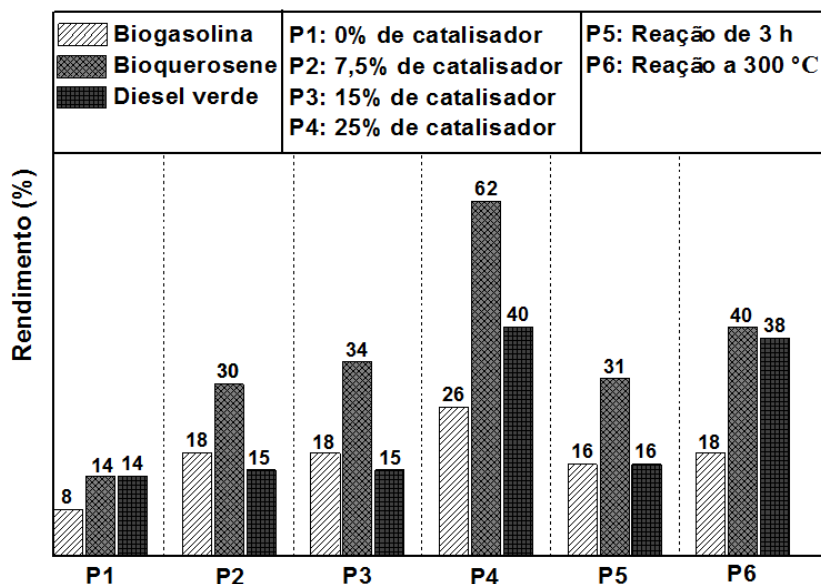


Figura 3.19. Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, bioquerosene e diesel verde nos produtos das reações P1-P6.

3.4.6 Comparação entre a performance do catalisador NbOPO₄ em atmosfera de N₂ e em H₂

Na Tabela 3.9 são apresentados os graus de desoxigenação (eficiência de desoxigenação) das reações em diferentes condições experimentais, tanto em atmosfera de N₂ quanto em atmosfera de H₂.

Tabela 3.9. Grau de desoxigenação (GD) das reações de desoxigenação do óleo de soja em diferentes condições experimentais, usando o catalisador NbOPO₄

Condições experimentais das reações			GD em atmosfera de N ₂ (%)	GD em atmosfera de H ₂ (%)
% de catalisador (m/m)	Tempo (h)	Temperatura (°C)		
0	5	350	47	30
7,5	5	350	76	64
15	5	350	86	77
25	5	350	90	97
15	3	350	67	61
15	5	300	76	70

Com base na Tabela 3.9 (pág.71) foi possível comparar a eficiência de desoxigenação nas diferentes atmosferas de trabalho. Verificou-se que quando empregado de 0% a 15% de NbOPO₄ na reação, obtiveram-se maiores graus de desoxigenação a partir das reações conduzidas em atmosfera de N₂. No entanto, utilizando 25% de NbOPO₄ na reação, a eficiência de desoxigenação é maior em atmosfera de H₂. Possivelmente neste último caso, devido à grande quantidade de NbOPO₄, o hidrogênio passa atuar nas reações de desoxigenação, sendo ativado na superfície do catalisador de modo a promover, por exemplo, reações de desoxigenação.

De acordo com os resultados obtidos via espectroscopia na região do infravermelho, foi possível inferir que independente da atmosfera de reação obteve-se um maior grau de desoxigenação empregando maiores porcentagens de NbOPO₄.

Em termos de composição, também não foram observadas variações expressivas com relação ao perfil de distribuição das classes de compostos em cada produto, comparando-se as Figuras 3.12 e 3.17. Porém, verificou-se que em atmosfera de H₂ o catalisador contribuiu efetivamente na obtenção de alcanos lineares, resultando em um aumento significativo no rendimento destes com o aumento da massa de catalisador usada nas reações. Este comportamento não foi observado em atmosfera de N₂, obtendo-se rendimentos que seguem a tendência de um platô.

Outra diferença observada foi que em atmosfera de H₂ obteve-se grau de desoxigenação em torno de 100% (97%), enquanto que em atmosfera de N₂ obteve-se no máximo 90%. Estes resultados podem estar relacionados com o fato de que na presença de H₂ o fosfato de nióbio pode perder oxigênio de redes, por redução, de forma a expor sítios ácidos fortes de Lewis (Nb⁵⁺). Além disso, ocorre a formação de uma fase deficiente de oxigênio, a qual tem alta propensão para a adsorção dos átomos de oxigênios dos triglicerídeos e/ou intermediários oxigenados (XIA *et al.*, 2016).

Tanto em atmosfera de N₂ quanto de H₂, os principais compostos formados nas condições de reação estudadas foram alcanos lineares, destacando a presença majoritária de *n*-pentadecano, C15, *n*-heptadecano C17, *n*-tridecano, C13, e *n*-hexadecano, C16. Observou-se uma tendência similar na distribuição das frações de biocombustíveis em ambas as atmosferas de trabalho, com predominância de maiores frações de bioquerosene. Cabe ressaltar que os elevados rendimentos em bioquerosene de aviação são extremamente interessantes, dada a atual importância deste combustível, que tem sido foco de grande demanda, tanto no setor aéreo quanto por parte das agências governamentais.

Os melhores resultados considerando rendimentos em bicomcombustíveis foram obtidos a partir das reações R4 (25% de catalisador, 10 bar de N₂) e P4 (25% de catalisador e 10 bar de H₂), os quais apresentaram teores de hidrocarbonetos para formulações com querosene de aviação iguais a 58 e 62%, respectivamente. Em atmosfera de N₂, destaca-se que o produto da reação R4 pode ser considerado como o melhor resultado, pois mesmo apresentando 10% de compostos oxigenados, nota-se um percentual interessante de alcanos ramificados 15% e lineares 38%. Para os produtos obtidos a partir das reações conduzidas em atmosfera de H₂, considerou-se o produto da reação P4 como o melhor resultado, pois neste caso, verificaram-se quantidades pouco significativas de compostos oxigenados (3%) bem como um alto conteúdo de alcanos lineares (46%) e ramificados (14%). Cabe frisar que a conversão de 100% dos triglicerídeos em compostos não oxigenados provavelmente poderão ser alcançadas por meio de uma otimização ajustada de acordo com estes resultados, por exemplo, por meio de maiores tempos de reação ou pressão de H₂. Na Tabela 3.10 são mostradas as melhores composições obtidas, visando um biocombustível *drop-in* que não contém, ou contém o mínimo possível de compostos oxigenados.

Tabela 3.10. Composição dos produtos das reações R4 e P4

Composição (%)	Produto R4 (atmosfera de N ₂)	Produto P4 (atmosfera de H ₂)
Alcanos	38	46
Isoalcanos	15	14
Olefinas	1	0
Aromáticos	36	37
Oxigenados	10	3

Os resultados similares para ambas as atmosferas de trabalho sugerem a possibilidade de ocorrência de um mesmo mecanismo de reação, porém destaca-se que o H₂ pode atuar como gás reagente e, portanto, pode promover diferentes rotas de desoxigenação. Deve-se enfatizar que o uso de baixa pressão de H₂ leva a uma rota de menor investimento, menor custo operacional e maior segurança, se comparado às rotas clássicas com pressões de até 200 bar.

3.4.7 Proposta de etapas de reação envolvidas no processo de conversão do óleo de soja a bio-hidrocarbonetos

Diversos estudos sobre a desoxigenação de triglicerídeos vêm sendo publicados nas últimas décadas (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; GOSSELINK *et al.*, 2013; HERMIDA; ABDULLAH; MOHAMED, 2015; LESTARI *et al.*, 2009; SHIMADA *et al.*, 2017). Diferentes reações de decomposição de triglicerídeos, tais como β -eliminação, transferência de $H\gamma$, cisão carbono-carbono e desoxigenação direta (DO) têm sido apresentadas na literatura. Particularmente, o mecanismo de decomposição dos triglicerídeos por desoxigenação direta é ainda pouco conhecido. Nesta rota é proposto a formação direta de hidrocarbonetos, CO_x , H_2O e glicerol, sendo este último raramente detectado devido sua conversão a propano, por desoxigenação. As reações de desoxigenação direta podem ocorrer por três distintos mecanismos: a descarboxilação (DCX), decarbonilação (DCN) e hidrodessoxigenação (HDO). Esta rota de desoxigenação ocorre principalmente sob atuação de catalisadores à base de metais nobres e de sulfeto de metais, como o $NiMoS_2$ (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; GOSSELINK *et al.*, 2013; HERMIDA; ABDULLAH; MOHAMED, 2015; SHIMADA *et al.*, 2017). Portanto, a rota de DO é negligenciável neste estudo. As três possíveis rotas de decomposição térmica de triglicerídeos, neste caso, são representadas na Figura 3.20.

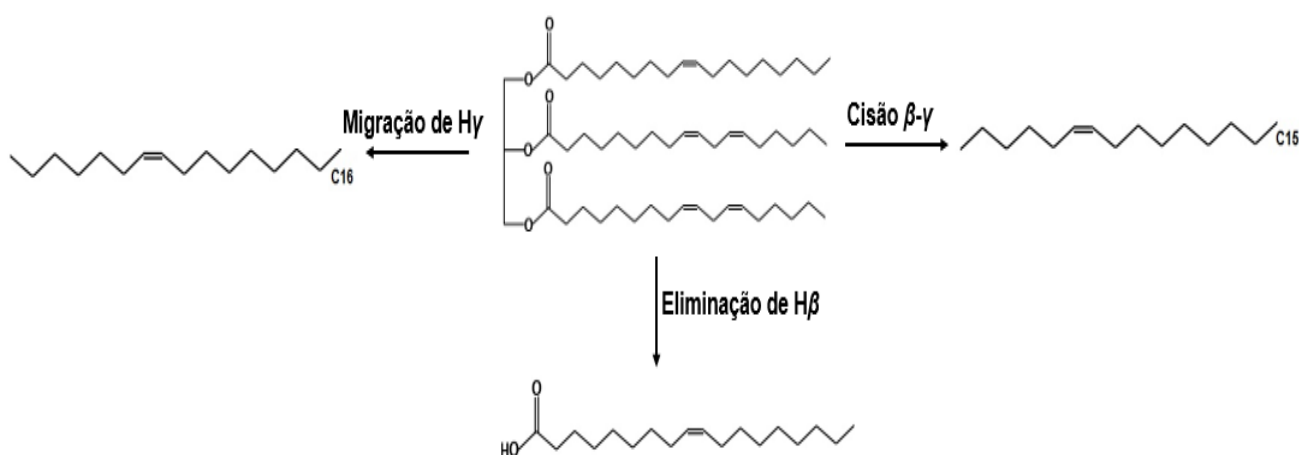


Figura 3.20. Esquema de rotas de reação propostas para a decomposição de triglicerídeos (GOSSELINK *et al.*, 2013).

De acordo com trabalhos relatados na literatura, a rota de transferência de $H\gamma$ ocorre em temperaturas elevadas, durante a decomposição térmica em torno de 450 °C e resulta na formação de hidrocarbonetos C_{n-2} , neste caso, C16. Considerando que o óleo de soja é constituído principalmente por C18, a presença de *n*-hexadecano (C16), mostrado nas Figuras 3.13 (pág. 62) e 3.18 (pág.70) presumivelmente poderia estar associada, em parte, à rota de transferência de $H\gamma$.

Morgan *et al.* (2010) propuseram que uma rota alternativa para a formação de hidrocarbonetos a partir de triglicerídeos é a cisão seletiva carbono-carbono entre os átomos de carbono β e γ , resultando na formação de hidrocarbonetos C_{n-3} (MORGAN *et al.*, 2010). O rendimento significativo de pentadecano (C15) observado neste trabalho pode ser correlacionado com esta rota de decomposição, embora esta seja pouco considerada na literatura. É importante enfatizar que o pentadecano também provavelmente é advindo da descarbonilação ou descarboxilação de ácidos graxos contendo dezesseis átomos de carbono, como o ácido palmítico, por exemplo.

A maioria dos trabalhos sobre a desoxigenação de triglicerídeos relatam a formação de ácidos graxos como intermediários, o que indica a preferência pela rota de eliminação de $H\beta$. Nesta rota, primeiramente, o triglicerídeo é convertido em uma molécula de ácido graxo, formando um intermediário insaturado “glicol estér de ácido graxo” (UGDE). Para subseqüentes etapas de eliminação $H\beta$ o UGDE formado deve ser hidrogenado, o que significa que na presença de hidrogênio é possível a formação de três moléculas de ácido graxo e propano, a partir de uma molécula de triglicerídeo (GOSSELINK *et al.*, 2013).

Com base nos resultados de IV, a presença de ácidos graxos nos produtos (bandas de absorção observadas no IV em 1710 cm^{-1}) sugere que a decomposição do óleo de soja ocorre predominantemente via eliminação $H\beta$, nestas condições de reação. Estes resultados levam à suposição de que o NbOPO_4 pode promover a geração de hidrogênio *in situ* e favorecer a rota de eliminação $H\beta$, seguida das reações de desoxigenação indireta dos ácidos graxos, formando alcanos e olefinas.

A desoxigenação de ácidos graxos levando a formação de alcanos e olefinas pode ocorrer por diferentes mecanismos de reação: descarbonilação, descarboxilação e/ou hidrodessoxigenação. Destaca-se que a rota de hidrodessoxigenação é pouco provável de ocorrer neste sistema, pois geralmente demanda pressões elevadas de H_2 e a atuação de um metal nobre. Neste caso, considerando as características ácidas e redox do fosfato de nióbio, pressupõe-se que a desoxigenação ocorra por descarbonilação e/ou descarboxilação.

A presença de sítios de Lewis e Brønsted na estrutura do NbOPO_4 confere a este catalisador suas propriedades de acidez (ZIOLEK, 2003; ZIOLEK; SOBCZAK, 2017). Estas características promovem, principalmente, reações de craqueamento catalítico e isomerização. Os produtos de craqueamento como alcanos e olefinas de cadeia curta podem ser obtidos a partir do craqueamento das cadeias alifáticas de ácidos graxos, ou outros intermediários oxigenados, bem como dos triglicerídeos ou ainda de alcanos ou olefinas de cadeia longa. Nas condições de reação utilizadas, o craqueamento das cadeias alifáticas também pode envolver mecanismos radicalares levando à formação de alcanos e alcenos, porém em menor extensão.

A ocorrência de reações de isomerização pode ser observada pela presença de alcanos ramificados e compostos cíclicos, oriundos da ciclização de olefinas ou via reação de Diels-Alder (GOSSELINK *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2014; SHIMADA *et al.*, 2017). SOUSA *et al.*, 2018; YILMAZ; ATMANLI, 2017; ZHANG; ZHAO, 2015; ZIOLEK, 2003; ZIOLEK; SOBCZAK, 2017). Além disso, o catalisador NbOPO_4 também conduz eficientemente reações de oxidação, assim como outros óxidos metálicos redutíveis (MoO_3 e ZnO) (XIAO *et al.*, 2018). Por exemplo, a formação de compostos aromáticos ocorreu em grande extensão a partir da desidrogenação (oxidação) de compostos cíclicos, advindos de isomerização. Portanto, considerando este comportamento do catalisador NbOPO_4 , supõe-se que H_2 é gerado in situ a partir da desidrogenação de compostos saturados, como mostrado na Figura 3.21.

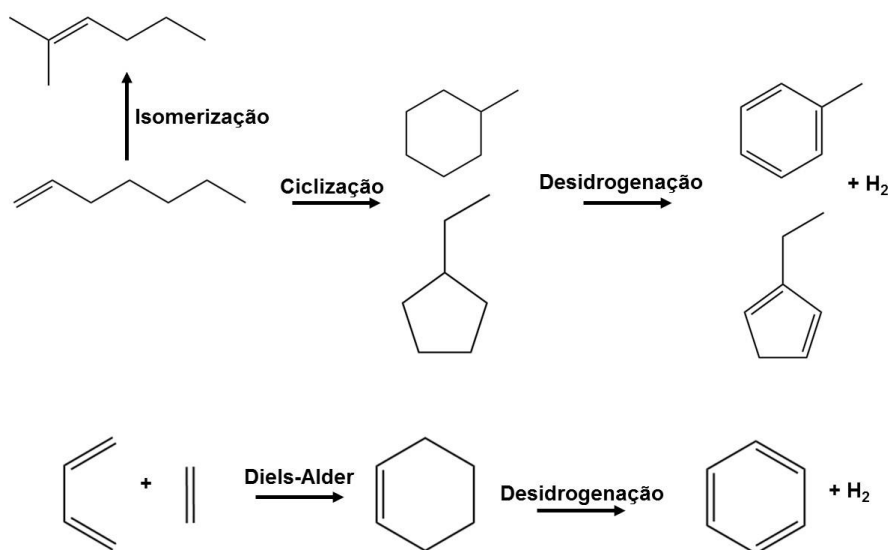


Figura 3.21. Esquema de rotas de reação, ilustrando a formação de isoalcanos, de compostos cíclicos e aromáticos usando o catalisador NbOPO_4 .

A presença de olefinas e cicloalcanos nos produtos sugere que estes compostos são produtos primários, os quais estão envolvidos em reações secundárias de isomerização e desidratação, levando à formação de compostos aromáticos a partir de reações catalisadas nos sítios ácidos do fosfato de nióbio (Figura 3.21, pág. 76).

3.5 Considerações Finais

Como considerações finais deste capítulo destaca-se que foi avaliado o desempenho de diferentes catalisadores na produção de biocombustíveis *drop-in* usando um processo de baixo custo (10 bar de N_2). Os catalisadores Pd/C e o $NbOPO_4$ foram os mais eficientes para a desoxigenação do óleo de soja a 350 °C. O uso do Pd/C resultou no menor teor de oxigenados (1%) em comparação ao $NbOPO_4$ (14%), porém, o uso $NbOPO_4$ levou a menor produção de gases e ou coque (9%), enquanto o Pd/C, 24%. Além disso, os produtos da reação usando $NbOPO_4$ apresentaram menor teor de aromáticos (25%) em comparação ao Pd/C, 46%.

Os experimentos de otimização com o catalisador $NbOPO_4$ proporcionaram em um único estágio elevados teores de hidrocarbonetos (97% em atmosfera de H_2 e 90% em atmosfera de N_2). Este catalisador é bastante versátil e eficaz para produção de bio-hidrocarbonetos que possam ser formulados como biogasolina, bioquerosene de aviação e diesel verde. Destacam-se os rendimentos em bioquerosene, 62% em atmosfera de H_2 , e 58% em atmosfera de N_2 . Ressalta-se que os produtos obtidos são especialmente atraentes para possíveis formulações com o querosene fóssil, principalmente utilizando estratégias como o emprego de um segundo estágio de reação realizado para ajustar a composição dos mesmos. Outra interessante possibilidade é o fracionamento destes produtos para serem usados em diferentes formulações a depender do tipo de combustível desejado. Por exemplo, compostos aromáticos são melhoradores da octanagem da gasolina, muito comumente adicionados em formulação de gasolina “*premium*”. Estes produtos também se mostram bastante atraentes para formulações em bioquerosene, principalmente como do tipo “*plus aromatics*” (SPK/A), conforme ASTM D7566.

3.6 Conclusões

Conclui-se que o catalisador fosfato de nióbio revelou-se promissor em processos de desoxigenação empregando condições brandas de reação, em comparação com os catalisadores convencionais testados. Devido a suas propriedades ácidas e redox verificou-se que houve reações simultâneas de desoxigenação, craqueamento, isomerização, ciclização e desidrogenação, utilizando apenas 10 bar de N_2 ou H_2 . A partir destas reações obteve-se uma grande variedade de compostos, como alcanos lineares e ramificados, bem como compostos aromáticos, sem a presença significativa de cicloalcanos, olefinas e compostos oxigenados. A seletividade observada para alcanos ramificados com cadeias carbônicas de tamanho intermediário é bastante relevante para melhorar as propriedades a frio do combustível de aviação.

Cabe enfatizar que as possibilidades aqui apresentadas para produção de biocombustíveis *drop-in* são relevantes para o desenvolvimento sustentável de tecnologias inovadoras, pois são realizados processos utilizando condições brandas de reação, empregando um catalisador de menor custo e disponível em nosso país, podendo-se fazer o uso de atmosfera inerte (N_2), a qual é significativamente mais barata e segura que o gás H_2 . Uma das vantagens significativa desse processo é o uso de baixas pressões de N_2 ou H_2 , o que proporciona ao processo uma enorme sustentabilidade, baixo custo, baixos investimentos, fácil desenho de processos e segurança.

Produção de diesel verde a partir do *upgrading* do óleo da casca da castanha de caju

4.1 Introdução

Um dos maiores desafios relacionado à substituição dos combustíveis fósseis consiste na obtenção de um biocombustível com preço competitivo, uma vez que não há interesse em ter aumento de custos pelas empresas de transportes. Atualmente, parte considerável do custo de produção dos biocombustíveis *drop-in* está relacionado ao preço da matéria-prima, podendo representar cerca de 60-80% do custo final, dependendo da rota de processamento (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015). Neste contexto, se faz necessário o uso de matérias primas baratas e sustentáveis, além de processos de baixo custo de modo a viabilizar a inserção dos biocombustíveis no mercado.

Na tentativa de se produzir bio-hidrocarbonetos a custos competitivos com os dos derivados fósseis há um crescente interesse em matérias-primas consideradas resíduos, de baixo valor agregado e que não sejam consideradas “commodities” agrícolas, não competitivas com os alimentos, garantindo a sustentabilidade para o setor (AHMIA *et al.*, 2014; REZENDE; PASA, 2017). Este trabalho traz uma contribuição singular para o desenvolvimento de tecnologias verdes, com base em uma matéria-prima residual, o líquido da casca da castanha de caju, o qual apresenta baixo custo e pode viabilizar a produção dos combustíveis *drop-in*, especialmente em regiões produtoras da castanha de caju.

O líquido da casca da castanha de caju (LCC) é um subproduto do agronegócio do caju, o qual advém do *Anacardium occidentale L.*, usualmente conhecido como cajueiro. Na parte mais interna da castanha encontra-se a amêndoa, que compõe a parte comestível do fruto. A parte externa da castanha (casca) contém o mesocarpo, o qual é repleto de um líquido escuro, o LCC. O líquido da casca da castanha de caju representa em torno de 20-25% do peso da castanha e pode ser extraído por diferentes métodos, tais como prensagem a frio, extração por solvente e processos termomecânicos, nos quais o próprio LCC quente é usado como meio para aquecer as castanhas *in natura* a aproximadamente 190°C. Nessas condições, a casca externa se rompe e libera os

alquilfenóis presentes na casca porosa (mesocarpo), seguido da remoção da casca interna, o que permite a recuperação das amêndoas (CHAUDHARI *et al.*, 2012; DAS; SREELATHA; GANESH, 2004; JOHNSON; MUIR; ROKHGAR, 1989; RODRIGUES *et al.*, 2011).

Atualmente, os principais países com considerável produção de caju são Vietnã, Indonésia, Nigéria, Tailândia, Índia, Moçambique, Tanzânia, Quênia e Brasil (AKINHANMI; ATASIE, 2008). De acordo com os dados relatados pela *Food and Agriculture Organization* (FAO) em 2016 a produção anual de castanha de caju foi cerca de 4,9 bilhões de quilos (FAOSTAT, 2016). Estima-se que o parque industrial do agronegócio do caju no Brasil tenha capacidade de processar 360 mil toneladas de castanha, gerando 45 milhões de litros de LCC por ano. Os preços do LCC variam de acordo com a política adotada pelo cartel das multinacionais, apresentando baixo valor no mercado, em torno de US\$ 0,25/kg (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009), aproximadamente $\frac{1}{4}$ dos preços dos óleos vegetais.

O LCC é um subproduto da indústria de processamento da castanha de caju e uma fonte promissora para produção de biocombustíveis pelo caráter renovável, por não ser utilizado para fins alimentícios, mesmo que atenda mercados regionais. É rico em fenóis substituídos, constituído de cardol, 2-metil-cardol, cardanol e ácido anacárdico (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009; SANJEEVA *et al.*, 2014; TYMAN; KIONG, 1978) (Figura 4.1, pág. 81), cujas estruturas denotam atenção por possuírem cadeias de 15 carbonos, apresentando-se como uma fonte interessante para obtenção de hidrocarbonetos e compostos cíclicos, principalmente, na faixa do querosene de aviação (C9-C16) e do diesel (C15-C21) (FARAH, 2012; KARATZOS *et al.*, 2017; ZHANG; ZHAO, 2015). Em temperaturas acima de 180°C o ácido anacárdico sofre reação de descarboxilação convertendo-se a cardanol e produzindo o LCC técnico. Este possui em média de 68 a 95% de cardanol, de 3,8-19% de cardol, 1,2-4,1% de 2-metilcardol e 1,1-1,8% de ácido anacárdico (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

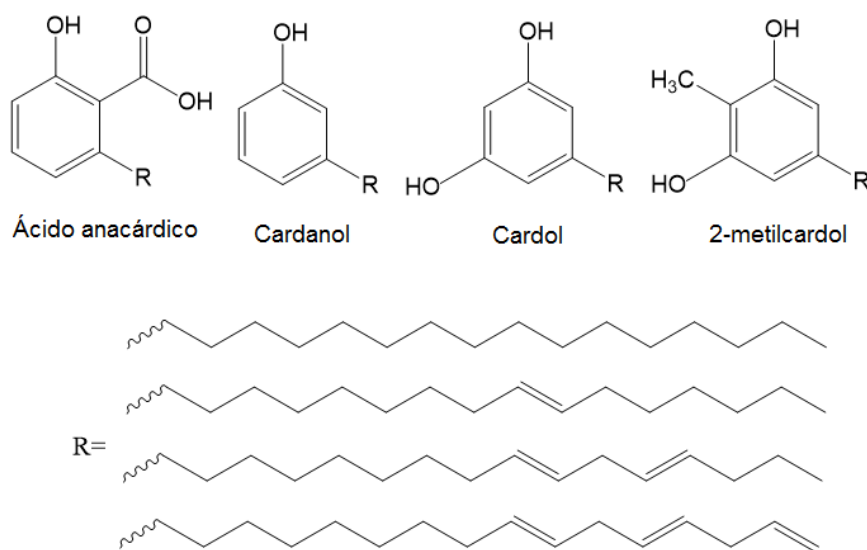


Figura 4.1. Principais constituintes do óleo da castanha de caju, sendo R= C₁₅H₂₅₋₃₁
Adaptado de (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

O LCC, por apresentar constituintes fenólicos em sua composição, contém elevada quantidade de compostos oxigênio, o que ocasiona instabilidade térmica e química em um combustível, devido à reatividade dos grupos oxigenados (DEMIRBAS, 2011). Além disso, como já mencionado, a presença de compostos oxigenados nos combustíveis confere acentuado caráter higroscópico a estes, principalmente no diesel, podendo promover a proliferação de micro-organismos nos tanques de estocagem, conduzindo a oxidação e polimerização dos combustíveis, além de proporcionar baixo desempenho em termos de propriedades a frio (OH *et al.*, 2018). Assim, é necessário realizar a desoxigenação deste “bio-óleo” para que o mesmo possa ser utilizado como combustível em veículos. Cabe ressaltar que a presença de compostos aromáticos, em grandes quantidades nos combustíveis, pode causar problemas na combustão, liberando fuligem e ainda ocasionar danos aos sistemas poliméricos de vedação dos tanques. Dessa forma a hidrogenação também é uma importante reação de *upgrading*, neste caso.

Como já mencionado, dentre os diversos tipos de catalisadores, os materiais à base de metais nobres, como por exemplo, paládio, platina e rutênio, são catalisadores clássicos e bastante eficientes para as reações de desoxigenação e hidrogenação, nas condições de temperatura entre 250-450 °C e pressão de hidrogênio entre 10-300 bar (GOSSELINK *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2014; VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017; XIU; SHAHBAZI, 2012). Destaca-se que o uso de hidrogênio em alta pressão pode representar custo elevado do processo, o que tem estimulado investigações a baixas

pressões. Nesse sentido, é importante o desenvolvimento de processos eficientes empregando condições brandas de H_2 , como proposto nesse capítulo, de modo a minimizar o custo do processo e consequentemente, reduzir o custo do produto final.

Na área de biocombustíveis alguns trabalhos vêm sendo publicados sobre a utilização do LCC. Ressalta-se que o uso direto do LCC como combustível não é adequado devido a sua elevada viscosidade, o que causa problemas de combustão incompleta e baixa eficiência térmica. Kasiraman *et al.* (2012) avaliaram a performance, emissão e combustão do líquido da castanha de caju em misturas com o óleo de cânfora em motores a diesel. Os autores relataram que em blendas de até 30% do LCC com o óleo a eficiência da mistura utilizada como diesel foi aceitável (KASIRAMAN; NAGALINGAM; BALAKRISHNAN, 2012).

Vedharaj *et al.* (2016) relataram o craqueamento catalítico do líquido da casca da castanha de caju usando uma zeólita. O produto obtido foi utilizado em diferentes blendas com o diesel. Os resultados apresentados indicaram que em blendas com até 20% do produto de craqueamento a performance da mistura, em termos de combustão, foi similar quando comparada com a do diesel puro (VEDHARAJ *et al.*, 2016).

A pirólise do líquido da casca da castanha de caju produzindo bio-óleo foi reportada por Das e Ganesh (2003). No trabalho foi reportado que a pirólise a 500 °C resultou em melhores rendimentos do que em temperaturas mais baixas, com produção de 42% de líquido, 20% de carvão e 14% de gás. O bio-óleo apresentou baixo conteúdo de compostos oxigenados, alto poder calorífico e pode ser submetido ao processo de *upgrading* para obter hidrocarbonetos leves (DAS; GANESH, 2003).

Bhat *et al.* (2013) patentearam um método para a obtenção de “*green petrol*” a partir do líquido da casca da castanha de caju. Esta patente propôs, dentre várias etapas, um processo de hidrogenação do LCC, com subsequente etapa de craqueamento. O óleo obtido após o processo de craqueamento foi misturado com etanol em proporções predeterminadas e foi utilizado como biocombustível (BHAT *et al.*, 2003). Nair *et al.* (2009) relataram em sua patente a utilização do líquido da casca da castanha destilado em formulações com o diesel de petróleo e querosene, avaliando as características dos biocombustíveis com e sem a adição de aditivos e metil ésteres derivados de diferentes óleos vegetais.

O mais recente artigo sobre a valorização do LCC como biocombustível foi publicado por Chatterjee *et al.* (2017), no qual relataram a extração e a descarboxilação do LCC usando um catalisador de prata na desoxigenação da fração fenólica dos componentes deste bio-óleo, nas condições de 25 psi de H_2 e 150 °C. Com o produto obtido foram

realizadas blendas B5 e B10 com o diesel e propriedades tais como densidade, viscosidade e número de cetano foram avaliadas. As propriedades mensuradas foram comparáveis às do diesel fóssil (CHATTERJEE, SUSHOVAN; DHANURDHAR; OKHUM, 2017). Ressalta-se que não foram encontrados estudos na literatura que objetivam a produção de biocombustíveis *drop-in*, a partir da desoxigenação e hidrogenação dos constituintes do LCC, tornando este trabalho inovador e de interesse industrial, especialmente para os países produtores deste subproduto. Vale ressaltar que o diesel verde, considerado um diesel *premium*, é bastante vantajoso para o uso em máquinas de grande porte de uso fora de estrada (*off roads*), de interesse mundial.

4.2 Objetivo

O objetivo deste estudo é realizar o *upgrading* (desoxigenação, hidrogenação e craqueamento) do líquido da casca da castanha de caju (LCC), usando o catalisador Pd/C (paládio em carbono ativado) para convertê-lo em diesel verde em condições brandas de reação (baixas pressões de hidrogênio no processo).

4.3 Experimental

4.3.1 Materiais

Utilizou-se o líquido da casca da castanha de caju (LCC), obtido com a prensagem do fruto e fornecido pela companhia Brasileira de Resinas Resibras, Fortaleza-Brasil. O catalisador de paládio suportado em carbono ativado (Pd/C), 5% em peso (m/m), adquirido da empresa Sigma Aldrich, foi usado no processo de *upgrading*. A caracterização do catalisador por difração de raios-X e adsorção gasosa de N₂ foi realizada, conforme descrito no capítulo 3, pág.36. O difratograma de raios-X do catalisador Pd/C e as isotermas de adsorção e dessorção de N₂, bem como os dados de área superficial específica, distribuição de tamanho de poro e volume de poro foram apresentados no capítulo 3, págs. 46-48.

4.3.2 Caracterização da matéria-prima

Para a caracterização dos principais grupos presentes na amostra de LCC, foram usadas as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (IV) e análise termogravimétrica (TGA), de acordo com os procedimentos apresentados no capítulo 3, pág. 36.

4.3.3. Reações de *upgrading*

A conversão do LCC em bio-hidrocarbonetos com potencial uso como diesel verde foi realizada mediante reações de *upgrading* em atmosfera de H₂ e utilizando o catalisador de paládio suportado em carbono ativado (Pd/C). Para otimização do rendimento em compostos saturados e não oxigenados, avaliaram-se como parâmetros da reação: a temperatura (180, 250 e 300 °C), a pressão de H₂ (10, 20, 30 e 40 bar) e o tempo (5 e 10 h). Na Tabela 4.1 estão apresentados os códigos de identificação das reações e de seus respectivos produtos e as condições experimentais testadas no processo de *upgrading* do LCC.

Tabela 4.1. Códigos de identificação das reações e de seus respectivos produtos e as condições experimentais testadas no processo de *upgrading* do LCC, em atmosfera de H₂, usando 10% de catalisador (m/m) e agitação de 500 rpm

Reação/produto	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Pressão de H ₂ (bar)
A	180	10	20
B	250	10	20
C	300	5	20
D	300	10	20
E	300	10	10
F	300	10	30
G	300	10	40
H	300	5	10
H*	300	5	10

H* reação feita sem catalisador (Branco)

Nestes experimentos, utilizaram-se a mesma relação massa/catalisador de 10% (m/m) e agitação de 500 rpm. Previamente, o catalisador Pd/C foi reduzido em um reator Parr, sob pressão de 20 bar de H₂, por 1 h. Todos os experimentos foram conduzidos em um reator Parr (modelo 4348) com capacidade de 100 mL, em modo de batelada. Após cada reação, o produto foi centrifugado por 30 min a 500 rpm com a finalidade de separar o catalisador.

4.3.4 Determinação da composição dos produtos

Os principais componentes dos produtos líquidos das reações de *upgrading* foram determinados pela identificação e semi-quantificação dos constituintes de cada produto, usando um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas, conforme procedimento já descrito anteriormente no capítulo 3, págs. 40 e 41. Neste caso, a conversão relativa e o grau de desoxigenação foram calculados com base no percentual de cada constituinte do produto em termos da área relativa de cada pico. Por exemplo, a conversão relativa foi estimada considerando que antes da reação a área relativa de compostos fenólicos (LCC) é de 100%. Sendo assim, a conversão relativa é dada por $100 - (\% \text{ da área relativa do pico do LCC remanescente})$ após a reação. O grau de desoxigenação foi estimado pela diferença entre as porcentagens de compostos oxigenados no início (100% de LCC) e no final (%fenólicos e %cicloalcanos oxigenados). Destaca-se que para a análise de CG-EM desses produtos, as amostras obtidas a partir das reações com o LCC foram preparadas por diluição de 10 mg em tetracloreto de carbono. Além da análise por CG-EM os produtos foram caracterizados por IV, conforme descrito no capítulo 3, pág.36).

4.4 Resultados

4.4.1 Caracterização do LCC

No espectro obtido na região do infravermelho observam-se bandas características de grupamentos químicos presentes na amostra do líquido da casca da castanha de caju (Figura 4.2, pág.86). A presença do grupo hidroxila (OH), referente à estrutura fenólica do LCC, é indicada pela banda de absorção em 3338 cm⁻¹, a qual também pode ter contribuição de água dissolvida na amostra. Em 3007 cm⁻¹ observou-se uma banda de baixa intensidade, característica de estiramento C-H de carbono sp², associada à presença de insaturações nas cadeias alifáticas dos grupos substituintes no anel aromático. As bandas centradas em 2920 cm⁻¹ e 2860 cm⁻¹ são relativas,

respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos metílicos e metilênicos (CH_3 e CH_2) das cadeias alifáticas saturadas, presentes nos compostos que compõem o LCC. A presença de compostos aromáticos foi evidenciada pela banda de absorção em 1587 cm^{-1} , sendo esta atribuída à vibração de estiramento $\text{C}=\text{C}$ de anel aromático. A banda de absorção em 1263 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\text{C}-\text{O}$ de anel fenólico, combinada à banda em 1068 cm^{-1} , sendo esta última referente à deformação do grupo OH , confirmam a natureza fenólica da amostra (PAVIA, 2010). Constata-se, a partir do IV, que o LCC praticamente não contém em sua composição o ácido anacárdico, pois não observou a banda de carbonila em 1710 cm^{-1} , referente ao grupo carboxila (COOH) deste constituinte (Fig.4.2). Isto sinaliza que a amostra de LCC passou pelo processo de descarboxilação, no qual o ácido anacárdico é convertido ao cardanol em consequência da perda de uma molécula de CO_2 .

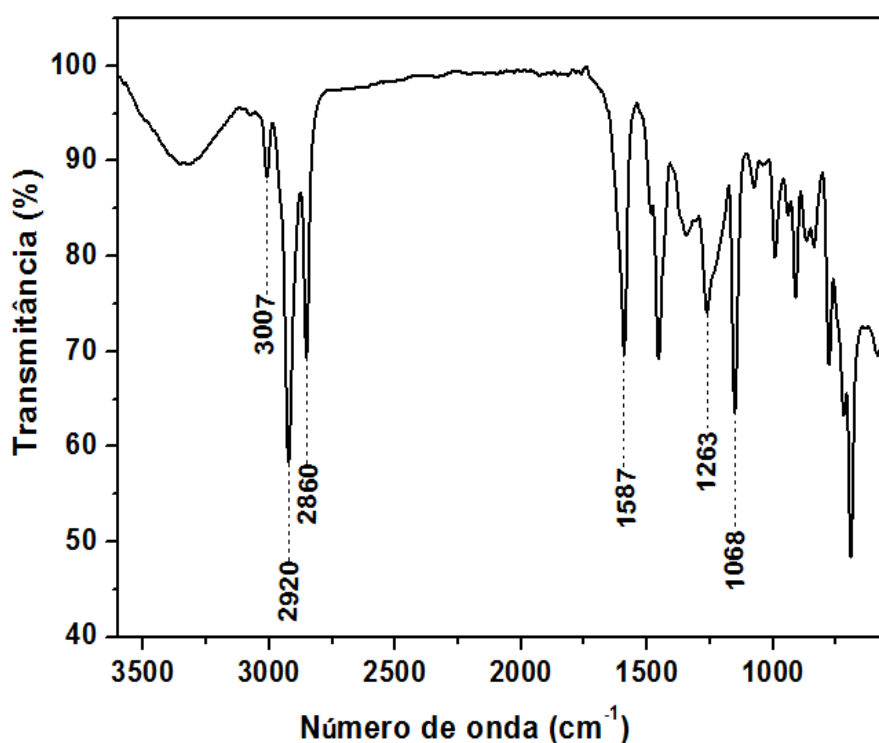


Figura 4.2 Espectro na região do infravermelho do LCC.

As curvas de TG/DTG foram obtidas visando determinar a faixa de temperatura de reação para processar o LCC. Na Figura 4.3 (pág.87) é apresentado o padrão de decomposição térmica do LCC em atmosfera de N_2 . Na curva de perda de massa observa-se que a decomposição da amostra de LCC ocorreu em uma ampla faixa de temperatura, apresentando boa estabilidade térmica até 180°C . Com relação ao padrão de degradação do LCC, observou-se que o primeiro evento ocorreu entre 180 e 300°C

e temperatura de degradação máxima a 255°C, correspondente a uma perda de 70% de massa. O segundo evento ocorreu entre 420-550 °C e está relacionado a uma perda de massa de 30%. Considerando a estrutura do LCC, atribui-se que a primeira perda de massa refere-se à decomposição da cadeia alifática, $C_{15}H_{25-31}$, a qual apresenta massa molar entre 205-211g mol⁻¹ e corresponde em média a 70% da massa do cardanol (300 g mol⁻¹), considerada a substância predominante no LCC técnico (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009). O segundo evento de perda de massa está associado à degradação dos núcleos fenólicos dos constituintes da amostra. Estes resultados ratificam as informações extraídas do espectro de IV que sinalizou que a matéria-prima usada se constitui predominantemente de cardanol.

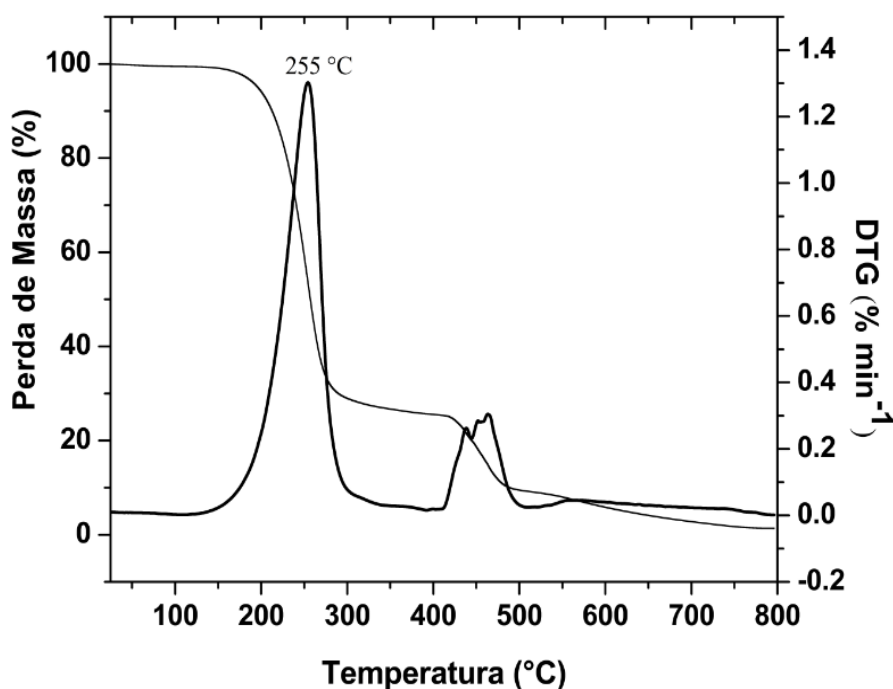


Figura 4.3. Curvas de perda de massa em atmosfera de N₂ da amostra de LCC usada como matéria-prima.

4.4.2 Atividade catalítica do Pd/C

Para avaliar a atividade catalítica do catalisador Pd/C, frente as reações de desoxigenação, hidrogenação e craqueamento do LCC, as composições dos produtos obtidos sem o uso do catalisador e do produto obtido utilizando-se o catalisador Pd/C foram comparadas. Na Figura 4.4 (pág. 88) são apresentados os percentuais de compostos, que foram classificados em fenóis, hidrocarbonetos aromáticos,

cicloalcanos oxigenados, cicloalcanos e alcanos dos produtos obtidos a partir das reações sem catalisador e com o Pd/C.

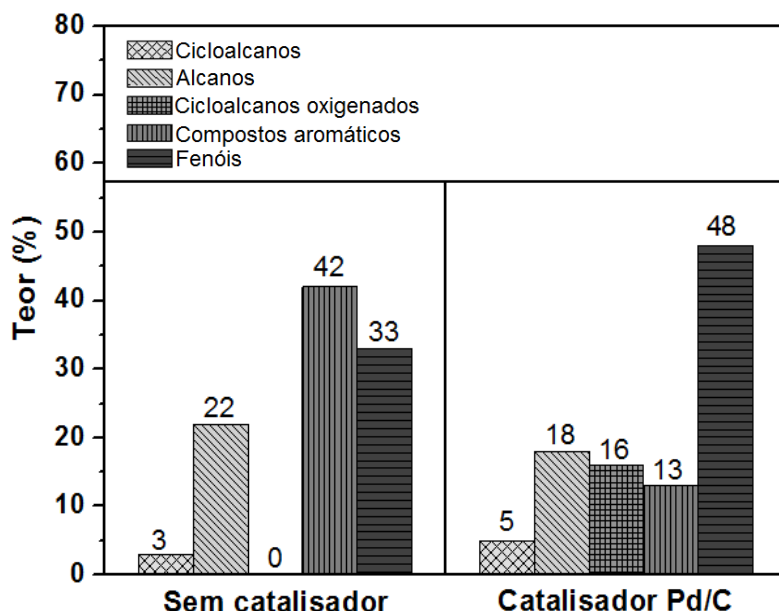


Figura 4.4. Percentuais de compostos nos produtos obtidos a partir das reações sem catalisador e com o Pd/C nas condições de 300°C, 5 h e pressão de 10 bar de H₂.

De acordo com a Figura 4.4, o produto obtido a partir da reação sem catalisador (H*) apresentou de 25% de alcanos (compostos saturados) e 75% de compostos aromáticos e/ou fenólicos. Por sua vez, na reação catalisada (H) obtiveram-se 39% de compostos saturados e 61% de aromáticos e/ou fenólicos. Para ambas as reações observaram-se percentuais similares de alcanos lineares (22% para reação sem catalisador e 18% para reação com Pd/C), o que indica que a presença destes se deve ao craqueamento das cadeias alifáticas presentes na estrutura do LCC.

Embora tenha sido observado maior teor de compostos fenólicos com o uso de catalisador (48% para reação com Pd/C e 33% de fenóis na reação sem catalisador), este resultado indica uma atividade catalítica para reações de hidrogenação dos núcleos aromáticos, como etapa que antecede à desoxigenação, resultando na formação de cicloalcanos oxigenados (16%). Como consequência pode-se observar um conteúdo significativamente menor de compostos aromáticos, 13%, quando comparado com o teor de aromáticos (42%) obtido a partir da reação sem catalisador.

Como será apresentado posteriormente, a completa desoxigenação pode ser alcançada em pressões maiores que a usada (10 bar de H₂). Observou-se, portanto, que com o uso do catalisador metálico Pd ocorreram, consideravelmente, reações de hidrogenação da fração fenólica da matéria-prima, levando à formação de cicloalcanos

oxigenados (16%). Estes resultados confirmam que o catalisador em estudo é fundamental para a obtenção de alcanos cíclicos, conduzindo a um aumento na proporção de hidrocarbonetos saturados (de 25% para 39%). Tendo em vista o objetivo de converter o LCC a compostos saturados e não oxigenados, para formulações como diesel verde, a utilização de catalisadores deste tipo mostra-se bastante eficiente.

4.4.3 Otimização dos parâmetros de reação

Os resultados a seguir revelam a influência dos parâmetros de reação, tais como: a temperatura (180, 250 e 300 °C), o tempo (5 e 10 h) e a pressão (10, 20, 30 e 40 bar) na desoxigenação e hidrogenação do LCC, conforme apresentado na Tabela 4.1 (pág.84). Em todas as reações utilizaram-se 10% m/m de Pd/C e 500 rpm de agitação.

Na Figura 4.5 (pág. 90) são apresentados os espectros na região do infravermelho da matéria-prima (LCC), do produto da reação sem catalisador e dos produtos obtidos utilizando o catalisador Pd/C em diferentes condições (A-G). Em todos os espectros no IV foram observadas bandas características de alcanos saturados em 2920, 2860 e em 1465 cm^{-1} , indicando que a fração alifática do LCC permanece como constituinte nos produtos.

A redução do teor de compostos fenólicos nos produtos foi observada com base na diminuição da intensidade das bandas de absorção características de fenóis, em 3340 cm^{-1} e em torno de 1068 cm^{-1} . Observa-se que com o uso de catalisador (produtos A-G) a fração fenólica do LCC foi substancialmente convertida em hidrocarbonetos ou em cicloalcanos oxigenados (um dos produtos de hidrogenação), sendo isto sinalizado pela ausência da banda em 1068 cm^{-1} ou presença desta banda de baixa intensidade.

O grau de hidrogenação dos núcleos aromáticos do LCC foi avaliado de acordo com a redução de intensidade da banda de absorção característica destes compostos, em 1587 cm^{-1} . Neste caso o uso de catalisador também promoveu significativamente a hidrogenação dos anéis aromáticos dos constituintes do LCC, porém de forma mais pronunciada em pressões maiores do que com 10 bar de H_2 . (Produto E, 10 bar de H_2).

Observaram-se em alguns espectros uma banda de absorção em 1715 cm^{-1} , a qual corresponde neste caso, ao grupo carbonila, C=O de cetona (PAVIA, 2010). Dessa forma, as bandas de absorção nessa região podem ser atribuídas à obtenção de cicloalcanos oxigenados, sendo mais acentuado nos produtos A e B (Tabela 4.1, pág.84). Ou seja, em menores temperaturas, 180°C e 250 °C, respectivamente, as reações de hidrogenação ocorreram em extensão considerável, porém a atividade catalítica do Pd/C em termos de desoxigenação não foi efetiva.

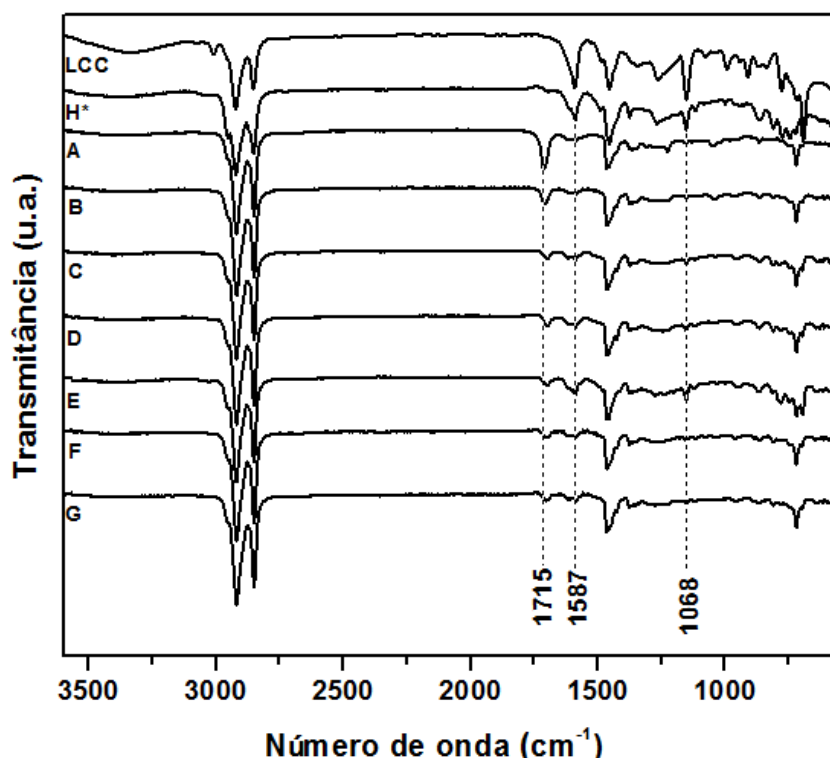


Figura 4.5 Espectros na região do infravermelho da matéria-prima (LCC), do produto da reação branco (H*) e dos produtos obtidos utilizando o catalisador Pd/C em diferentes condições, conforme Tabela 4.1, pág.84.

A conversão do LCC e o grau de desoxigenação em função dos parâmetros avaliados (temperatura, pressão e tempo são apresentados na Figura 4.6 (pág.91). Observou-se um progressivo aumento da conversão do LCC com o aumento da pressão, bem como um gradual aumento no grau de desoxigenação. Esta tendência não foi observada para o parâmetro de temperatura porque as reações de desoxigenação, hidrogenação e craqueamento ocorreram simultaneamente na faixa de 250-300 °C. O tempo de reação não influenciou significativamente na conversão, apresentando valores similares de 85% e 86%, para os tempos de reação de 5 e 10 horas, respectivamente. Porém, em maior tempo de reação observou-se maior grau de desoxigenação (72% para reação de 5 horas e 77% para reação de 10 horas). Ressalta-se a possibilidade de redução do tempo de reação empregando maiores pressões de H₂. Como o objetivo do trabalho é desenvolver uma rota de baixo custo e com baixa dependência de hidrogênio, o que implica em unidades com menores investimentos, esta investigação não foi aqui priorizada.

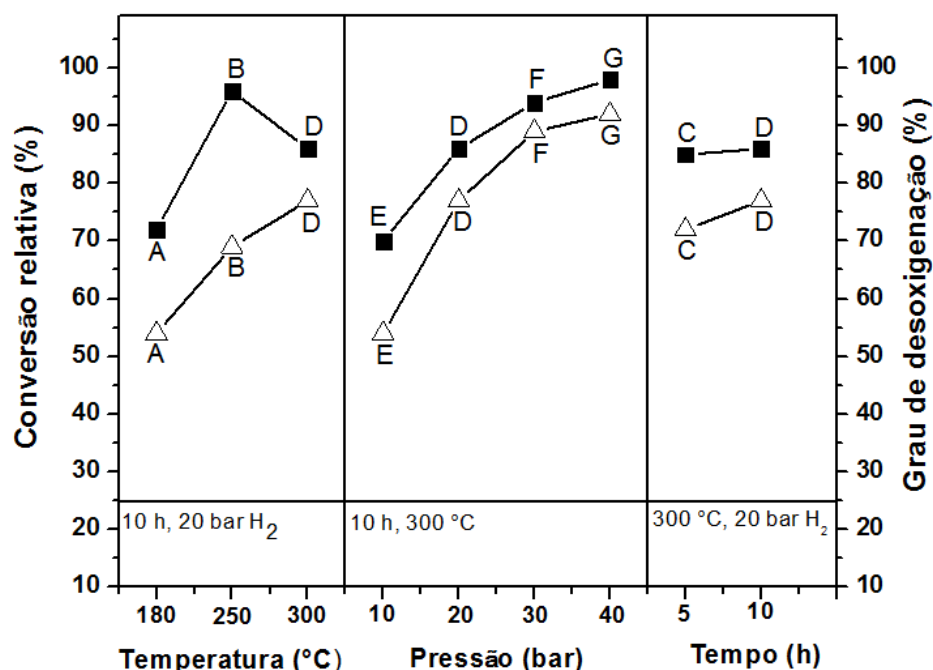


Figura 4.6. Conversão relativa ■ (%) e grau de desoxigenação Δ (%) do LCC em função dos parâmetros: temperatura, pressão e tempo de reação.

Dentre os parâmetros avaliados a quantidade de hidrogênio foi o fator mais relevante para alcançar elevada conversão e desoxigenação da matéria-prima. Obteve-se conversão máxima de 98% e desoxigenação de 92%, quando utilizado 40 bar de H₂.

A distribuição dos compostos obtidos em cada reação (fenóis, hidrocarbonetos aromáticos, cicloalcanos oxigenado, cicloalcanos e alcanos) em função da temperatura e pressão é apresentada na Figura 4.7. pág. 92. De acordo com a distribuição dos produtos obtidos em função da temperatura (Fig. 4.7.a), observou-se que o aumento da temperatura de 180 para 250 °C levou a uma diminuição na porcentagem de fenóis, sinalizando que as reações de desoxigenação e hidrogenação são favorecidas a temperaturas mais altas que 180°C. Como consequência, o aumento da temperatura resultou em maiores rendimentos de compostos saturados e não oxigenados. Comparando o grau de desoxigenação e hidrogenação das reações a 250 e 300 °C, obtiveram-se 27% de compostos oxigenados, 1% de compostos aromáticos e 1% de alcanos lineares a partir da reação a 250 °C (Figura 4.7.a), e a 300 °C obtiveram-se 12% de compostos aromáticos, 9% de cicloalcanos oxigenados e 18% de alcanos lineares (Figura 4.7.a). Estes resultados sinalizam a influência da temperatura nas reações de desoxigenação, hidrogenação e craqueamento do LCC. Com base na Figura 4.7.a, a 300 °C observa-se a ocorrência de desoxigenação e de craqueamento em maior

extensão (9% de compostos oxigenados e 18% de alcanos) que a 250 °C (27% de oxigenados e 1% de alcanos). Porém menor grau de hidrogenação (12% de compostos aromáticos) quando comparado com a reação a 250 °C (1% de compostos aromáticos), uma vez que as reações de hidrogenação são exotérmicas.

Na Figura 4.7.b é mostrada a influência da pressão na conversão do LCC a diferentes compostos. Avaliando as distintas composições dos produtos observa-se que a quantidade de H₂ usada na reação é de significativa importância no processo de conversão do LCC em hidrocarbonetos saturados, observando-se um gradual aumento da porcentagem destes com o aumento da pressão. Com o aumento da pressão, observou-se a diminuição do conteúdo de compostos fenólicos e aromáticos, bem como no teor de alcanos advindos do craqueamento térmico da cadeia alifática, presente na estrutura da matéria-prima em estudo. Utilizando 10 bar de H₂ não houve quantidade suficiente de H₂ para conduzir a hidrogenação dos fenóis, em extensão substancial. Por outro lado, empregando pressão de 40 bar de H₂ foi possível observar a conversão de 98% da fração fenólica em hidrocarbonetos aromáticos (3%), alcanos (10%), cicloalcanos oxigenados (6%) e em cicloalcanos (79%). Estes resultados indicam que o aumento da pressão favorece as reações de desoxigenação e hidrogenação na fração fenólica do LCC, obtendo-se maiores rendimentos em cicloalcanos, o que é importante para melhorar as propriedades a frio do combustível.

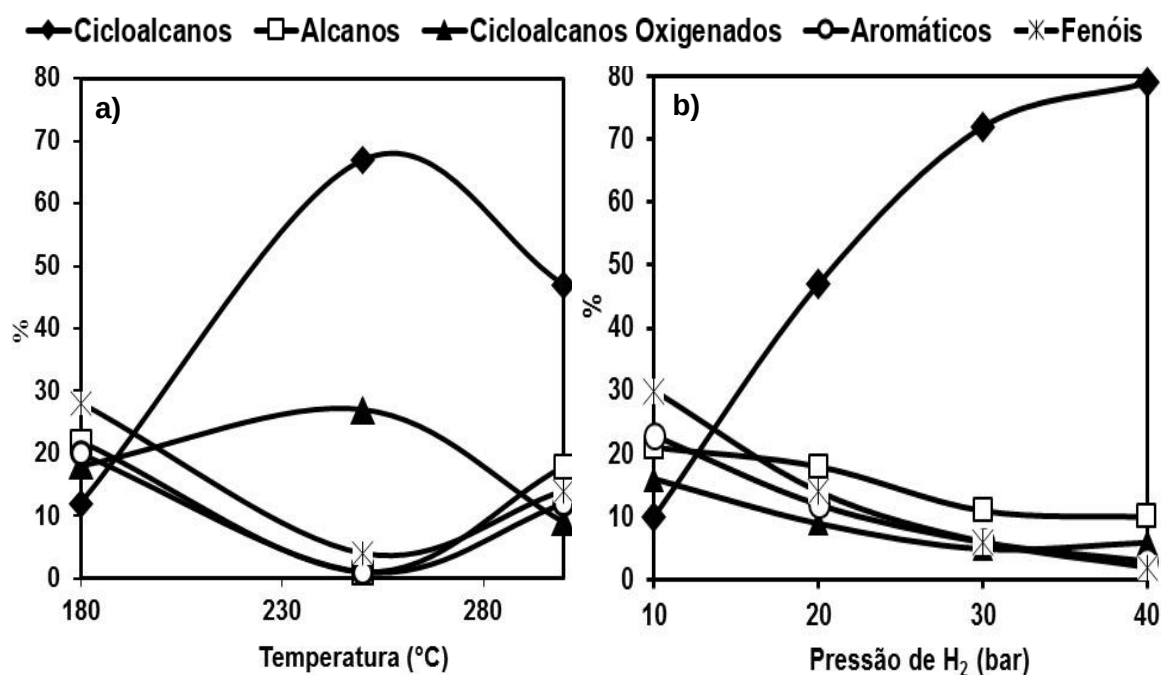


Figura 4.7. Distribuição dos compostos formados em função da: **a)** temperatura (nas condições de 10 h e 20 bar de H₂), e **b)** pressão (nas condições de 10 h e 300 °C).

Os cromatogramas totais de íons dos produtos das reações em diferentes pressões (Figura 4.8) ilustram a tendência mencionada acima. Pode-se observar que os compostos obtidos em cada produto estão majoritariamente na faixa do diesel (C15 a C21), sendo notável a presença de compostos decorrentes do craqueamento das cadeias alifáticas presentes na estrutura do LCC. Na Tabela 4.2 (pág.94) são relatados detalhadamente os constituintes presentes em cada produto de reação, apresentando a fórmula química, o nome, a estrutura, bem como a porcentagem relativa de cada composto obtido a partir das reações A-G.

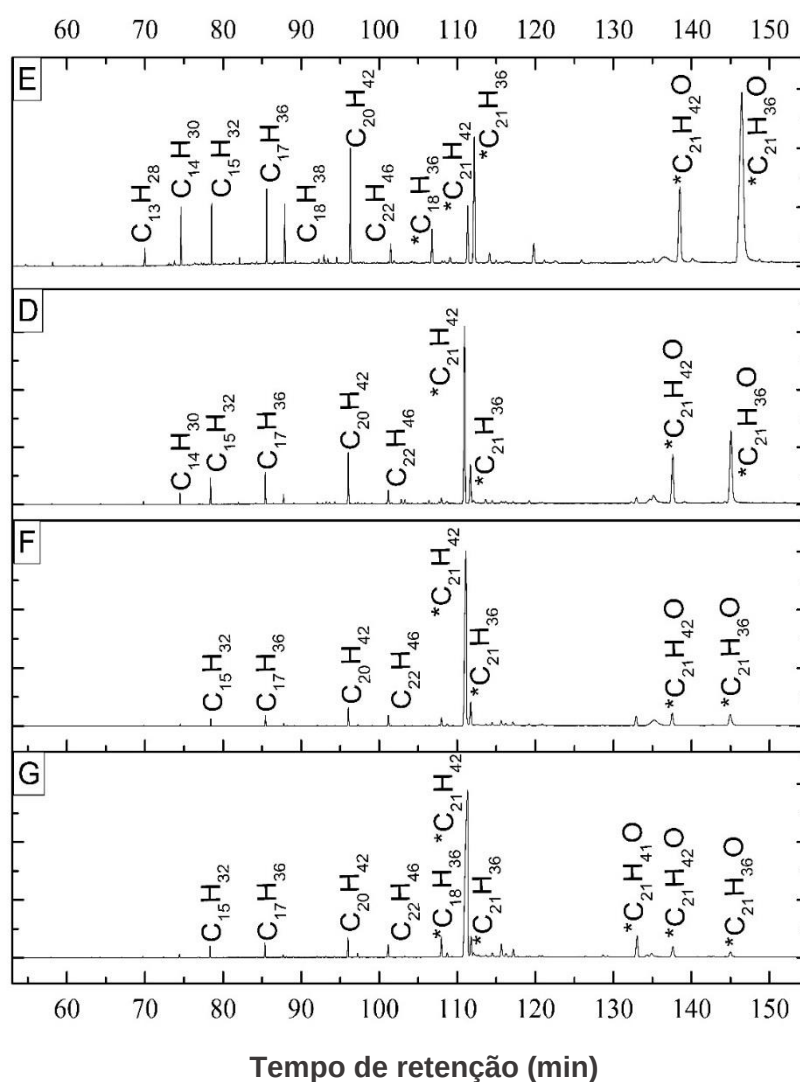
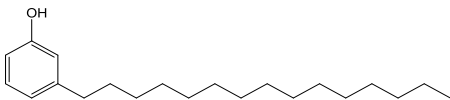
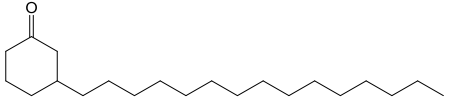
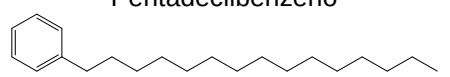
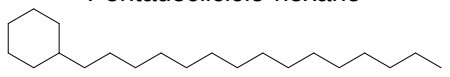
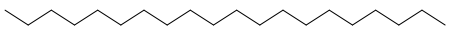
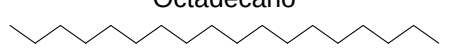
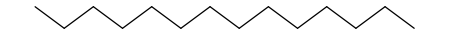


Figura 4.8. Cromatogramas totais de íons dos produtos E (10 bar), D (20 bar), F (30 bar) e G (40 bar), nas condições de reação de 300 °C e 10 h. *Refere-se a compostos cíclicos, sendo o composto $C_{21}H_{36}O$ correspondente ao cardanol, principal constituinte da matéria-prima.

Capítulo 4- Resultados

Tabela 4.2. Fórmula química, nome, estrutura e a porcentagem relativa de cada constituinte presente em cada produto obtido, a partir das reações A-G

Fórmula	Composto/Estrutura	Teor (%)						
		A	B	C	D	E	F	G
*C ₂₁ H ₃₆ O	Cardanol 	28	4	15	14	30	6	2
*C ₂₁ H ₄₂ O	3-pentadecilciclo-hex-1-ona 	18	27	13	9	16	5	6
*C ₂₁ H ₃₆	Pentadecilbenzeno 	20	1	11	12	23	6	3
*C ₂₁ H ₄₂	Pentadecilciclo-hexano 	12	67	44	47	10	67	79
C ₂₀ H ₄₂	Eicosano 	7	1	6	6	7	4	3
C ₁₈ H ₃₈	Octadecano 	3	-	-	-	3	-	-
C ₁₇ H ₃₆	Heptadecano 	4	-	5	4	3	3	3
C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano 	3	-	3	4	3	2	2
C ₁₄ H ₃₀	Tetradecano 	3	-	1	2	3	-	-
Outros	-	2	-	2	2	2	2	2

4.4.3 Proposta de mecanismos de desoxigenação

As reações de desoxigenação de compostos fenólicos empregando catalisadores à base de metais nobres são bastante estudadas na área de conversão de biomassa, como na desoxigenação de bio-óleo ou de seus compostos modelos. A proposta de possíveis rotas de desoxigenação do LCC é apresentada na Figura 4.9, baseando-se em trabalhos da literatura (TELES *et al.*, 2016); DE SOUZA *et al.*, 2014; DE SOUZA *et al.*, 2015).

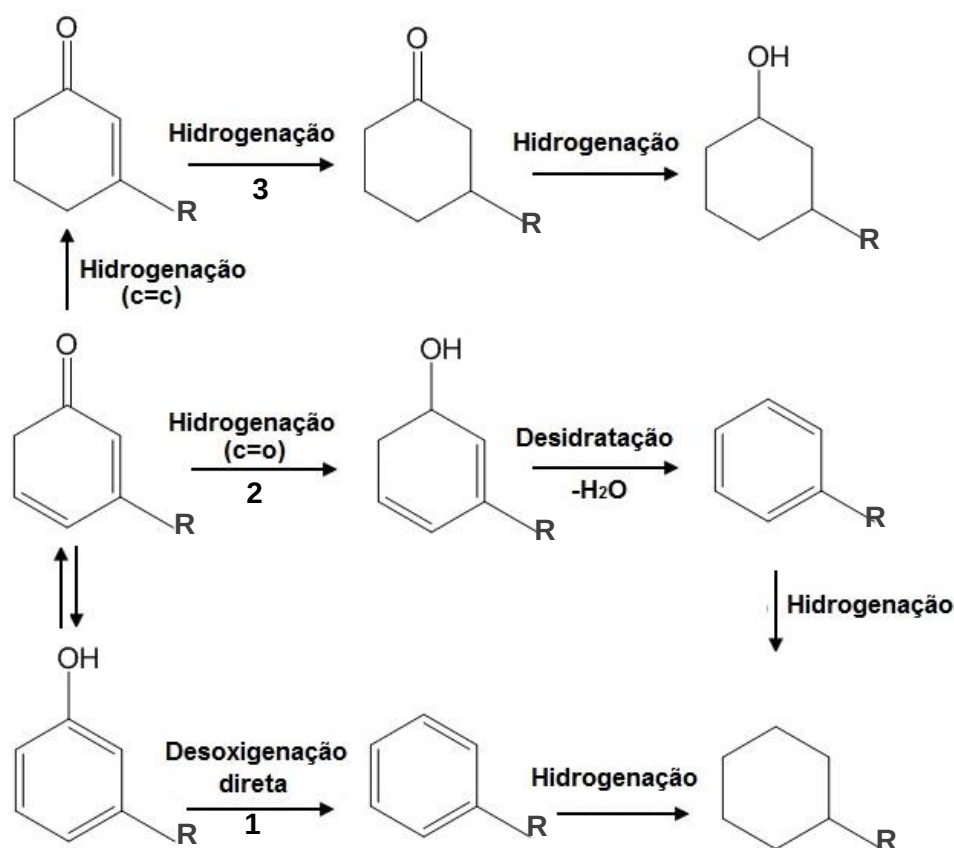


Figura 4.9. Proposta de possíveis rotas e etapas de reação passíveis de ocorrer na desoxigenação do LCC usando o catalisador Pd/C (simplificando sua estrutura a um fenol com um grupo R substituinte).

A primeira rota (1) consiste na desoxigenação direta do fenol por meio da quebra direta da ligação Csp^2-O , formando um benzeno, sem a formação de compostos oxigenados como intermediários. O composto aromático formado pode ser subsequentemente hidrogenado para formar um cicloalcano saturado. Esta rota requer uma energia de ativação relativamente alta, dependendo, portanto das condições de reação e do catalisador utilizado. Isso porque a energia necessária para romper a

ligação $C_{\text{aromático}}-O$ é superior à energia para romper a ligação $C_{\text{alifático}}-O$ (468 e 385 KJ mol⁻¹ respectivamente) (FURIMSKY, 2000). Geralmente, esta rota é predominante para metais com elevado caráter oxofílico, como o rutênio, por exemplo. A oxofilicidade está relacionada com a força de ligação do oxigênio atômico ligado ao metal na superfície do catalisador, sendo comumente estimada por estudos computacionais (TELES *et al.*, 2016).

A segunda e a terceira rota (Fig. 4.9, pág. 95), baseiam-se na tautomerização do fenol levando ao intermediário 2,4-cicloexadienona, seguida da hidrogenação das ligações $C=C$ (rota 3) ou $C=O$ (rota 2). Do ponto de vista energético, estas possíveis rotas seriam mais favoráveis, pois a aromaticidade diminui a barreira de energia necessária para a quebra da ligação $C-O$ (MORTENSEN *et al.*, 2013; BENSON, 1976). Na segunda rota, ocorre a hidrogenação da ligação $C=O$ do intermediário, levando à formação de um álcool insaturado, 2,4-cicloexadienol, que por sua vez é convertido à benzeno via reação de desidratação. Sugere-se que a segunda rota seria a mais favorável, considerando as condições de conversão do LCC (baixas pressões de hidrogênio e temperatura relativamente baixa).

A terceira rota envolve a hidrogenação da ligação $C=C$ do intermediário 2,4-cicloexadienona, produzindo um segundo intermediário 2-cicloexen-1-ona, o qual pode ser hidrogenado a cicloexanona e, em seguida, a cicloexanol. Geralmente, são necessários catalisadores suficientemente ácidos para catalisar a reação de desidratação do cicloexanol à cicloexeno (ZHAO *et al.*, 2012), seguida de hidrogenação a cicloexano sobre os sítios metálicos.

Outra possibilidade consiste na hidrogenólise direta do álcool (quebra da ligação $C-O$), formando-se um cicloexano, porém esse tipo de reação comumente ocorre em elevadas temperaturas e pressões, e/ou quando catalisadas por sítios de Lewis. No caso da conversão do LCC, uma hipótese seria a ocorrência de hidrogenólise sob atuação do paládio na forma não reduzida (PdO), baseando-se em trabalhos de Kallury *et al.* (2014), no qual foi relatado que a acidez de Lewis do catalisador Co/SiO_2 foi criada pela presença de espécies de Co não-reduzidas, uma vez que o suporte SiO_2 não exhibe acidez mensurável, promovendo a hidrogenólise de compostos C_{12} (KALLURY *et al.*, 1984).

Considerando os aspectos de estabilidade e desativação do catalisador em estudo, cabe citar que Souza *et al.* (2016)(DE SOUSA; CARDOSO; PASA, 2016) apresentou um estudo sobre a desativação deste catalisador, mostrando que é possível o reuso do Pd em carbono ativado após tratamento de remoção do coque formado durante a reação

de desoxigenação do óleo de palma e etapa de redução do metal, o que acredita-se ser válido para o presente estudo (SOUZA *et al.*, 2016).

4.5 Considerações finais

Levando em consideração o fato de que para utilização do produto como diesel verde há a necessidade de uma etapa de refino, devido à presença de compostos oxigenados e fenóis (12%), este estudo indicou que é possível obter a partir do LCC um produto análogo ao diesel de petróleo sem a presença de oxigenados e com conversão de 100% utilizando maiores pressões de H_2 e/ou maiores quantidades de catalisador. Cabe destacar que o uso de pressões até 40 bar de H_2 é baixo, sendo considerado condições brandas de reação, uma vez que na indústria do petróleo utiliza-se em torno de 150-200 bar de H_2 nos processos de refino e upgrading do petróleo, conforme mencionado anteriormente.

Este biocombustível não-oxigenado pode ser considerado um diesel *premium* e pode ser usado com misturas de diesel fóssil em altas concentrações sem modificações no motor. Também pode ser usado em baixo teor em misturas de bioquerosene de aviação, contribuindo para reduzir o impacto ambiental do setor de aviação, que atualmente é considerado um dos principais desafios na área de biocombustíveis. Dessa forma, trata-se de um trabalho inédito de grande interesse para a indústria aeronáutica, para o setor de transporte e máquinas *off roads* que usam diesel em seus motores.

Além disso, o trabalho proposto sinaliza possibilidades de novas alternativas energéticas, relevante para a área de energia renovável e sustentável, com ganhos ambientais, sociais e econômicos, com real inclusão da agricultura familiar, além de possibilitar grande impacto para a indústria brasileira e para o agronegócio do caju, o qual gera o LCC, uma matéria-prima residual, não-comestível e de baixo custo, o que é bastante relevante para a área de combustíveis renováveis e para o setor de transporte, impactando economias regionais.

4.6 Conclusões

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que as condições de baixas temperaturas (produto A) e pressão (produto E) não são eficientes para hidrogenação e desoxigenação do LCC, porém o craqueamento dos constituintes do material de partida ocorreu em significativa extensão, formando espécies mais leves (alcanos lineares). Em

Capítulo 4- Conclusões

contrapartida, em condições de reação com maiores pressões de H₂ (40 bar) é notável a excelente atividade catalítica do Pd/C, com consequente redução do grau de craqueamento da matéria-prima.

Este trabalho indicou a possibilidade de obtenção de diesel verde, constituído de uma mistura de bio-hidrocarbonetos na faixa de C15 a C21, a partir da conversão do LCC usando o catalisador Pd/C em condições brandas de pressão de H₂ (máximo 40 bar), a 300 °C, o que proporciona processos de menor custo. Nesta condição de reação obteve-se o melhor produto de *upgrading*, com conversão de 98% e grau de desoxigenação de 92%, este contendo maior conteúdo de hidrocarbonetos saturados, tais como cicloalcanos e alcanos (85%), com baixos teores de compostos oxigenados, aromáticos e fenóis. Cabe ressaltar que a presença de cicloalcanos (79%) na formulação do diesel verde reduz o ponto de congelamento do biocombustível, o que é relevante.

Conversão do éter difenílico (composto modelo da lignina) em dicitcloalcanos

5.1 Introdução

Como já mencionado anteriormente, um dos principais desafios quanto ao desenvolvimento de tecnologias para os biocombustíveis *drop-in* está relacionado ao custo da matéria-prima. A redução deste custo é de suma importância para uma maior viabilidade econômica, contribuindo para preços competitivos em comparação com os combustíveis de origem fóssil. Nesse sentido, há um forte interesse mundial em matérias-primas de baixo custo tais como a biomassa lignocelulósica para produção de biocombustíveis e insumos químicos (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; OH *et al.*, 2018). A biomassa lignocelulósica é uma atrativa fonte de carbono, composta principalmente por três biopolímeros: celulose (35-50%), hemicelulose (25-30%) e lignina (15-30%) (MOSIER *et al.*, 2005; RINALDI; SCHÜTH, 2009). Estimam-se que 3×10^{11} toneladas de lignina são encontradas na biosfera e que cerca de 2×10^{10} toneladas de lignina são geradas por ano, tornando este biopolímero uma importante fonte renovável de carbono devido sua grande disponibilidade, baixo custo e alto conteúdo energético (CHAUDHARY; DHEPE, 2017).

Tradicionalmente, a lignina é gerada em grande escala, no processo de separação ou extração de celulose para fabricação do papel e mais recentemente, tem-se considerado o grande potencial de geração deste insumo como resíduo da cadeia de produção de etanol celulósico, também conhecido como etanol de segunda geração, em plantas piloto e em plantas industriais nascentes (RAGAUSKAS *et al.*, 2014). No geral, a lignina é obtida como um subproduto considerado um resíduo, cujo principal aproveitamento é como fonte de energia, pela queima, para própria indústria. Apenas pequenas quantidades de lignina (1-2%) são isoladas a partir dos licores de polpação e utilizadas em aplicações com valor de mercado, tais como na formulação de dispersantes, fertilizantes, surfactantes, adesivos, borrachas, biomateriais, combustíveis e antioxidantes em plásticos (GOSSELINK; DE JONG; GURAN, 2004;

GARGULAK; LEBO, 2000). Esta crescente disponibilidade de materiais lignocelulósicos, além da vasta quantidade de lignina proveniente da indústria de papel e celulose, torna a utilização abrangente da lignina um grande desafio, existindo uma forte tendência mundial em dar um aproveitamento mais nobre para a mesma.

A lignina apresenta uma estrutura bastante heterogênea. Sua estrutura complexa corresponde a subestruturas fenilpropânicas que não se repetem de modo regular e estão ligadas entre si por meio de diferentes ligações éter (C-O-C) e carbono-carbono (Figura 5.1). As principais ligações formadas durante a biossíntese da lignina são as ligações éter, β -O-4, α -O-4, 4-O-5 e ligações carbono-carbono, tais como β -1, β -5, β - β , e 5-5 (CALVO-FLORES; DOBADO, 2010; CHATTERJEE, MAYA; ISHIZAKA; KAWANAMI, 2017; GILLET *et al.*, 2017).

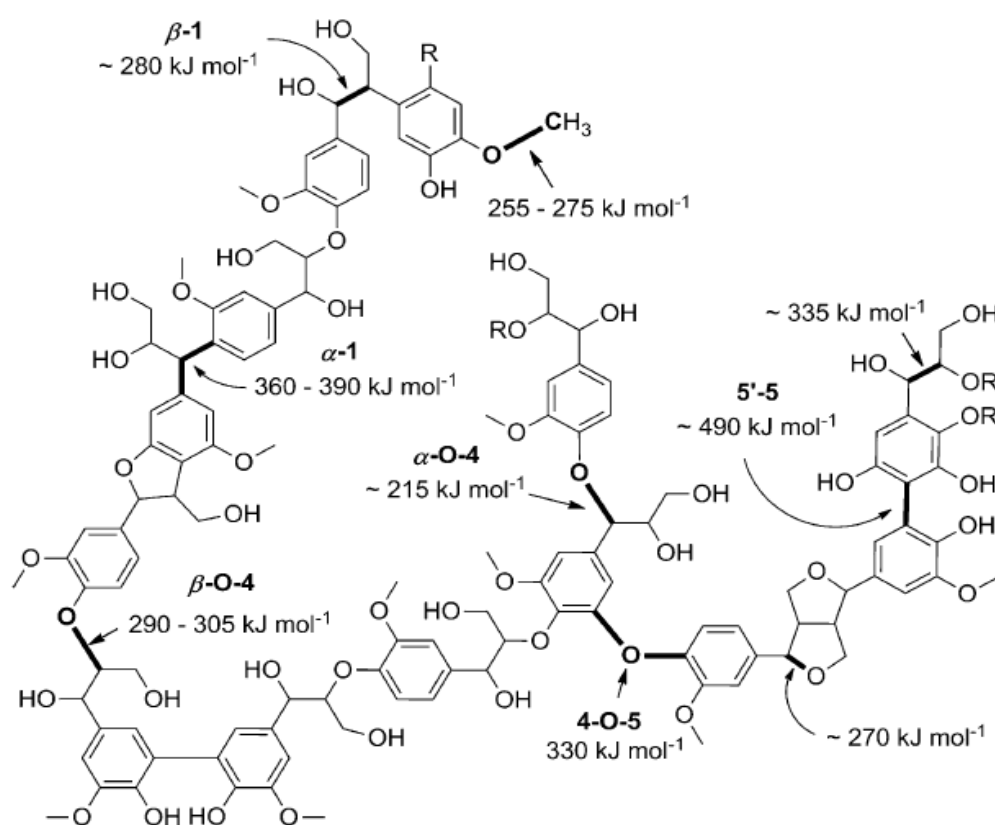


Figura 5.1. Exemplo da estrutura da lignina, destacando suas ligações éter e seus respectivos valores de entalpia de dissociação de ligação (WANG, XINGYU; RINALDI, 2012).

As ligações éter são as ligações mais abundantes, com cerca de 80% das principais ligações inter-unidades na estrutura da lignina. Entre essas ligações predomina-se a ligação β -O-4 (30-50%), seguida da ligação α -O-4 (10-30%), com percentagens que

dependem do tipo de lignina. Com relação à estabilidade destas ligações éter, a ligação 4-O-5 corresponde a ligação éter mais forte, com energia de dissociação de 330 KJ/mol (Fig. 5.1, pág. 100). Devido à elevada força de ligação e estabilidade destas ligações éter, a despolimerização seletiva da lignina em compostos de baixa massa molecular e insumos químicos com valor de mercado é um grande desafio, sendo foco de muita pesquisa ao longo dos anos (CHATTERJEE, MAYA; ISHIZAKA; KAWANAMI, 2017; WANG, XINGYU; RINALDI, 2012).

A maioria dos estudos de valorização da lignina são baseados em trabalhos com compostos modelos devido à complexidade da estrutura da mesma. Diversos sistemas catalíticos e diferentes tipos de reações são extensivamente investigados usando como compostos modelos monômeros aromáticos (álcoois benzílicos substituídos) e/ou dímeros, com o objetivo de compreender melhor a reatividade dos grupos multifuncionais presentes na estrutura da lignina, bem como algumas ligações específicas, tais como β -O-4, α -O-4, 4-O-5 podem ser clivadas (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016; PANDEY; KIM, 2011; WANG, XINGYU; RINALDI, 2012). Com o objetivo de investigar os mecanismos de clivagem da ligação C-O da lignina, os compostos modelo mais utilizados na literatura são o éter 2-feniletilfenílico, o éter benzilfenílico e o éter difenílico, selecionados como compostos modelo para as ligações β -O-4, α -O-4 e 4-O-5, respectivamente (Figura 5.2).

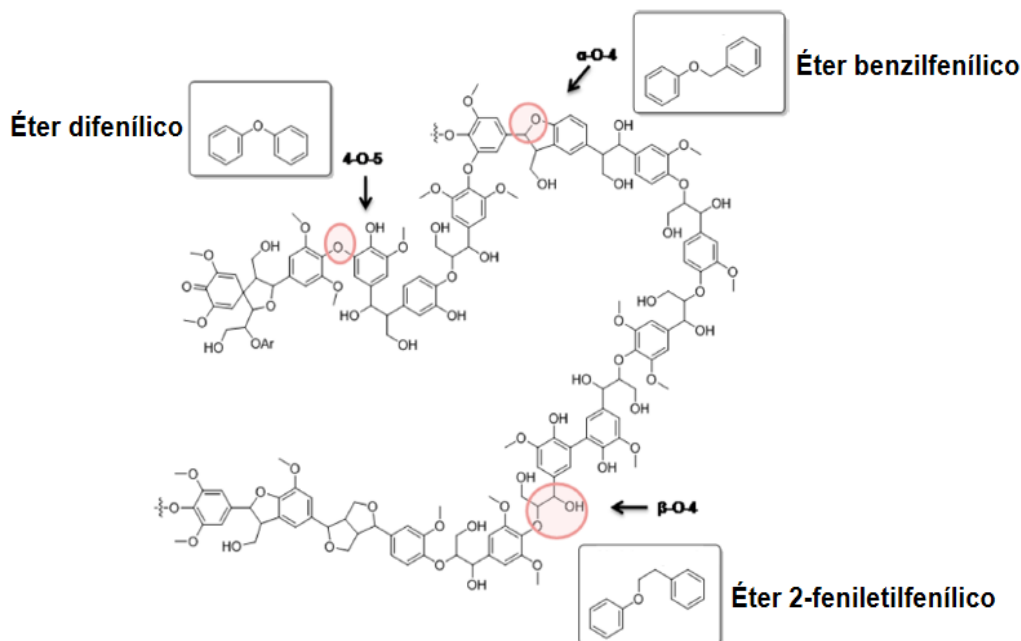


Figura 5.2. Exemplo da estrutura da lignina, destacando suas ligações β -O-4, α -O-4 e 4-O-5 e seus respectivos compostos modelos, éter 2-feniletilfenílico, o éter benzilfenílico e o éter difenílico.

A clivagem hidrolítica seletiva da ligação C-O em éteres aromáticos tem sido objeto de muitas investigações recentes (MENG et al., 2017; WANG, MENG et al., 2017). Por exemplo, Meng *et al.* (2017) estudaram o mecanismo da ligação C-O do éter difenílico conduzido em Pd/C. Os autores relataram que primeiramente o anel aromático é parcialmente hidrogenado a um éter enólico e então a ligação C_{aromático}-O é clivada, com eliminação de cicloexanona e fenol (WANG, MENG et al., 2018).

Wang e Rinaldi (2012) estudaram o efeito do solvente na hidrogenólise da ligação 4-O-5 utilizando éter difenílico e na seletividade dos produtos, empregando o catalisador níquel de Raney. Solventes como álcoois, com diferentes tamanhos da cadeia carbônica, bem como solventes apolares e polares apróticos, tais como tetraidofurano (THF) e 1,4-dioxano foram utilizados. Os autores relataram que o efeito do solvente está diretamente relacionado com o catalisador usado. Neste caso, solventes básicos, tais como, metanol, THF e 1,4-dioxano reduziram a atividade catalítica do níquel de Raney quanto a hidrogenação de produtos aromáticos, porém não afetaram a hidrogenólise das ligações éter, sendo seletivo para compostos fenólicos. Por outro lado, o uso de solventes, como por exemplo, metilcicloexano contribuíram para uma maior seletividade para compostos saturados (WANG, XINGYU; RINALDI, 2012).

He *et al.* (2012) (HE, JIAYUE; ZHAO; LERCHER, 2012) apresentaram uma rota catalisada por Ni/SiO₂ para a clivagem seletiva das ligações C-O-C de éteres aromáticos que representam as ligações β -O-4, α -O-4, 4-O-5. Os estudos foram realizados em sistema aquoso a 120 °C em baixa pressão de H₂. Os autores relataram que as ligações β -O-4, α -O-4, 4-O-5 foram clivadas seletivamente em moléculas monoaromáticas, conduzindo a formação de compostos de hidrogenação como cicloexanol e cicloexanona. Os aspectos dos mecanismos de clivagem destas ligações indicaram que o catalisador a base de níquel atua na hidrogenólise das ligações β -O-4, α -O-4 e na ocorrência de reações paralelas de hidrogenólise e hidrólise para a ligação 4-O-5 (HE, JIAYUE; ZHAO; LERCHER, 2012). He *et al.* (2014) também propuseram estudos sobre a clivagem catalítica da ligação C-O do éter benzilfenílico na presença do catalisador bifuncional (Ni/HZSM-5). Os autores mostraram que na presença do catalisador Ni/HZSM-5 o metal tem papel importante na clivagem da ligação éter via hidrogenólise e o suporte ácido contribui para maiores taxas das reações de hidrólise e alquilação. Neste estudo, obtiveram interessantes resultados, com elevados rendimentos em produtos alquilados (em torno de 40%) com o uso da zeólita sem o metal (HE, JIAYUE *et al.*, 2014).

As reações de alquilação e condensação são amplamente relatadas. Diversos trabalhos sobre as reações de alquilação de compostos aromáticos e fenólicos são amplamente estudadas, uma vez que este grupo de reações são particularmente relevantes para o “ajuste do peso molecular” de compostos de baixa massa molar, sendo uma importante etapa de *upgrading* de combustíveis e de bio-óleo (JIN; ANSARI; PARK, 2014; YADAV; KUMAR, 2005; ZAPATA; FARIA; RUIZ; *et al.*, 2012). Acerca deste tema, Anaya *et al.* (2015) apontaram a importância de balancear a atividade ácida/hidrogenante do catalisador para aumentar a seletividade de alquilação de compostos fenólicos. Os autores publicaram sobre a alquilação do *m*-cresol usando catalisadores bifuncionais de Pd e Pt/zeólita. Os resultados indicaram como o balanceamento entre as atividades de hidrogenação e desidratação/alquilação dos catalisadores influenciaram no rendimento de compostos bicíclicos, os quais foram obtidos a partir da alquilação do *m*-cresol com metilcicloexeno e metilcicloexanol. A seletividade em produtos alquilados foi otimizada controlando a razão de sítios ácidos e metálicos do catalisador, bem como a taxa das reações de hidrogenação, as quais estão relacionadas com a formação de intermediários como metilcicloexanona e metilcicloexanol, importantes para a geração do principal “agente alquilante” (metilcicloexeno) (ANAYA *et al.*, 2015).

As reações de condensação de compostos oxigenados, tais como, furfural e cetonas têm ganhado bastante destaque no contexto da produção de alcanos na faixa de C8-C15 a partir de fontes renováveis como xilose e frutose, advindos da celulose (BARRETT *et al.*, 2006; KUNKES *et al.*, 2008; NGUYEN THANH *et al.*, 2016; WEST *et al.*, 2008; ZAPATA; FARIA; PILAR RUIZ; *et al.*, 2012). Estas reações são bem conhecidas na literatura e intermediadas por catalisadores com propriedades básicas ou ácidas, sendo a utilização de catalisadores ácidos pouco relatada na literatura em comparação com catalisadores básicos heterogêneos. Estudos publicados anteriormente mostraram que zeólitas com diferentes tipos de estrutura podem catalisar reações de condensação com diversos aldeídos e cetonas, indicando que os sítios ácidos de Brønsted exercem papel importante nestas reações (KIKHTYANIN, 2015; UNGUREANU *et al.*, 2005). Kikhtyanin *et al.* (2014) mostraram a performance de diferentes zeólitas na condensação aldólica do furfural e cetona. Os autores relataram que as zeólitas HZSM-5, HBEA, HY e HMOR com diferentes propriedades de acidez, área superficial e tipo de estrutura apresentaram boa atividade catalítica. Os resultados obtidos apontaram que as diferenças nas propriedades dos catalisadores influenciaram significativamente na conversão do furfural e que as zeólitas com tamanho de poros

maiores e com uma estrutura cristalina tridimensional contribuem fortemente para uma maior conversão (KIKHTYANIN *et al.*, 2014).

Neste contexto, nosso trabalho traz uma contribuição singular, apresentando estudos sobre a formação de compostos dicíclicos advindos de reações de acoplamento carbono-carbono via alquilação e condensação, a partir da clivagem seletiva da ligação C-O do éter difenílico, composto modelo da ligação 4-O-5 da lignina.

5.2 Objetivo

O objetivo deste estudo é produzir dicicloalcanos para possíveis formulações com querosene de aviação, empregando um catalisador bifuncional na conversão do éter difenílico (modelo composto da lignina). Este trabalho foi realizado durante o período de um ano de doutorado sanduíche pelo programa CAPES-2016, na universidade de Oklahoma, em Oklahoma – USA, sob orientação do professor Dr. Daniel E. Resasco.

5.3 Experimental

5.3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados diferentes catalisadores à base de paládio suportado na zeólita HY e em sílica. A zeólita HY foi adquirida da empresa Zeolyst, código CBV760, razão Si/Al = 30. Utilizou-se também como suporte uma sílica inerte, HiSil SiO₂, marca Sigma Aldrich. Para impregnação de paládio nos catalisadores utilizou-se nitrato de paládio (99% de pureza, marca Sigma-Aldrich). Os catalisadores hidrofóbicos foram preparados usando o agente octadeciltriclorosilano – OTS, marca Sigma Aldrich (99,9% de pureza).

5.3.2 Preparação dos catalisadores

Neste estudo, foram utilizados os seguintes catalisadores: a zeólita HY funcionalizada com grupos organossilanos (OTS/HY) e não funcionalizada; catalisadores à base de paládio suportado em diferentes teores na zeólita HY também funcionalizados com grupos hidrofóbicos (OTS-Pd/HY) e paládio suportado em sílica, em um total de seis catalisadores.

Inicialmente, os catalisadores de paládio suportado na zeólita HY foram preparados por impregnação incipiente usando solução aquosa de nitrato de paládio, Pd(NO₃)₂·2H₂O. Foram obtidos catalisadores com 0,1%, 0,5% e 1,0% de paládio no

suporte HY. Preparou-se também o catalisador 2% de paládio suportados em sílica via impregnação incipiente para estudo comparativo. O preparo destes catalisadores consistiu em pesar 5 g de suporte, previamente tratados a 100°C em estufa por 12 h. Subsequentemente, foi preparada uma solução aquosa de nitrato de paládio contendo as porcentagens de paládio especificadas acima. A impregnação foi realizada pelo gotejamento periódico e lento da solução de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no suporte, seguida por maceração da mistura. Após a impregnação, o catalisador foi seco em uma estufa por 12 h a 120 °C e depois calcinado em ar por 4 h, a 450 °C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

Os catalisadores, com caráter hidrofóbico, de paládio suportado na zeólita HY foram submetidos a um processo de impregnação com octadeciltriclorosilano (OTS) (Sigma-Aldrich, com pureza > 99%). Primeiramente, o catalisador de paládio suportado na HY (Pd/HY) foi disperso em 100 mL de tolueno usando um sonicador por 30 min a 40% de amplitude. Em seguida, a essa suspensão foi adicionada uma solução contendo 1 mL de agente de funcionalização (OTS) e 250 mL de tolueno. Subsequentemente, esta solução final foi mantida sob agitação durante 24 h, a temperatura ambiente, sob 500 rpm de agitação. Por fim, o catalisador hidrofóbico foi filtrado, lavado com 500 mL de etanol e seco durante 24 h a 110 °C. A proporção de OTS/zeólita foi baseada em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa.

5.3.3 Caracterização dos catalisadores

Estes catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), adsorção gasosa de N₂, termogravimetria, acidez via adsorção de piridina e espectroscopia na região do infravermelho IV, assim como por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando o mesmo equipamento e condições de análise descritas no capítulo 3, pág. 37. Todos os catalisadores foram caracterizados quanto suas características ácidas, por adsorção de piridina seguida pela análise de espectroscopia de absorção na região do IV, de acordo com o procedimento já descrito no capítulo 3, pág.38. As áreas superficiais específicas BET dos catalisadores, bem como os diâmetros e volumes de poros foram determinados a partir das análises de adsorção gasosa de N₂. Estas análises foram realizadas na universidade de Oklahoma em um analisador automático Micrometrics ASAP 2020, seguindo a descrição das condições relatadas no capítulo 3, pág. 37.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando um microscópio de varredura Quanta 200 FEI-FEG. As amostras foram suportadas em um porta amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre os catalisadores antes das medidas, utilizando um Sputter BAL-TEC, MED 0,20. A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), técnica que permite uma microanálise composicional de uma determinada área, foi realizada utilizando um microscópio de varredura Quanta 200 FEI-FEG. Esta análise foi realizada para duas amostras: 1% Pd/HY e 1%PdOTS/HY). Para a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET), as amostras foram dispersas em isopropanol e sonicadas em um sonicador (Cole-Parmer), operando em amplitude de 25% por 10 minutos antes da deposição em grades de cobre cobertas com carbono. As imagens foram obtidas em um microscópio modelo Tecnai G2-12 – marca Spirit Biotwin FEI operado a 120 kV. (Esta análise foi realizada para quatro amostras: 1%Pd/HY, 1%PdOTS, 0,5%PdOTS/HY e 0,1%PdOTS).

5.3.4 Reações

Tipicamente as reações foram realizadas em um reator Parr com capacidade de 50 mL, sob o seguinte procedimento: primeiramente adicionou-se uma quantidade de catalisador (10-100 mg) ao vaso de reação, juntamente com 20 mL de solvente (decalina). O catalisador foi então reduzido usando-se 15 bar pressão de H₂ a 200 °C por 1 h e sob agitação de 500 rpm. Após a redução do catalisador, 5 mL de uma mistura de decalina contendo 1 mL de éter difenílico (DPE) foi injetada ao vaso de reação, a partir de um cilindro de alimentação, à temperatura ambiente. A reação foi, então, conduzida nas condições de 35 bar de H₂, 200 °C, 500 rpm de agitação e tempo de reação de 1 h. Ao final das reações, o produto líquido foi filtrado e analisado por CG-MS e CG-FID.

5.3.4.1 Avaliação da estabilidade do catalisador hidrofóbico PdOTS/HY

Para este estudo utilizaram-se os catalisadores 1%PdOTS/HY (funcionalizado) e 1%Pd/HY (não funcionalizado). As reações foram realizadas com o éter difenílico (concentração 0,15 mol L⁻¹) tanto em fase orgânica, empregando decalina (25 mL), bem como em sistema bifásico, utilizando decalina (12,5 mL) e água (12,5 mL). Os experimentos foram feitos em atmosfera de hidrogênio (35 bar) com tempo de reação de 1 h, a 200 °C e agitação de 500 rpm.

5.3.4.2 Rotas de reações envolvidas na formação de bicíclicos

Para melhor entendimento das reações envolvidas na formação dos compostos de acoplamento carbono-carbono utilizaram-se diferentes experimentos, os quais serão apresentados juntamente com os resultados.

5.3.4.3 Influência do balanceamento de sítios ácidos e metálicos no rendimento em compostos bicíclicos

Para avaliar a influência da razão: sítios metálicos/sítios ácidos no rendimento em compostos bicíclicos (dicicloalcanos e dicicloalcanos oxigenados), utilizaram-se catalisadores contendo diferentes porcentagens de paládio: 0,1%PdOTS/HY, 0,5%PdOTS/HY e 1%PdOTS/HY. As reações foram conduzidas a 200 °C, 35 bar de H₂, por 1 h, agitação de 500 rpm e concentração de DPE de 0,15 mol L⁻¹.

5.3.5 Caracterização dos produtos

A análise qualitativa de identificação dos compostos foi realizada em um equipamento CG-EM marca Shimazu QP2010, equipado com uma coluna ZB-1701 (60 m x 0,5 mm x 0,25 m).

Após cada reação, o produto líquido bruto foi analisado em um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama CG-DIC, modelo Hewlett Packard 6890, equipado com uma coluna DB-1701 (60 m x 0,25 mm x 0,25 m) para quantificação dos compostos formados. A quantificação dos principais compostos foi realizada a partir de curvas de calibração, em que se utilizou como padrão interno o tolueno. Padrões comercialmente disponíveis foram usados quando possível para confirmar a identidade dos produtos. Em todas as análises CG-DIC, o tolueno foi utilizado como padrão interno. Foram feitas curvas de calibração para os seguintes compostos: cicloexano, cicloexeno, benzeno, fenol, cicloexanona, cicloexanol e éter difenílico em faixas de concentração que variaram de 0,008 mol L⁻¹ a 0,1 mol L⁻¹. Para os compostos bicíclicos estimaram-se as concentrações a partir de uma planilha desenvolvida pelo grupo de pesquisa, na qual é possível estimar a concentração de acordo com o número de carbonos do composto, suas funções orgânicas e o fator de resposta. O balanço de carbono (balanço C), o rendimento e a seletividade para cada produto foram calculados de acordo com as seguintes equações 2-4 (pág.108).

$$\text{Balanço de carbono (\%)} = \frac{\sum(\text{n}^\circ \text{ de mol de produto} \times \text{n}^\circ \text{ de carbono})}{(\text{n}^\circ \text{ de mol de DPE consumido} \times \text{n}^\circ \text{ de carbonos de DPE})} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de mol de produto} \times \text{n}^\circ \text{ de carbono})}{(\text{n}^\circ \text{ de mol inicial de DPE} \times \text{n}^\circ \text{ de carbonos de DPE})} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de mol de produto produzido} \times 100)}{(\text{n}^\circ \text{ de mol de DPE consumido})} \quad \text{Eq. 4}$$

5.4 Resultados

5.4.1 Caracterização dos catalisadores

As propriedades texturais dos catalisadores estão resumidas na Tabela 5.1. A área superficial específica BET, o tamanho de poro e o volume de poro da zeólita HY foram 723 m² g⁻¹, 54 Å e 0,23 cm³ g⁻¹, respectivamente. A zeólita com 1% de paládio impregnado (1%Pd/HY) exibiu valores de área superficial, tamanho e volume de poro similares ao catalisador HY, sinalizando que o procedimento de impregnação não alterou significativamente a estrutura da zeólita. Os catalisadores funcionalizados mostraram um decréscimo na área superficial, bem como no volume de poro, porém com tamanho de poros semelhante.

Tabela 5.1. Área superficial específica, diâmetro de poro e volume de poro dos catalisadores estudados

Catalisador	Área BET (m ² /g)	Diâmetro de poro (Å)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)
HY	723	54,2	0,23
1%Pd/HY	748	52,9	0,23
OTS/HY	604	53,5	0,15
0,1%PdOTS/HY	609	54,6	0,18
0,5%PdOTS/HY	570	53,7	0,17
1%PdOTS/HY	514	63,8	0,16

Na Figura 5.3.a são mostrados os espectros no IV dos catalisadores HY (não funcionalizados) e OTS/HY (funcionalizado). No espectro no IV do catalisador OTS/HY foram observadas duas bandas, centradas em 2854 cm^{-1} e 2922 cm^{-1} , referentes aos grupos metila e metileno (CH_3 e CH_2) das cadeias alifáticas saturadas presentes em OTS. Na Figura 5.3.b estão apresentados os espectros no IV de todos os catalisadores preparados. Para todos estes, a banda em torno de 1547 cm^{-1} confirma a presença de sítios ácidos de Brønsted, enquanto a banda em 1442 cm^{-1} corresponde à piridina coordenada aos sítios de Lewis. A banda de absorção em 1490 cm^{-1} tem contribuição de ambas as espécies de piridina, tanto adsorvida nos sítios de Brønsted, quanto nos de Lewis, conforme já discutido no capítulo 3. Claramente, ambos os sítios ácidos (Brønsted e Lewis) estão presentes em todos os catalisadores. Observa-se que os sítios ácidos não foram significativamente reduzidos com a inserção dos grupos organosilanos. Como mostrado em trabalhos anteriores do grupo este é um aspecto benéfico da funcionalização com OTS, que permite que a zeólita retenha sua atividade catalítica para alquilação e condensação aldólica, uma vez que ambas as reações são catalisadas pelos sítios de Brønsted (ZAPATA; FARIA; PILAR RUIZ; et al., 2012; ZAPATA; FARIA; RUIZ; et al., 2012).

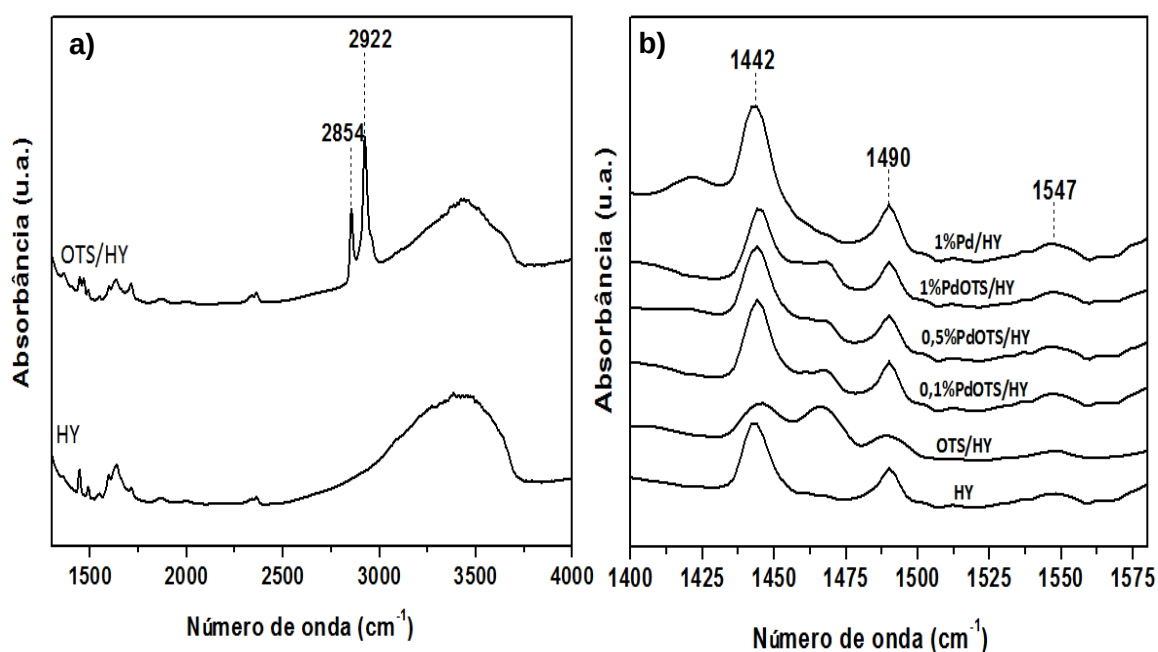


Figura 5.3. a) Espectros no IV dos suportes OTS/HY e HY e b) espectros no IV dos catalisadores estudados enfatizando a adsorção de piridina nos sítios ácidos na região entre $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

Os padrões de DRX dos catalisadores são representados na Figura 5.4. Observou-se que as intensidades e posições relativas de todos os picos de difração não tiveram diferenças significativas com a inserção de grupos OTS na superfície do catalisador e/ou com adição de Pd. Esta é outra boa característica da funcionalização com OTS, a qual não afetou a cristalinidade da zeólita. As imagens de MEV e TEM (Anexo, pág. 147) revelaram a presença de cristalitos bem ordenados e uniformes, tanto no catalisador funcionalizado, quanto no não funcionalizado. As imagens de MET mostraram uma distribuição de tamanhos de cristal $<1\ \mu\text{m}$. Os mapas químicos de EDS mostraram uma distribuição bastante homogênea dos constituintes da zeólita e das partículas metálicas de Pd.

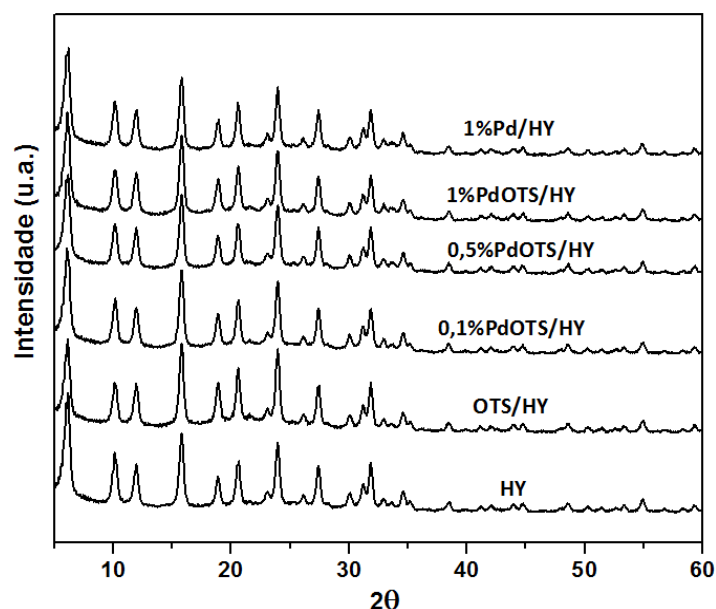


Figura 5.4. Difratogramas dos catalisadores HY, OTS/HY, 0,1%PdOTS/HY, 0,5%PdOTS/HY e 1%PdOTS/HY.

5.4.2 Avaliação da estabilidade do catalisador hidrofóbico PdOTS/HY

Trabalhos anteriores relataram que as reações com zeólitas em meio aquoso são tipicamente evitadas uma vez que a presença de água (ou a formação de água) tem a tendência de acelerar a desativação do catalisador, bem como de inibir a atividade intrínseca da zeólita por competição com os sítios ácidos (CHEN, KUIZHI *et al.*, 2015; RESASCO; WANG; CROSSLEY, 2016). Segundo Zhang *et al.* (2015) as zeólitas podem sofrer colapso estrutural e perder sua cristalinidade após poucas horas em água líquida a 200°C. Estas limitações das zeólitas em água geralmente são eficientemente melhoradas pela funcionalização na superfície do material, com grupos organosilanos. Este método proporciona uma zeólita de caráter hidrofóbico, o que minimiza o ataque

da água (ZHANG, LU *et al.*, 2015). Como exemplo, Zapata *et al.* (2013) mostraram que a alquilação de compostos fenólicos em sistemas bifásicos foi alcançada satisfatoriamente usando zeólita HY hidrofóbica, com a mínima degradação da zeólita. Eles relataram que a cristalinidade da zeólita sem funcionalização é completamente perdida depois de 2-3 horas em presença de água e para zeólita com grupos hidrofóbicos, funcionalizados com organosilanos, a perda de cristalinidade foi menor que 20%. Além disso, uma menor taxa de desativação foi observada durante a reação em sistema bifásico (ZAPATA *et al.*, 2013).

Dessa forma, considerando que a água é um dos subprodutos das reações estudadas neste trabalho, foi investigada a performance dos catalisadores, 1%PdOTS/HY (zeólita HY funcionalizada com o grupo organosilano OTS) e do catalisador 1%Pd/HY (não funcionalizado), tanto em fase orgânica, empregando decalina, bem como em sistema bifásico, utilizando decalina e água.

Na tabela 5.2 (pág. 112) são comparados os dados de conversão e o balanço de carbono para os catalisadores funcionalizado (1%PdOTS/HY) e não funcionalizado (1%Pd/HY). Verificou-se que nas mesmas condições de pressão, temperatura e quantidade de catalisador as conversões em sistema bifásico foram significativamente menores (5% usando o catalisador 1%Pd/HY e 47% usando o catalisador 1%PdOTS/HY) quando comparado com as reações feitas usando somente solvente orgânico (75% usando o catalisador 1%Pd/HY e 98% usando o catalisador 1%PdOTS/HY). Isto confirma que a presença de água influencia na atividade dos catalisadores, comprometendo a estabilidade da zeólita e/ou competindo com os sítios ácidos, principalmente para o catalisador sem os grupos hidrofóbicos. Com relação ao balanço de carbono, os maiores valores para as reações em sistema bifásico são consequência da menor conversão neste sistema. Observou-se também que mesmo em sistema bifásico a atividade do catalisador 1%PdOTS/HY foi maior do que a atividade do catalisador não funcionalizado, podendo isso ser relacionado com o efeito da geração de água no processo de conversão. Portanto é notável que o desempenho do catalisador funcionalizado (1%PdOTS/HY) foi melhor do que o do catalisador não-funcionalizado, sendo este o catalisador escolhido para os demais experimentos.

Capítulo 5- Resultados

Tabela 5.2. Comparação da conversão do éter difenílico (%) e do balanço de carbono (%) usando os catalisadores 1%PdOTS/HY e 1%Pd/HY em fase orgânica (a) e em um sistema bifásico (b)

Catalisador	Conversão (%) Fase orgânica	Conversão (%)	Balanço de	Balanço de
		Sistema bifásico	carbono (%) Fase orgânica	carbono (%) Sistema bifásico
1%PdOTS/HY	98	47	74	88
1%Pd/HY	75	5	73	96

^a Condições da reação em fase orgânica: concentração de éter difenílico 0,15 mol L⁻¹, 25 mL de decalina, 60 mg de catalisador, 35 bar de H₂, 1 h, 200 °C e agitação de 500 rpm.

^b Condições da reação em sistema bifásico: concentração de éter difenílico 0,15 mol L⁻¹, 12,5 mL de decalina, 12,5 mL de água, 60 mg de catalisador, 35 bar de H₂, 1 h, 200 °C e agitação de 500 rpm.

5.4.3 Distribuição dos produtos e rotas de reação

A distribuição dos produtos formados a partir da conversão do éter difenílico em função da massa de catalisador é apresentada na Figura 5.5 (pág.113). Essa análise nos permite avaliar a evolução dos produtos em função da extensão da reação. Quando operando em um reator em batelada com potencial desativação do catalisador, em vez de seguir a distribuição dos produtos em função do tempo, é preferível seguir a evolução como uma função da massa do catalisador (com tempo de reação constante e curto). Com esse método, é possível identificar produtos primários e secundários, como normalmente é feito quando seguimos a evolução dos produtos em função do tempo.

De acordo com a Figura 5.5 (pág. 113) os principais produtos observados ao longo das reações foram cicloexano, fenol, cicloexanona e compostos bicíclicos, tais como 2-bicicloexil-ona, 2-cicloexil fenol e 4-cicloexil fenol, estes denominados de produtos de acoplamento carbono-carbono (C-C). Conforme mostrado na Figura 5.5, vários destes compostos apareceriam como produtos primários, mostrando inclinações não-nulas quando a extensão da reação se aproxima de zero. No entanto, presume-se que nem todos sejam produtos primários. Especificamente, cicloexano e cicloexanona, bem

como todos os compostos bicíclicos, pois estes requerem uma etapa inicial de hidrogenação. Além disso, como mostrado a seguir, sem hidrogenação, não ocorre a clivagem da ligação éter.

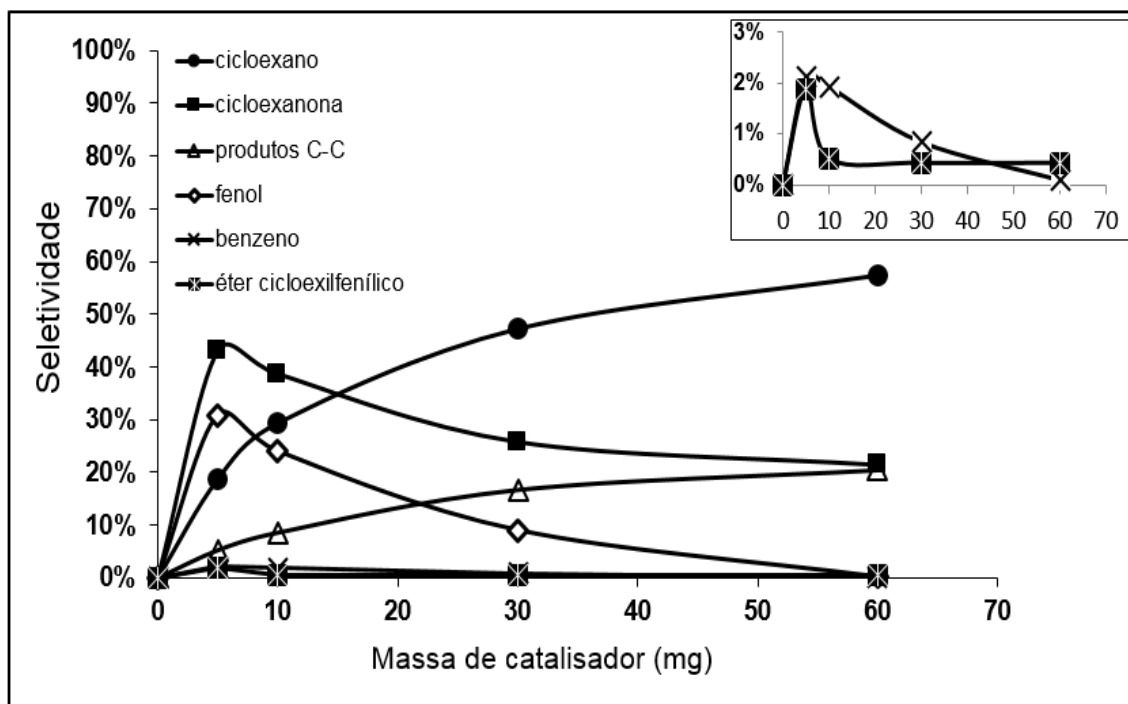


Figura 5.5. Distribuição dos produtos da conversão do éter difenílico em função da massa do catalisador 1%PdOTS/HY, nas condições de reação de 35 bar de H₂, a 200 °C, por 1 h, e agitação de 500 rpm.

Observou-se na Figura 5.5 que a seletividade para cicloexano aumentou de forma gradual e que para o fenol e cicloexanona houve um aumento gradativo da seletividade, com posterior decréscimo de ambas no decorrer das reações. Esta mesma tendência pode ser observada para a formação do produto de hidrogenação parcial do éter difenílico, o éter cicloexilfenílico. Isto sugere que o produto primário dessa reação seria o éter cicloexilfenílico, com posterior clivagem da ligação C-O, conduzindo à formação de fenol e cicloexeno ou cicloexanona e benzeno. A baixa concentração de benzeno indicaria que esta última clivagem é menos favorecida do que a primeira. A medida que a reação ocorre o fenol é envolvido em reações secundárias tais como a conversão à cicloexanona por hidrogenação, bem como em reações de alquilação. A cicloexanona pode sofrer condensação aldólica, formando também compostos bicíclicos.

Na Figura 5.6 (pág.114) é apresentada a proposta das etapas envolvidas nas reações do éter difenílico com o catalisador PdOTS/HY.

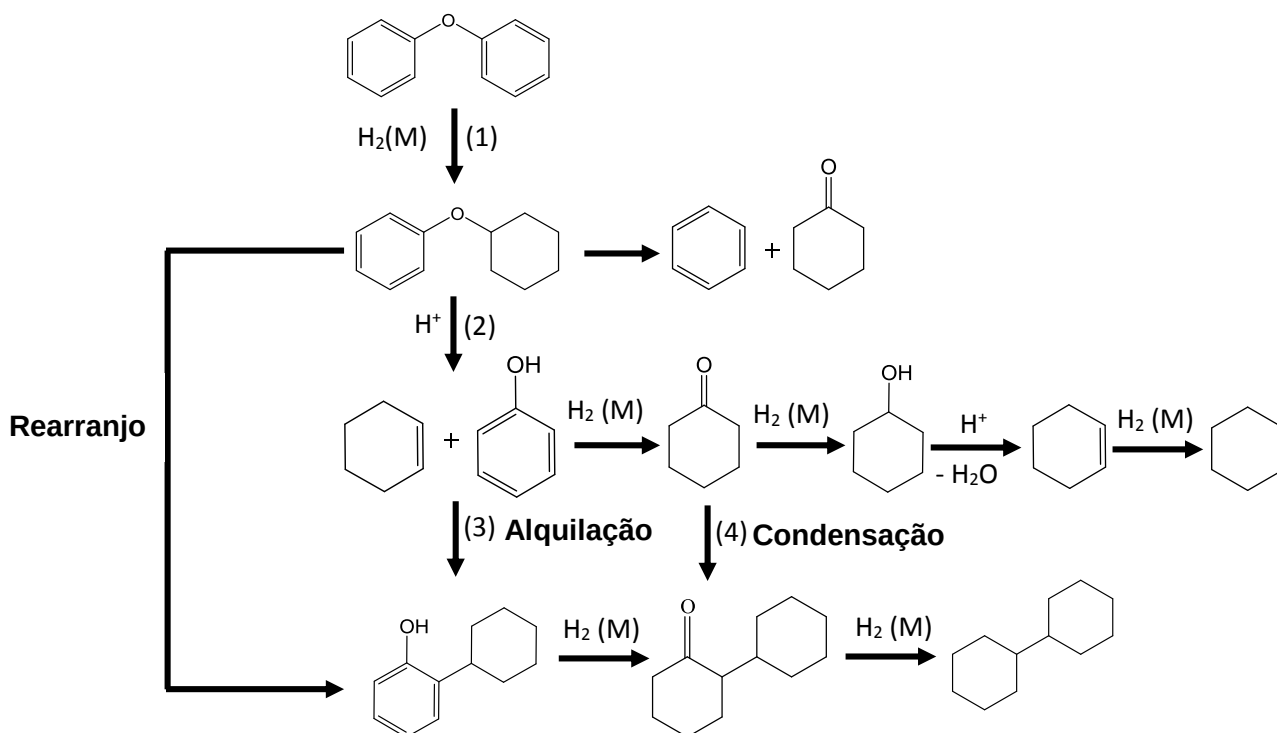


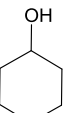
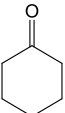
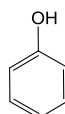
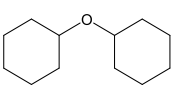
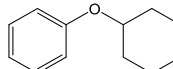
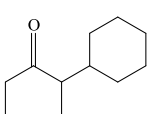
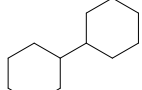
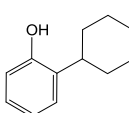
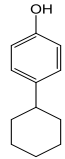
Figura 5.6. Proposta de rotas de reação envolvidas na conversão do éter difenílico usando o catalisador 1%PdOTS/HY. H₂ (M): hidrogenação nos sítios metálicos e H⁺: sítio ácido.

5.4.4 Funções catalíticas do PdOTS/HY

Para entender melhor o papel dos sítios ácidos e sítios metálicos no catalisador bifuncional, utilizou-se o catalisador 2%Pd/SiO₂ para avaliar somente a performance do metal nestas condições de reação e, separadamente, o suporte ácido (OTS/HY) para verificar a atividade catalítica da zeólita funcionalizada. A distribuição dos produtos formados em termos de seletividade, rendimento, conversão e balanço de carbono para os diferentes catalisadores, nas condições de reação de: concentração de éter difenílico 0,15 mol L⁻¹, 25 mL de decalina, 60 mg de catalisador, 35 bar de H₂, 1 h, 200 °C e agitação de 500 rpm, são relatados na Tabela 5.3 (pág.116) e Tabela 5.4 (pág. 117).

Capítulo 5- Resultados

Tabela 5.3. Distribuição dos produtos da conversão do éter difenílico usando os catalisadores 1%PdOTS/HY e 2%Pd/SiO₂

Produtos	2%Pd/SiO ₂		1%PdOTS/HY	
	Seletividade (%)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	Rendimento
	1,3	0,3	46,5	18,1
	4,7	0,9	1,2	0,5
	2,5	0,5	0,3	0,2
	9,6	1,8	26,0	10,2
	0,6	0,1	9	13,0
	8,8	3,3	0	0
	72,5	27,6	0,5	0,4
	0	0	12,7	10,0
	0	0	1,3	1
	0	0	1,9	1,5
	0	0	0,6	0,5

Notavelmente, o catalisador metálico 2%Pd/SiO₂ conduziu predominantemente a hidrogenação do éter difenílico, obtendo-se majoritariamente éter cicloexilfenílico (CPE) e éter dicloexílico (DCE). Os produtos derivados da clivagem da ligação éter (cicloexano, benzeno, cicloexanol, cicloexanona e fenol, denominados compostos C6) foram formados em menor proporção em comparação com a extensão da clivagem da ligação éter observada para o catalisador bifuncional (1%PdOTS/HY). A partir do catalisador 2%Pd/SiO₂, a seletividade para os compostos provenientes da hidrogenação do anel aromático do éter difenílico foi de 72,5% para o éter cicloexilfenílico e 8,8% para o éter dicloexílico. Este resultado indica que o metal sozinho tem uma atividade catalítica muito baixa para a clivagem de ligações C-O, e principalmente para conduzir as reações de alquilação e condensação aldólica. Por exemplo, a seletividade para compostos C6 foi menor que 20% usando 2%Pd/SiO₂, enquanto usando 1%PdOTS/HY foi de 83%. Usando o catalisador 2%Pd/SiO₂ não foi verificada a formação de compostos bicíclicos. Em contraste, usando o catalisador 1%PdOTS/HY observou-se a presença de produtos de acoplamento carbono-carbono (seletividade de 16,5%). Dessa forma, estes resultados mostraram que a presença de sítios ácidos promove um maior grau da clivagem da ligação éter e catalisa as reações que levam à formação de produtos C-C. Portanto, pode concluir-se que é necessário um catalisador bifuncional para a conversão desejável de DPE em compostos bicíclicos.

Na Tabela 5.4 (pág.117) são mostrados os dados de rendimento total, conversão do éter difenílico e o balanço de carbono para os diferentes catalisadores abordados aqui (suporte OTS/HY, catalisador bifuncional 1%PdOTS/HY e 2%Pd/SiO₂). De acordo com a Tabela 5.4 (pág.117) o catalisador OTS/HY (atuação somente do suporte) não mostrou atividade catalítica (conversão zero) nas mesmas condições de reação usadas para os demais catalisadores, o que indica que a zeólita não promove a hidrogenação do anel aromático e não é capaz de clivar a ligação C_{aromático}-O da molécula de DPE, sendo necessário a hidrogenação prévia de um anel aromático do éter difenílico.

Ou seja, primeiramente é necessário ocorrer a hidrogenação parcial do anel aromático para que em seguida sejam formados os compostos C6, o que requer a presença de sítios metálicos, como do Pd. A partir destes resultados verificou-se que a primeira etapa da reação utilizando o catalisador bifuncional foi a hidrogenação parcial do éter difenílico no sítio metálico formando éter cicloexilfenílico (CPE). Ao mesmo tempo, a clivagem da ligação C-O deste composto ocorreu mediante a presença dos sítios ácidos do catalisador, pois observando a performance do catalisador 2%Pd/SiO₂

Capítulo 5- Resultados

(contendo somente sítios metálicos) verificou-se que a atividade catalítica do Pd não promoveu a clivagem significativa do composto éter cicloexilfenílico em compostos C6.

Tabela 5.4. Rendimento total (%), conversão (%) e balanço de carbono (%) para as reações do éter difenílico usando os catalisadores OTS/HY, 1%PdOTS/HY e 2%Pd/SiO₂

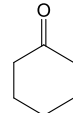
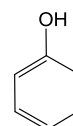
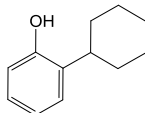
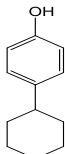
Catalisador	OTS/HY	1%PdOTS/HY	2%Pd/SiO ₂
Rendimento total (%)	0	48	34
Conversão (%)	0	56	37
Balanço de carbono	90	92	97

* Condições de reação: concentração de éter difenílico 0,15 mol L⁻¹, 25 mL de decalina, 60 mg de catalisador, 35 bar de H₂, 1 h, 200 °C e agitação de 500 rpm.

Com o objetivo de investigar os principais compostos formados a partir da clivagem do éter cicloexilfenílico (CPE), na Tabela 5.5 (pág.118) é apresentada a distribuição dos produtos formados em termos de seletividade a partir de uma reação do éter cicloexilfenílico com a zeólita OTS/HY, não contendo metal para que não ocorra hidrogenação. Como resultado, a zeólita promoveu a clivagem do CPE, majoritariamente, em fenol e cicloexeno, sinalizando que a clivagem do CPE ocorre preferencialmente na ligação C_{alifático}-O. Observou-se ser possível a clivagem da ligação C_{aromático}-O formando benzeno e cicloexanona, porém em extensão irrelevante.

Verificou-se a formação de produtos bicíclicos, sinalizando que os sítios ácidos do catalisador OTS/HY promovem à formação de produtos de reações de acoplamento C-C, tais como alquilação, transalquilação e condensação aldólica, com a possibilidade de rearranjo em menor extensão. Isto justifica a importância de se usar catalisadores ácidos para promover as reações de acoplamento carbono-carbono, a partir de compostos C6, tais como fenol, cicloexanona e cicloexeno. Enfatiza-se que estas reações de obtenção de compostos bicíclicos a partir de fontes renováveis são de imensa relevância em diversos setores industriais, especialmente, para produção de bioquerosene em que estes conferem aos combustíveis excelentes propriedades a frio e desempenho devido suas estruturas cíclicas e pesos moleculares na faixa adequada.

Tabela 5.5. Distribuição dos produtos da reação do éter cicloexilfenílico (CPE) usando o catalisador OTS/HY.

Produtos	Seletividade (%)	Rendimento (%)
	4,0	0,8
	46,2	8,9
	0,2	0,2
	4,4	0,8
	43,1	8,5
	1,8	0,7
	0,3	0,1

*Condições de reação: concentração de éter cicloexilfenílico de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, 25 mL de decalina, 10 mg de catalisador, 35 bar de H_2 , 1 h, 200°C e agitação de 500 rpm. Conversão: 22% e balanço de carbono: 98%.

5.4.5 Rotas de acoplamento C-C inter e intramolecular

Uma forma de obtenção de compostos via acoplamento carbono-carbono pode ser por transalquilação. Zhu *et al.* (2011) relataram um estudo sobre a transalquilação do anisol (metoxi-benzeno) usando o catalisador bifuncional Pt/HBeta. Neste estudo, os autores mostraram que a presença do metal acelerou a clivagem do grupo metoxi ($\text{O}-\text{CH}_3$) do anisol e a principal reação catalisada pela função ácida (HBeta) foi a transferência do grupo metila presente na metoxila para o produto de desmetilação da reação, fenol, bem como para anisol, produzindo cresol e metilanisóis, respectivamente.

Segundo os autores, essa reação de transalquilação envolveu a atuação do metal (Pt) e a participação dos sítios ácidos de Brønsted da HBeta, em um fenômeno sinérgico que pode ocorrer quando a Pt está em contato com este tipo de sítio ácido (ZHU *et al.*, 2011). Neste contexto, para as reações envolvidas neste presente trabalho existe a possibilidade de adsorção de compostos intermediários $C_6H_{11}O$ (cicloexano-O-) nos sítios metálicos e posterior transferência destes para os grupos fenólicos, sob atuação conjunta do Pd e dos sítios de Brønsted (HY).

Além da formação de produtos bicíclicos por meio de reações de hidrogenação, clivagem e acoplamento C-C (mostrada na Figura 5.6, pág.114), pode-se considerar a possibilidade de reações de rearranjo intramolecular, em que a clivagem da ligação C-O e a formação da ligação C-C ocorrem de forma combinada mesma molécula. Com o intuito de avaliar o grau de extensão de possíveis reações de rearranjo intramolecular, uma série de reações usando uma mistura de éter difenílico e *m*-cresol foram realizadas, mantendo a concentração de éter difenílico constante ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$), mas variando a razão molar de *m*-cresol/DPE (0, 0,25, 0,5, 1,0). O *m*-cresol foi considerado um marcador (metila) para identificar seus produtos, podendo assim comparar os produtos de acoplamento C-C que contenham o grupo metila com aqueles que não o possuem.

Na Figura 5.7, pág.120 é ilustrada a possibilidade de formação de compostos bicíclicos neste sistema, partindo-se do éter cicloexilfenílico e indicando que o composto A (2-cicloexil fenol) (Figura 5.7) pode ser advindo tanto do rearranjo intramolecular quanto a partir da clivagem da ligação $C_{\text{alifático}}-O$ (do éter cicloexilfenílico) com subsequente alquilação entre fenol e cicloexeno, formando o composto A (2-cicloexil fenol), o qual após etapa de hidrogenação leva à formação do composto B (2-bicicloexil-ona) (Figura 5.7). Partindo do *m*-cresol, há a possibilidade de formação de compostos C (2-cicloexil-5-metil fenol), exclusivamente por alquilação e D por alquilação seguida da etapa de hidrogenação (2-bicicloexil-ona-4-metil). Neste caso, se ocorresse a predominância de rearranjo, não seria observado em uma porção considerável, a formação dos compostos C e D, que se dá somente por alquilação. Além disso, a concentração dos compostos A e B se manteria constante.

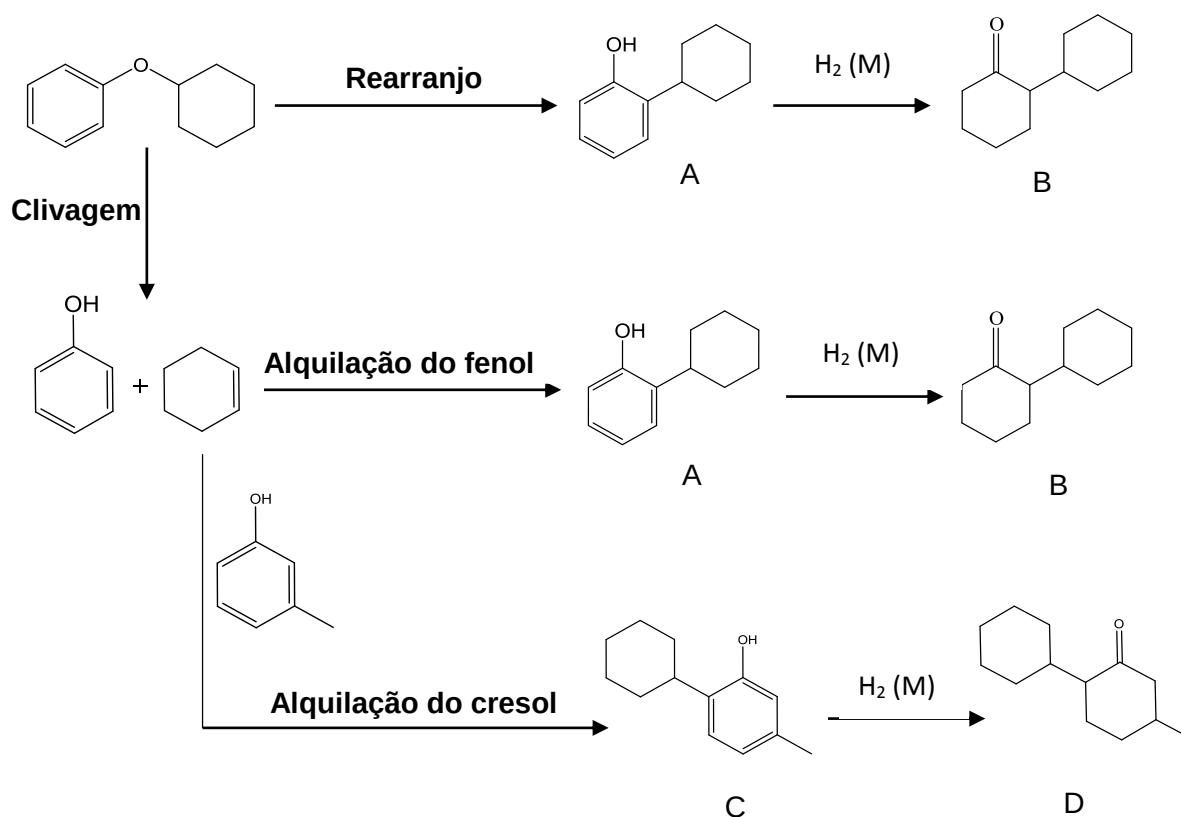


Figura 5.7. Esquema das reações de rearranjo e alquilação propostas, a partir da reação usando como reagentes uma mistura de éter cicloexilfenílico e o *m*-cresol. H₂ (M): hidrogenação. Condições de reação: 60 mg de 1%PdOTS/HY, 35 bar de H₂, 200 °C, 1 h, agitação de 500 rpm e concentração constante de DPE de 0,15 mol L⁻¹.

Conforme os dados relatados na Tabela 5.6 (pág.121), foi observada a presença dos compostos C e D, sinalizando que reações de alquilação ocorreram de forma significativa. Notou-se ainda que com o aumento da razão *m*-cresol/DPE, a razão molar (C+D)/(A+B) aumentou gradativamente, evidenciando um aumento no rendimento em produtos bicíclicos C e D. Isto sugere que a ocorrência de reações de rearranjo intramolecular não ocorrem em grande extensão.

Destaca-se que a conversão global diminuiu com o aumento da razão *m*-cresol/DPE, o que tornou a quantificação incerta. Esta diminuição na atividade provavelmente está relacionada à inibição da atividade do metal na presença de *m*-cresol (em grandes quantidades), que pode competir fortemente pelos sítios metálicos no processo de adsorção, reduzindo assim a extensão das reações de acoplamento C-C.

Capítulo 5- Resultados

Tabela 5.6. Rendimentos em produtos de acoplamento C-C a partir das reações usando como reagentes éter difenílico e *m*-cresol e o catalisador 1%PdOTS/HY

Razão molar cresol/DPE	Rendimento (%) de produtos C-C a partir de fenol (A+B)	Rendimento (%) de produtos C-C a partir de <i>m</i> -cresol (C+D)	Razão molar (C+D)/ (A+B)
0	4,8	0	0
0,25	3,0	0,9	0,30
0,5	1,2	1,0	0,76
1	0,4	1,1	2,44

*Condições de reação: 60 mg do catalisador 1%PdOTS/HY, 35 bar de H₂, 200 °C, 1 h, agitação de 500 rpm e concentração constante de DPE de 0,15 mol L⁻¹.

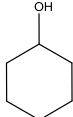
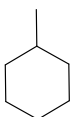
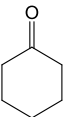
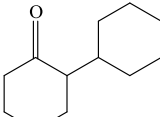
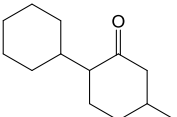
Com base nestes resultados infere-se que a principal fonte do composto bicíclico 2-cicloexil fenol é via alquilação. A presença dos compostos orto (2-cicloexil fenol) e para (4-cicloexil fenol) também sinalizam a alquilação do fenol com o agente alquilante, cicloexeno, formados após a clivagem da ligação éter C_{alifático}-O do éter cicloexilfenílico (Tabela 5.5, pág.118). A formação do produto de alquilação 4-cicloexil fenol foi pouco significativa. Não foi observado o produto 3-cicloexil fenol (meta). Essa distribuição é consistente e esperada para a alquilação do fenol via substituição eletrofílica aromática com o cicloexeno como agente alquilante, catalisada por sítios ácidos por meio da formação do íon carbênio (MA *et al.*, 2006; RONCHIN; VAVASORI; TONIOLO, 2012; ZHAO, CHEN; SONG; LERCHER, 2012).

De acordo com a distribuição dos produtos bicíclicos, mostrados na Tabela 5.3 (pág.115), foram obtidos os compostos bicicloexil, 2-bicicloexil-ona, 2-cicloexil fenol e 4-cicloexil fenol. Verificou-se maior seletividade para o dicicloalcano oxigenado, 2-bicicloexil-ona, o qual pode ser advindo da hidrogenação do 2-ciclohexil fenol e, conforme mostrado na Figura 5.6 (pág.114) bem como de reações de condensação aldólica da cicloexanona, uma vez que foram obtidos maiores quantidade de cicloexanona em relação aos demais produtos.

5.4.6 Acoplamento C-C via condensação aldólica

Outra reação de acoplamento carbono-carbono possível de acontecer neste sistema é a auto condensação da ciclohexanona. Para confirmar a ocorrência dessa reação e comparar o grau de extensão com a reação de alquilação, realizou-se uma reação usando uma mistura de reagentes contendo ciclohexanona e *m*-cresol, utilizando o catalisador 1%PdOTS/HY. Neste caso, seria observado dois tipos de dicicloalcanos oxigenados, a depender da extensão das reações de auto condensação e alquilação. Estes seriam compostos C12 (provenientes da auto condensação da ciclohexanona) e compostos C13 (advindos da alquilação do *m*-cresol e cicloexeno, sendo este último proveniente da hidrogenação da ciclohexanona, formando cicloexanol, o qual por desidratação leva à formação de cicloexeno). Na Tabela 5.7 é mostrada a distribuição dos produtos e os respectivos dados de seletividade para a reação usando ciclohexanona e *m*-cresol e o catalisador 1%PdOTS/HY.

Tabela 5.7. Distribuição dos produtos e seletividade (%) para a reação usando como reagentes a ciclohexanona e *m*-cresol e o catalisador 1%PdOTS/HY (10 mg).

Produtos						
Seletividade						
%	49,3	20,8	2,9	20,6	5,4	1,0

* Condições da reação: concentração de ciclohexanona ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), concentração do *m*-cresol ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) 25 mL de decalina, 200 °C, 35 bar de H_2 , 1 h e agitação de 500 rpm. Conversões: *m*-cresol: 7%, ciclohexanona: 17%. Balanço de carbono: 89%.

Nestes experimentos foram obtidos como produtos de acoplamento os produtos 2-bicicloexil-ona e o composto 2-clicloexil-5-metil fenol. Comparando a seletividade desses dois compostos bicíclicos, notou-se que a seletividade para alquilação do *m*-cresol e cicloexeno foi cerca de cinco vezes menor (1,0%) que a seletividade para 2-bicicloexil-ona (5,4%). Isso sinaliza que a reação de condensação aldólica da ciclohexanona parece ser dominante em relação a reação de alquilação entre o anel fenólico e cicloexeno. Observou-se que as reações de hidrogenação ocorreram em uma extensão significativamente maior que as reações de acoplamento carbono-carbono,

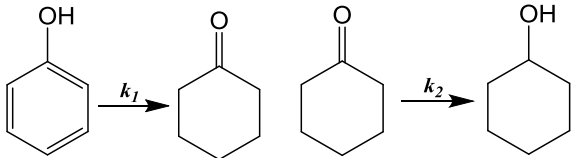
resultando em elevadas seletividades para compostos C6 saturados (Tabela 5.7, pág.129), tais como cicloexano (49,3%), cicloexanol (20,8%) metil cicloexanona (20,6%).

Estes resultados sinalizam que taxas relativas de hidrogenação não são suficientes para maximizar os rendimentos em produtos C-C. Ou seja, o fenol é rapidamente convertido a cicloexanona via hidrogenação do anel, contudo a reação de hidrogenação do grupo carbonila da cicloexanona, formando cicloexanol é mais lenta. Dessa forma, acumula-se cicloexanona no processo, facilitando a auto condensação. Uma vez que a produção de cicloexanol é lenta, a alquilação do fenol restante é lenta também, o que favorece a produção adicional de cicloexanona (por hidrogenação do fenol) em vez de produtos de alquilação.

Estes dados sugerem que na reação de alquilação em estudo, a etapa limitante da reação seria a segunda etapa de hidrogenação, a partir da cicloexanona, formando cicloexanol, o que favorece a auto condensação da cicloexanona. Para investigar estes aspectos cinéticos e mostrar que a etapa limitante da reação está relacionada à hidrogenação da cicloexanona à cicloexanol, realizou-se um estudo cinético da hidrogenação do fenol e da hidrogenação da cicloexanona em colaboração com alunos do grupo de pesquisa da universidade de Oklahoma. Os dados deste estudo estão detalhados no Anexo, pág. 148.

Ajustando os dados obtidos para as conversões do fenol e cicloexanona em um modelo de cinética de pseudo-primeira ordem, obtiveram-se as constantes de velocidade aparente para a reação de hidrogenação do fenol e hidrogenação da cicloexanona, conforme mostrado na Tabela 5.8 (pág.124). Claramente, a taxa específica de hidrogenação do fenol é muito maior do que a da hidrogenação da cicloexanona, cerca de 7 vezes maior. Portanto, como mencionado anteriormente, uma vez formada a cicloexanona, a hidrogenação subsequente a cicloexanol ocorre em uma taxa menor do que a formação de cicloexanona, o que permite o acúmulo deste composto, levando a condensação aldólica. O cicloexeno que é formado (a uma taxa mais baixa) seria rapidamente consumido na reação de alquilação ou ainda hidrogenado, formando cicloexano, o que explica porque o cicloexeno não é observado nos produtos formados durante as reações.

Tabela 5.8. Constante de velocidade aparente para a reação de hidrogenação do fenol (k_1) e hidrogenação da cicloexanona (k_2)

		
Constante de velocidade (g ⁻¹ hr ⁻¹)	41	6

Sendo assim, para maximizar a reação de alquilação a taxa de hidrogenação deve ser restringida. Embora tenha sido demonstrado que, sem hidrogenação, a conversão de DPE se não inicia, uma hidrogenação excessiva implica em menores rendimentos de produtos desejáveis, os dicicloalcanos.

5.4.7 Efeito da razão sítios ácidos/metálicos no rendimento de produtos bicíclicos

Como as reações de hidrogenação, alquilação e condensação são reações concorrentes, a seletividade para produtos C-C está intimamente relacionada com o balanceamento entre o número de sítios ácidos e metálicos do catalisador bifuncional, de modo a controlar a atividade de hidrogenação e a extensão das reações catalisadas nos sítios ácidos.

Para avaliar este efeito, na Figura 5.8 (pág.125) é apresentada a razão entre os produtos C12/C6, sendo os produtos C12 os compostos bicíclicos e produtos C6, neste caso, cicloexano e cicloexanona. Além disso, na Figura 5.9 (pág.125) são apresentados os rendimentos e a distribuição dos produtos a partir das reações com os catalisadores contendo diferentes porcentagens de paládio (0,1%, 0,5% e 1% de paládio).

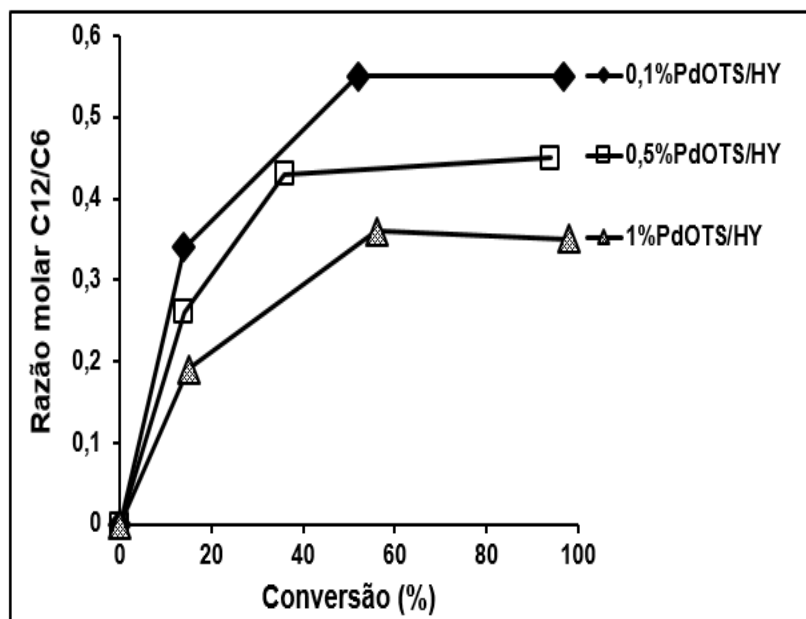


Figura 5.8. Razão molar dos produtos C12/C6 de acordo com a porcentagem de paládio no catalisador PdOTS/HY em função da conversão (Massa de catalisador: 10, 30 3 60 mg). Condições das reações: concentração de éter difenílico de 0,15 mol L⁻¹, 25 mL de decalina, 200 °C, 35 bar de H₂, 1 h e agitação de 500 rpm.

Como mostrado na Figura 5.8 para os três catalisadores, a proporção dos produtos C12/C6 inicialmente aumenta com a conversão e depois atinge um patamar. Como mencionado acima, as reações de acoplamento C-C são reações secundárias que primeiro requer a hidrogenação e/ou a clivagem da ligação C_{alifático}-O.

Durante a conversão do éter difenílico, os produtos C6 são convertidos em produtos C12, o que explica o aumento na proporção de C12 nos produtos. No entanto, após uma determinada conversão de DPE ter sido atingida, a relação permanece constante. O mais importante para a discussão nesta seção é a observação de que, à medida que a porcentagem de paládio impregnado na zeólita diminui, a proporção de produtos C12/C6, na qual este patamar é atingido, torna-se maior. Ou seja, menores porcentagens de Pd (0.1%PdOTS/HY) resultaram em maiores razões C12/C6. Isso porque, conforme proposto anteriormente, diminuindo o número de sítios metálicos é possível inibir a taxa de hidrogenação e consequentemente aumentar a razão dos produtos C12/C6 em uma dada conversão de éter difenílico.

Na Figura 5.9 estão apresentados os rendimentos e a distribuição dos produtos a partir das reações com os catalisadores contendo 0,1%, 0,5% e 1% de paládio, cujas conversões foram 97%, 94% e 98%, respectivamente. De acordo com a Figura 5.9 também é observado a tendência de maiores quantidades de produtos bicíclicos, partindo-se de menores porcentagens de paládio no catalisador. Ou seja, para um dado rendimento de cicloexano obtido (produto indesejável), o rendimento de produtos C-C aumenta à medida que porcentagem de paládio impregnado na zeólita é diminuída. Estes resultados indicam que ajustando o número de sítios metálicos em relação ao número de sítios ácidos no catalisador, é possível obter um maior rendimento de produtos de acoplamento carbono-carbono. Por exemplo, com menores porcentagens de paládio, (0,1% de Pd), o rendimento em produtos C12 foi maior (35%) quando comparado com os catalisadores 0,5%PdOTS/HY e 1%PdOTS/HY, a partir dos quais obtiveram-se rendimentos de 30% e 25%. Como já discutido, é indispensável a presença do paládio para que a reação de conversão do éter difenílico ocorra, porém apenas uma pequena quantidade de metal é suficiente para aumentar o rendimento dos produtos de interesse, os compostos bicíclicos.

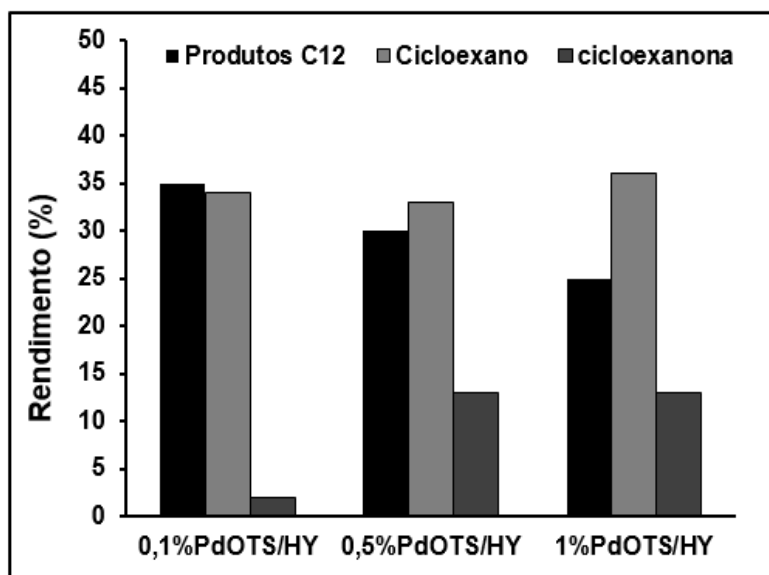


Figura 5.9. Rendimentos dos produtos em função da porcentagem de paládio nos catalisadores PdOTS/HY. Condições das reações: concentração de éter difenílico de 0,15 mol L⁻¹, 25 mL de decalina, 200 °C, 35 bar de H₂, 1 h e agitação de 500 rpm.

5.5 Conclusões

Este estudo demonstrou-se que sem uma hidrogenação inicial, o éter difenílico não pode ser convertido eficientemente. Nesse sentido, o paládio atua na hidrogenação parcial do éter difenílico conduzindo a formação do produto primário da reação, o éter cicloexilfenílico. Nos sítios ácidos da zeólita HY ocorre a clivagem seletiva da ligação C_{alifático}-O do éter cicloexilfenílico, resultando na formação do fenol e cicloexeno. Subsequentemente, pode ocorrer a alquilação entre fenol e cicloexeno, este último podendo ser advindo da clivagem da ligação C_{alifático}-O ou a partir da hidrogenação/desidratação da cicloexanona, que por sua vez é produzida pela hidrogenação do anel aromático do fenol. Uma vez que a hidrogenação/desidratação da cicloexanona ocorre a uma taxa menor do que sua formação pela hidrogenação do fenol, este composto é a principal fonte de produtos bicíclicos via auto condensação.

O equilíbrio entre a atividade de hidrogenação do metal e a função ácida da zeólita desempenha um papel importante para maximizar o rendimento em compostos bicíclicos. Se a função do metal é excessivamente ativa em comparação com a função ácida, o rendimento dos produtos C-C diminui. No entanto, ajustando a relação sítios metálicos/sítios ácidos foi possível aumentar o rendimento dos produtos bicíclicos, os quais são de grande interesse para formulações de biocombustíveis, principalmente bioquerosene de aviação.

O estudo apresentado tem um grande potencial de aplicação em processos de conversão da lignina em combustíveis e insumos químicos. Particularmente, destaca-se a aplicação deste estudo no processo de *upgrading* do bio-óleo de lignina, originado pela pirólise rápida da lignina ou da pirólise fracionada da biomassa lignocelulósica.

Considerações Finais

Considerando-se os principais resultados obtidos nesta tese, destaca-se que foi possível obter diferentes perfis de bio-hidrocarbonetos para formulações como biocombustíveis *drop-in*, a partir de distintas rotas de conversão, matérias-primas e catalisadores heterogêneos.

O uso do catalisador fosfato de nióbio (NbOPO_4), tanto na desoxigenação catalítica em atmosfera de N_2 quanto no hidrocessamento do óleo de soja, mostrou-se bastante versátil e eficaz para produção de bio-hidrocarbonetos que podem ser formulados como biogasolina, bioquerosene de aviação e diesel verde. É preciso destacar que os processos desenvolvidos foram muito eficientes para obtenção de bio-hidrocarbonetos, apontando ganhos financeiros significativos por usarem condições brandas de operação como: temperaturas medianas, baixas pressões, reações simultâneas e baixa dependência de hidrogênio que, além de reduzir custo aumenta a segurança do processo, minimizando investimentos em unidades industriais.

Ressalta-se que os produtos obtidos a partir do fosfato de nióbio mostraram-se especialmente atraentes para possíveis formulações de querosene para aviação, podendo ser aplicadas diferentes estratégias para a adequação do biocombustível em blends com o querosene fóssil, de acordo com os requisitos técnicos da norma ASTM D7566-2018. Por exemplo, uma possibilidade é o emprego de um segundo estágio de reação realizado para diminuir o teor de aromáticos nos produtos, de modo a obter-se um produto rico em alcanos lineares, ramificados e cíclicos. Outra interessante possibilidade é o fracionamento destes produtos para serem usados em diferentes formulações a depender do tipo de combustível desejado. Por exemplo, compostos aromáticos são melhoradores da octanagem da gasolina, muito comumente adicionados em formulação de gasolina “premium”. Estes produtos também se mostram bastante atraentes para formulações em bioquerosene, principalmente como análogo do tipo “plus aromáticos” (SPK/A).

Como proposta de matéria-prima renovável e de baixo custo, utilizou-se o líquido da casca da castanha de caju (LCC), que foi convertido em diesel verde a partir de reações de *upgrading* desse bio-óleo (desoxigenação, hidrogenação e craqueamento) catalisadas com paládio suportado em carvão ativado (Pd/C), usando-se condições brandas de processamento e em uma única etapa de reação (sem a necessidade de refino ou processos dispendiosos), o que proporciona menor custo. O catalisador Pd/C mostrou-se um catalisador bastante eficiente para a desoxigenação de diferentes matérias-primas (óleos vegetais e bio-óleos).

Os estudos aqui realizados podem ser aplicados para diversas demandas, tais como a produção seletiva de um biocombustível. Por exemplo, na produção seletiva de diesel verde utilizando como matéria-prima o LCC, o uso de catalisadores à base de metais como Pd/C são os mais adequados. Pode-se assumir que outros metais, tais como Pt, Co, Ni, bem como outros suportes inertes, além do carvão ativado, podem ser empregados. Em contraste, estima-se que para a produção seletiva de bioquerosene, por exemplo, seria necessário a utilização de um suporte ácido para promover o craqueamento das cadeias carbônicas do LCC em bio-hidrocarbonetos com tamanho de cadeias menores, na faixa de C9 a C15. É importante enfatizar que o ajuste entre o número de sítios metálicos e sítios ácidos no catalisador bifuncional é de suma importância e influencia diretamente na seletividade, tanto em termos da classe de hidrocarbonetos quanto no tamanho das cadeias carbônicas.

O trabalho apresentado sobre a conversão do éter difenílico (composto modelo da lignina), mostrou-se bastante interessante para a obtenção de dicitioalcanos, que possam ser formulados como bioquerosene. Esse processo tem grande potencial de aplicação direta em processo de *upgrading* de bio-óleo em geral, e possivelmente na despolimerização catalítica da lignina.

Por fim, de um modo geral, esta tese apresentou resultados relevantes para a área de combustíveis renováveis e para o setor de transportes, rodoviário e principalmente aeronáutico. Considerando-se que os biocombustíveis são estratégicos para o avanço na produção de energia sustentável, esta tese apresentou importância singular no que se refere à produção de biocombustíveis *drop-in* com rotas de custo reduzido e com alta eficiência, contribuindo para ampliação da produção e do uso de biocombustíveis, bem como para uma maior diversificação dos tipos de biocombustíveis utilizados em larga escala, tanto no Brasil quanto mundialmente. Os trabalhos apresentados trazem resultados inovadores via processos sustentáveis e economicamente atraentes, de importância industrial, com ganhos ambientais e sociais, em âmbito global.

Capítulo 6- Considerações Finais

Alguns aspectos a serem investigados, para complementar os estudos até aqui realizados, são apresentados a seguir:

1. Estudar e otimizar a atividade catalítica de catalisadores bifuncionais para produção seletiva de bioquerosene de aviação com baixos teores de compostos aromáticos;
2. Avaliar o fracionamento dos produtos visando separar os diferentes biocombustíveis produzidos, bem como adequar a composição destes;
3. Estudar o re-uso de todos os catalisadores;
4. Produzir bio-hidrocarbonetos em maiores quantidades, para melhor caracterização dos produtos formados;
5. Caracterizar os biocombustíveis produzidos, bem como suas frações, quanto suas propriedades físico-químicas e compará-las com as dos combustíveis fósseis.
6. Realizar blendas dos biocombustíveis produzidos com os respectivos combustíveis fósseis, bem como avaliar os parâmetros de qualidade destas blendas;
7. Trabalhar em reatores contínuos, levantando parâmetros operacionais e otimizando as reações;
8. Testar as condições trabalhadas com o éter difenílico em processos de conversão de amostras reais de lignina.

Referências bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/noticias/4983-nota-de-esclarecimento-da-anp-ao-consumidor> > Acesso em 3 de Dezembro de 2018.

AHMIA, A C *et al.* Raw material for biodiesel production. Valorization of used edible oil. *Revue des Energies Renouvelables*, v. 17, p. 2–335, 2014.

AKHTAR, Javaid; AMIN, Nor Aishah Saidina. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 3, p. 1615–1624, 2011.

AKINHANMI, T. F.; ATASIE, V. N. Chemical Composition and Physicochemical Properties Of Cashew nut (*Anacardium occidentale*) Oil and Cashew nut Shell Liquid. *Journal of agricultural, Food and Environment Sciences*, v. 2, n. 1, p. 1–10, 2008.

ALONSO, David Martin; BOND, Jesse Q.; DUMESIC, James A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, v. 12, n. 9, p. 1493, 2010.

AMEEN, Mariam *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, n. August, p. 1072–1088, 2017.

ANAND, Mohit; SINHA, Anil K. Temperature-dependent reaction pathways for the anomalous hydrocracking of triglycerides in the presence of sulfided Co-Mo-catalyst. *Bioresource Technology*, v. 126, p. 148–155, 2012.

ANAYA, Felipe *et al.* Tuning the acid-metal balance in Pd/ and Pt/zeolite catalysts for the hydroalkylation of m-cresol. *Journal of Catalysis*, v. 328, p. 173–185, 2015.

ARDIYANTI, Agnes *et al.* Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117–118, p. 105–117, 2012.

ARUN, Naveenji; SHARMA, Rajesh V.; DALAI, Ajay K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 48, p. 240–255, 2015.

ASEFA, Tewodros; TAO, Zhiim. Mesoporous silica and organosilica materials — Review

of their synthesis and organic functionalization. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 90, p.1015-1031, 2012.

ASTM 6751. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. 2018. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D6175.htm>>.

ASTM D7566. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. 2018. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D7566.htm>>.

AUED-PIMENTEL, Sabria; ZENEBON, Odair. Lipídios totais e ácidos graxos na informação nutricional do rótulo dos alimentos embalados: aspectos sobre legislação e quantificação. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 2009.

AXELSSON, Lisa *et al.* Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2012.

BALAT, Mustafa. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*, v. 52, n. 2, p. 858–875, 2011.

BARBOSA, Luiz Cláudio de Alameida. *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. 1. ed. Viçosa: UFV (Universidade Federal de Viçosa), 2007.

BARRETT, C J *et al.* Single-reactor process for sequential aldol-condensation and hydrogenation of biomass-derived compounds in water. v. 66, p. 111–118, 2006.

BEHLING, R.; VALANGE, S.; CHATEL, G. Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: what results? What limitations? What trends? *Green Chemistry*, v. 18, n. 7, p. 1839–1854, 2016.

BENSON, S W. Thermochemical kinetics: methods for estimation of thermochemical data and rate parameters, 2nd ed.; Wiley: New York, 1976.

BHAT, Akhilesh *et al.* Process of preparation of novel mannich bases from hydrogenated and distilled cashew nut shell liquid (CNSL) for use as additive in liquid hydrocarbon fuels. 2013.

Bioturbosina: Vuelo de Demostración. 2012. Disponível em: <http://bioturbosina.asa.gob.mx/es_mx/BIOturbosina/Vuelo_Demostracion> Acesso em: 03 de Dezembro de 2018.

BOTAS, J.A. *et al.* Catalytic conversion of rapeseed oil into raw chemicals and fuels over Ni- and Mo-modified nanocrystalline ZSM-5 zeolite. *Catalysis Today*, v. 195, n. 1, p. 59–70, 2012.

BRANDÃO, Rodrigo F. *et al.* Synthesis, characterization and use of Nb₂O₅ based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. *Journal*

of the Brazilian Chemical Society, v. 20, n. 5, p. 954–966, 2009.

BYKOVA, M. V. *et al.* Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 113–114, p. 296–307, 2012.

CALVO-FLORES, Francisco García; DOBADO, José A. *Lignin as renewable raw material*. ChemSusChem. [S.l.: s.n.], 2010.

CANAL DA BIOENERGIA. 2017. "Cresce o uso de biocombustíveis na aviação nacional. Disponível em: <<http://www.canalbioenergia.com.br/combustivel-renovavel-ganha-espaco-na-aviacao-nacional/>> Acesso em: 03 de Dezembro de 2018.

CARDONA, C.A.; QUINTERO, J.A.; PAZ, I.C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 13, p. 4754–4766, 2010.

CARNITI, Paolo *et al.* Cooperative action of Brønsted and Lewis acid sites of niobium phosphate catalysts for cellobiose conversion in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 193, p. 93-102, 2016.

CHATTERJEE, Maya; ISHIZAKA, Takayuki; KAWANAMI, Hajime. Hydrogenolysis/hydrogenation of diphenyl ether as a model decomposition reaction of lignin from biomass in pressurized CO₂/water condition. *Catalysis Today*, v. 281, p. 402–409, 2017.

CHATTERJEE, Sushovan; DHANURDHAR; ROKHUM, Lalthazuala. Extraction of a cardanol based liquid bio-fuel from waste natural resource and decarboxylation using a silver-based catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, n. January, p. 560–564, 2017.

CHAUDHARI, A. P *et al.* Physical Properties of Cashew Nut Shell. v. 1, n. 2, p. 172–175, 2012.

CHAUDHARY, Richa; DHEPE, Paresh L. Solid base catalyzed depolymerization of lignin into low molecular weight products. *Green Chem.*, v. 19, n. 3, p. 778–788, 2017.

CHEN, Kuizhi *et al.* Water Interactions in Zeolite Catalysts and Their Hydrophobically Modified Analogues. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 12, p. 7480–7487, 2015.

CHEN, Lianguang *et al.* Catalytic hydroprocessing of fatty acid methyl esters to renewable alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalyst. *Catalysis Today*, v. 259, p. 266–276, 2016.

CHHEDA, Juben N.; DUMESIC, James A. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. *Catalysis Today*, v. 123, n. 1–4, p. 59–70, 2007.

CHOI, Ih-ho *et al.* Production of bio-jet fuel range alkanes from catalytic deoxygenation of *Jatropha* fatty acids on a W_Ox/Pt/TiO₂ catalyst. *Fuel*, v.15, p. 675-685, 2018.

CHOI, Yong Jun; LEE, Sang Yup. Microbial production of short-chain alkanes. *Nature*, v. 502, n. 7472, p. 571–574, 2013.

CHOUDHARY, Tushar V.; PHILLIPS, Cory B. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 397, n. 1–2, p. 1–12, 2011.

COLOMBO, Carlos Augusto *et al.* The oil & protein crop supply chain in south america la filière oléoprotéagineuse en Amérique du sud. *EDP Sciences*, v. 25, n. 1, p. 9, 2017.

CORDEIRO, Luciano. Influência do suporte em catalisadores de Ni aplicados à refoma a vapor do ácido acético. Tese de mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo. 2016.

DA'NA, Enshirah. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 247, p. 145–157, 2017.

DAS, Piyali; GANESH, Anuradda. Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell - A near fuel. *Biomass and Bioenergy*, v. 25, n. 1, p. 113–117, 2003.

DAS, Piyali; SREELATHA, T.; GANESH, Anuradda. Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties. *Biomass and Bioenergy*, v. 27, n. 3, p. 265–275, 2004.

DE SOUZA, Priscila *et al.* Role of oxophilic supports in the select alctive hydrodeoxygenation of m-cresol on Pd catalysts. *Catalysis Letters*, v.144, p. 2005-2011, 2014.

DE SOUZA, Priscila *et al.* Role of keto intermediates in the hydrodeoxygenation of phenol over Pd on oxophilic supports. *ACS Catalysis*, v. 5, p.1318-1329, 2015.

DE SOUSA, Fabiana P.; CARDOSO, Claudia C.; PASA, Vânia M D. Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C. *Fuel Processing Technology*, v. 143, p. 35–42, 2016.

DEMIRBAS, Ayhan. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, v. 88, n. 1, p. 17–28, 2011.

DENG, Weiping; ZHANG, Qinghong; WANG, Ye. Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids. *Catalysis Today*, v. 234, p. 31–41, 2014.

DUAN, Jinzhao *et al.* Diesel-like hydrocarbons obtained by direct hydrodeoxygenation of sunflower oil over Pd/Al-SBA-15 catalysts. *Catalysis Communications*, v. 17, p. 76–80, 2012.

FABA, Laura; DÍAZ, Eva; ORDÓÑEZ, Salvador. Recent developments on the catalytic technologies for the transformation of biomass into biofuels: A patent survey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 51, p. 273–287, 2015.

FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2013.

FAOSTAT. 2016. Statistics on production, yields and area harvested for cashew nuts in the world. Disponível em: <www.faostat.org>. Acesso em 12 de Dezembro de 2018.

FIGUEIREDO, José Luís; PEREIRA, Manuel Fernando R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*, v. 150, n. 1–2, p. 2–7, 2010.

FOLHA DE SÃO PAULO. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2018/07/servicos-caem-38-em-maio-com-impacto-de-paralisacao-de-caminhoneiros.shtml>> Acesso em 25 Jul. 2018.

FORD, Jeffrey P.; IMMER, Jeremy G.; LAMB, H. Henry. Palladium catalysts for fatty acid deoxygenation: Influence of the support and fatty acid chain length on decarboxylation kinetics. *Topics in Catalysis*, v. 55, n. 3–4, p. 175–184, 2012.

FRENCH, Richard; CZERNIK, Stefan. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 1, p. 25–32, 2010.

FURIMSKY, Edward. Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A*, 199, 147–190, 2000.

GARCIA, J. U. *et al.* Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio. *Ecletica Química*, v. 29, n. 2, p. 41–46, 2004.

GARGULAK, J.D., LEBO, S.E., Commercial use of lignin-based materials. In: Glasser, W.G., Northey, R.A., Schultz, T.P. (Eds.), *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*. ACS Symposium Series. American Chemical Society, p. 307, 2000.

GEGG, Per; BUDD, Lucy; ISON, Stephen. The market development of aviation biofuel: Drivers and constraints. *Journal of Air Transport Management*, v. 39, p. 34–40, 2014.

GILLET, Sebastien *et al.* Lignin Transformations for High Value Applications: Towards Targeted Modifications Using Green Chemistry. *Green Chem.*, v. 19, p. 4200–4233, 2017.

GONÇALVES, Alexandre Amormino dos Santos. Craqueamento do cicloexano sobre zeólitas ácidas: Atividade, seletividade e influência da presença de mesoporosidade. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos. 2012.

GOSSELINK, R. J. A.; DE JONG, E.; GURAN, B.; Abächerli, A. Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products*, v. 20, p. 12–129, 2004.

GOSSELINK, Robert W. *et al.* Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. *ChemSusChem*, v. 6, n. 9, p. 1576–1594, 2013.

GUO, Mingxin; SONG, Weiping; BUHAIN, Jeremy. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 712–725, 2015.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. *et al.* A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, n. October 2016, p. 709–729, 2017

GUVENATAM, Burcu *et al.* Hydrodeoxygenation of mono- and dimeric lignin model compounds on noble metals catalysts. *Catalysis Today*, v. 233, p.83-91, 2013.

HARNOS, Szabolcs; ONYESTYÁK, György; KALLÓ, Dénes. Hydrocarbons from sunflower oil over partly reduced catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 106, n. 1, p. 99–111, 2012.

HASSAN, Masjuki Hj; KALAM, Abul. An overview of biofuel as a renewable energy source : development and challenges. *Procedia Engineering*, v. 56, p. 39–53, 2013.

HE, Jiayue *et al.* Mechanisms of catalytic cleavage of benzyl phenyl ether in aqueous and apolar phases. *Journal of Catalysis*, v. 311, p. 41–51, 2014.

HE, Jiayue; ZHAO, Chen; LERCHER, Johannes A. Ni-catalyzed cleavage of aryl ethers in the aqueous phase. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 51, p. 20768–20775, 2012.

HE, Jiayue *et al.* Mechanisms of catalytic cleavage of benzyl phenyl ether in aqueous and apolar phases. *Journal of Catalysis*, v. 311, p. 41–51, 2014.

HE, Zhong; WANG, Xianqin. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catalysis for Sustainable Energy*, v. 1, p. 28–52, 2012.

HERMIDA, Lilis; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; MOHAMED, Abdul Rahman. Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1223–1233, 2015.

HERNÁNDEZ MEJÍA, C. *et al.* Crystalline niobia with tailored porosity as support for cobalt catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 548, n. May, p. 143–149, 2017.

HUA, Ming *et al.* Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 211–212, p. 317–331, 2012.

HUANG, Daming; ZHOU, Haining; LIN, Lin. Energy Procedia Biodiesel : an Alternative

to Conventional Fuel. v. 16, p. 1874–1885, 2012.

HUBER, George W.; IBORRA, Sara; CORMA, Avelino. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006.

IATA- International Air Transport Association. Report on Alternative Fuels. 5^a ed. Canadá, 2010.

ISSARIYAKUL, Titipong; DALAI, Ajay K. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 31, p. 446–471, 2014.

ITTHIBENCHAPONG, Vorranutth *et al.* Deoxygenation of palm kernel oil to jet fuel-like hydrocarbons using Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃ catalysts. *Energy Conversion and Management*, v. 134, p. 188–196, 2017.

JANG, Ben *et al.* Fuels of the future. *Energy and Environmental Science*, v. 3, p. 253, 2010.

JUNTGEN, Harald *et al.* Activated carbon as catalyst support. A review of new research results. *Fuel*, v. 65, p.1436-1446, 1986.

JIN, Hailian; ANSARI, Mohd Bismillah; PARK, Sang Eon. Chemoselective O-Versus C-Alkylation of substituted phenols with cyclohexene over mesoporous ZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, v. 472, p. 184–190, 2014.

JOHNSON, R. A; MUIR, M; ROKHGAR, R. (Anacardium occidente)]e). *Journal of American Oil Chemistry Society*, v. 66, n. 4, p. 553–557, 1989.

JORNAL ESTADÃO. 2011. Disponível em: <<https://economia.estadao.com.br/noticias/negocios,lubrificante-verde-comeca-a-ser-produzido-no-brasil,81742e>> Acesso em 03 de Dezembro de 2018.

JUNIOR, R. F. P. Nióbio. Disponível em: <<http://incbio.com>>. Acesso em 03 de Dezembro, 2009.

KANDARAMATH HARI, Thushara; YAAKOB, Zahira; BINITHA, Nara yanan N. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1234–1244, 2015.

KALLURY, R K M R.; TIDWELL, T T. High temperature catalytic hydrogenolysis and alkylation of anisole and phenol. *Canadian Journal of Chemistry*, 62, 2540-2545, 1984.

KARATZOS, Sergios *et al.* Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 11, n. 2, p. 344–362, 2017.

KARATZOS, Sergios; MCMILLAN, James D.; SADDLER, Jack N. The Potential and

Challenges of Drop-in Biofuels. *IEA Bioenergy*, n. 39, 2014.

KASIRAMAN, G.; NAGALINGAM, B.; BALAKRISHNAN, M. Performance, emission and combustion improvements in a direct injection diesel engine using cashew nut shell oil as fuel with camphor oil blending. *Energy*, v. 47, n. 1, p. 116–124, 2012.

KAY LUP, Andrew Ng *et al.* A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds. *Applied Catalysis A: General*, v. 541, n. January, p. 87–106, 2017.

KIKHTYANIN, Oleg *et al.* Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites. *Catalysis Today*, v. 227, p. 154–162, 2014.

KIKHTYANIN, Oleg. Toward understanding of the role of Lewis acidity in aldol condensation of acetone and furfural using MOF and zeolite catalysts. v. 243, p. 158–162, 2015.

KIM, Seok Ki *et al.* Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons. *Applied Energy*, v. 116, p. 199–205, 2014.

KOZO, T. Application of niobium oxides as catalysts. *Catalysis Today*, v. 8, p. 1–11, 1990.

KUBIČKA, David *et al.* Effect of support-active phase interactions on the catalyst activity and selectivity in deoxygenation of triglycerides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 145, p. 101–107, 2014.

KUNKES, Edward L. *et al.* Catalytic Conversion of Biomass to Monofunctional Hydrocarbons and Targeted Liquid Fuel Classes. *Science*, v. 322, n. September, p. 417–421, 2008.

LÁZARO, María Jesús *et al.* Carbon-based catalysts: Synthesis and applications. *Comptes Rendus Chimie*, v. 18, n. 11, p. 1229–1241, 2015.

LESTARI, Siswati *et al.* Transforming triglycerides and fatty acids into biofuels. *ChemSusChem*, v. 2, n. 12, p. 1109–1119, 2009.

LI, Changzhu *et al.* Catalytic cracking of Swida wilsoniana oil for hydrocarbon biofuel over Cu-modified ZSM-5 zeolite. *Fuel*, v. 218, n. November 2017, p. 59–66, 2018.

LI, Shuirong *et al.* Production of hydrogen by ethanol steam reforming over Ni/ZrO₂ catalyst. *Shiyou Huagong/Petrochemical Technology*, v. 36, n. 6, p. 559–564, 2007.

LI, Xin *et al.* Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, n. October 2017, p. 3762–3797, 2018.

LIU, Guangrui; YAN, Beibei; CHEN, Guanyi. Technical review on jet fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 25, p. 59–70, 2013.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. Biocombustíveis: volume 1. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2012.

LUQUE, R. et al. Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid Fischer–Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels production. *Energy Environmental Science*, v. 5, p. 5186–5202, 2012.

MAKI-ARVELA, Paivi et al. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives. *Energy and Fuels*, v. 21, n. 1, p. 30–41, 2007.

MAZZETTO, Selma Elaine; LOMONACO, Diego; MELE, Giuseppe. Cashew nut oil: opportunities and challenges in the context of sustainable industrial. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 732–741, 2009.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification- A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248–268, 2006.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Usos de Biodiesel no Brasil e no Mundo. p. 25–31, 2015.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Acordo de Paris. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>>. Acesso em: 26 abr. 2018.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. RenovaBio - Nota Explicativa sobre a Proposta de Criação da Política Nacional de Biocombustíveis. . 2018, p. 1–138.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10-;jsessionid=ED1476C157C5E5C177AE5E1AE3B7065C.srv155?redirect=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fweb%2Fguest%2F>. Acesso em: 20 mar. 2018.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. "MINERAL MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA - MME. Relatório Técnico 20 - Perfil da Mineração do Nióbio". 2010).

MOTA, Claudio J. A. Revisão: íons carbônio. *Química Nova*, v. 23, n. 3, p. 338–345, 2000.

MORGAN, Tonya et al. Conversion of triglycerides to hydrocarbons over supported metal catalysts. *Topics in Catalysis*, v. 53, n. 11–12, p. 820–829, 2010.

MORTENSEN, Peter M. et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels.

Applied Catalysis A: General, v. 407, n. 1–2, p. 1–19, 2011.

MOSIER, Nathan *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 96, n. 6, p. 673–686, 2005.

NA, Jeong Geol *et al.* Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen. *Catalysis Today*, v. 156, n. 1–2, p. 44–48, 2010.

NAIR, Chandrasekhar *et al.* Distilled technical cashew nut shell liquid (DT-CNSL) as an effective biofuel and additive to stabilize triglyceride biofuels in diesel. 2009.

NGO, Thanh An *et al.* Pyrolysis of soybean oil with H-ZSM5 (Proton-exchange of Zeolite Socony Mobil??#5) and MCM41 (Mobil Composition of Matter No. 41) catalysts in a fixed-bed reactor. *Energy*, v. 35, n. 6, p. 2723–2728, 2010.

NGUYEN THANH, Dong *et al.* Nanosized TiO₂—A promising catalyst for the aldol condensation of furfural with acetone in biomass upgrading. *Catalysis Today*, v. 277, p. 97–107, 2016.

NICO, Claudio.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, Manuel P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, v. 80, p. 1–37, 2016.

NOH, Hyun Kwon; NO, Soo-young. Effect of bioethanol on combustion and emissions in advanced CI engines : HCCI , PPC and GCI mode – A review. v. 208, n. August, p. 782–802, 2017.

NOWAK, Izabela; ZIOLEK, Maria. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.

OCHOA-HERNÁNDEZ, Cristina *et al.* Hydrocarbons production through hydrotreating of methyl esters over Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15. *Catalysis Today*, v. 210, p. 81–88, 2013.

OH, You Kwan *et al.* Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review. *Bioresource Technology*, v. 257, n. February, p. 320–333, 2018.

ONO, Yoshio. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes. *Catalysis Today*, v. 81, n. 1, p. 3–16, 2003.

PAN, Chun Jern *et al.* Tuning/exploiting Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Heterogeneous Catalysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 74, p. 154–186, 2017.

PANDEY, M. P.; KIM, C. S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chemical Engineering and Technology*, v. 34, n. 1, p. 29–41, 2011.

PARENTE J. E. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Fortaleza: Tecbio. 2003.

PATTANAIK, Bhabani Prasanna; MISRA, Rahul Dev. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 73, n. October 2015, p. 545–557, 2017.

PAVIA, D. L. *et al.* *Espectroscopia no infravermelho*. 4a edição, 2010.

PHAM, Tu Nguyet; SHI, Dachuan; RESASCO, Daniel E. Evaluating strategies for catalytic upgrading of pyrolysis oil in liquid phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 145, p. 10–23, 2014.

PLATAFORMA MINEIRA DE BIOQUEROSENE, 2014. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/13357837-Plataforma-mineira-de-bioquerosene-consulta-publica-para-definicao-do-plano-de-acao.html>> Acesso em: 03 de Dezembro de 2018.

PHUNG, Thanh Khoa *et al.* Catalytic pyrolysis of vegetable oils to biofuels: Catalyst functionalities and the role of ketonization on the oxygenate paths. *Fuel Processing Technology*, v. 140, p. 119–124, 2015.

PLUGGE, Caroline M. Biogas. *Microbial Biotechnology*, v. 10, n. 5, p. 1128–1130, 2017.

POPOV, Sergiy; KUMAR, Sandeep. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation of lipid-based feedstocks. *Biofuels*, v. 4, n. 2, p. 219–239, 2013.

PRIMO, Ana; GARCIA, Hermenegildo. Zeolites as catalysts in oil refining. *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 7548–7561, 2014.

RAGAUSSKAS, Arthur J *et al.* Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. *Science (New York, N.Y.)*, v. 344, n. 6185, p. 1246843, 2014.

REAUME, Stephen J.; ELLIS, Naoko. Synergistic effects of skeletal isomerization on oleic and palmitic acid mixtures for the reduction in cloud point of their methyl esters. *Energy and Fuels*, v. 26, n. 7, p. 4514–4520, 2012.

REGUERA, Frank Martin *et al.* The Use of Niobium Based Catalysts for Liquid Fuel Production 343. *Materials Research*, v. 7, n. 2, p. 343–348, 2004.

RESASCO, Daniel E.; CROSSLEY, Steven P. Implementation of concepts derived from model compound studies in the separation and conversion of bio-oil to fuel. *Catalysis Today*, v. 257, n. P2, p. 185–199, 2015.

RESASCO, Daniel E.; WANG, Bin; CROSSLEY, Steven. Zeolite-catalysed C–C bond forming reactions for biomass conversion to fuels and chemicals. *Catal. Sci. Technol.*, v. 6, n. 8, p. 2543–2559, 2016.

REVISTA EXAME. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/economia/liderada-pelos-eua-importacao-de-diesel-bate-recorde/>> Acesso em 25 Jul. 2018.

REZENDE, Daniel Bastos De; PASA, Vânia Márcia Duarte. Tendências e oportunidades para pesquisas em biocombustíveis. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 03, p. 561–572, 2017.

RINALDI, Roberto; SCHÜTH, F. Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes. *ChemSusChem*, v. 2, n. 12, p. 1096–1107, 2009.

RODRIGUES, Francisco H. A *et al.* Comparison between physico-chemical properties of the technical Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) and those natural extracted from solvent and pressing. *Polímeros*, v. 21, n. 2, p. 156–160, 2011.

ROMERO, Y.; RICHARD, F.; BRUNET, S. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, n. 3–4, p. 213–223, 2010.

RUDNICK, L.R. *Synthetics, mineral oils, and Bio-based lubricants*. ed. New York, 2013.

SAMAVAT, Feridoun *et al.* The Effect of Annealing on the Size and Morphology of Palladium Nanoparticles. *American Journal of Condensed Matter Physics*, v. 2, n. 3, p. 73–76, 31 ago. 2012.

SANJEEVA, Shilpa Kammaradi *et al.* Distilled technical cashew nut shell liquid (DT-CNSL) as an effective biofuel and additive to stabilize triglyceride biofuels in diesel. *Renewable Energy*, v. 71, p. 81–88, 2014.

SCHIRMER, Andreas *et al.* Microbial Biosynthesis of Alkanes. *Science*, v. 329, p. 559–562, 2010.

SERRANO-RUIZ, Juan Carlos; DUMESIC, James A. Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. *Energy and Environmental Science*, v. 4, n. 1, p. 83–99, 2011.

SHIMADA, Iori *et al.* Deoxygenation of triglycerides by catalytic cracking with enhanced hydrogen transfer activity. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 1, p. 75–86, 2017.

SILVA, Larissa Noemí *et al.* Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. *Fuel*, v. 164, p. 329–338, 2016.

SNÄRE, Mathias *et al.* Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 16, p. 5708–5715, 2006.

SOUZA, Lorena Mendes De *et al.* Assessing the current scenario of the Brazilian biojet

market. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 98, n. April, p. 426–438, 2018.

SRIFA, Atthapon *et al.* Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chemical Engineering Journal*, v. 278, p. 249–258, 2015.

SRIVASTAVA, Anjana; PRASAD, Ram. Triglycerides-based diesel fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, p. 111–133, 2000.

TANABE, Kozo. Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today*, v. 78, n. 1–4, p. 65–77, 2003.

TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂. *Journal of the American Chemical Society*, v. 100, n. 1, p. 170–175, 1978.

TELES, Camila A. *et al.* Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors and model compounds using niobia supported Pd catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 238, p. 38–50, 2018.

TELES, Camila A. *et al.* The Effect of Metal Type on Hydrodeoxygenation of Phenol Over Silica Supported Catalysts. *Catalysis Letters*, v. 146, n. 10, p. 1848–1857, 2016.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TOBA, Makoto *et al.* Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catalysis Today*, v. 164, n. 1, p. 533–537, 2011.

TRAA, Yvonne. Is a renaissance of coal imminent-Challenges for catalysis. *Chemical Communications*, v. 46, n. 13, p. 2175–2187, 2010.

TYMAN, John H.; KIONG, Lam Soot. Long chain phenols: Part XI. Composition of natural cashew nutshell liquid (*Anacardium occidentale*) from various sources. *Lipids*, v. 13, n. 8, p. 525–532, 1978.

UNGUREANU, A. *et al.* Aldol condensation of aldehydes over semicrystalline zeolitic-mesoporous UL-ZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 84, n. 1–3, p. 283–296, 2005.

VAN RUIJVEN, Bas; VAN VUUREN, Detlef P. Oil and natural gas prices and greenhouse gas emission mitigation. *Energy Policy*, v. 37, n. 11, p. 4797–4808, 2009.

VANDICHEL, Matthias *et al.* Assembly of cyclic hydrocarbons from ethene and propene in acid zeolite catalysis to produce active catalytic sites for MTO conversion. *Journal of Catalysis*, v. 271, n. 1, p. 67–78, 2010.

VÁSQUEZ, Maria Cecilia; SILVA, Electro Eduardo; CASTILLO, Edgar Fernando.

Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. *Biomass and Bioenergy*, v. 105, p. 197–206, 2017.

VEDHARAJ, S. *et al.* Synthesis and utilization of catalytically cracked cashew nut shell liquid in a diesel engine. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 70, p. 316–324, 2016.

VELASCO, Juliana *et al.* Scientific challenges of bioethanol production in Brazil. *Applied Microbiology Biotechnology*. v.91, p. 1267–1275, 2011.

VERIANSYAH, Bambang *et al.* Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel*, v. 94, p. 578–585, 2012.

VERMA, Deepak *et al.* Diesel and aviation kerosene with desired aromatics from hydroprocessing of jatropha oil over hydrogenation catalysts supported on hierarchical mesoporous SAPO-11. *Applied Catalysis A: General*, v. 490, n. 1, p. 108–116, 2015.

VERZIU, Marian *et al.* Sunflower and Rapeseed oil Transesterification to Biodiesel over Different Nanocrystalline MgO Catalysts. *Green Chemistry*, v. 10, p. 373–381, 2008.

WANG, Fei *et al.* Hydrotreatment of vegetable oil for green diesel over activated carbon supported molybdenum carbide catalyst. *Fuel*, v. 216, p. 738–746, 2018.

WANG, meng *et al.* Palladium-Catalyzed Reductive Insertion of Alcohols into Aryl Ether Bonds. *Angewandte Chemie*, v. 130, p. 3809–3813, 2018.

WANG, Yuxin *et al.* From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis. *Bioresorce technology*, v. 103, p. 280–284, 2012.

WANG, Wei Cheng; TAO, Ling. Bio-jet fuel conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 53, p. 801–822, 2016.

WANG, Xingyu; RINALDI, Roberto. Solvent effects on the hydrogenolysis of diphenyl ether with raney nickel and their implications for the conversion of lignin. *ChemSusChem*, v. 5, n. 8, p. 1455–1466, 2012.

WEST, Ryan M. *et al.* Carbon-carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 296, n. 1–2, p. 18–27, 2008.

WRIGHT, Michael E.; HARVEY, Benjamin G.; QUINTANA, Roxanne L. Highly efficient zirconium-catalyzed batch conversion on 1-butene: A new route to jet fuels. *Energy and Fuels*, v. 22, n. 5, p. 3299–3302, 2008.

XIA, Qi Neng *et al.* Pd/NbOPO₄ multifunctional catalyst for the direct production of liquid alkanes from aldol adducts of furans. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 53, n. 37, p. 9755–9760, 2014.

XIA, Qineng *et al.* Energy-efficient production of 1-octanol from biomass-derived furfural-acetone in water. *Green Chem.*, v. 17, n. 8, p. 4411–4417, 2015.

XIA, Qineng *et al.* Direct hydrodeoxygenation of raw woody biomass into liquid alkanes. *Nature Communications*, v. 7, p. 11162–11170, 2016.

XIAO, Xiao *et al.* The role of oxygen vacancies in biomass deoxygenation by reducible zinc/zinc oxide catalysts. *Catalysis Science & Technology*, v. 8, p. 1819–1827, 2018.

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

YADAV, Ganapati D.; KUMAR, Parveen. Alkylation of phenol with cyclohexene over solid acids: Insight in selectivity of O- Versus C-alkylation. *Applied Catalysis A: General*, v. 286, n. 1, p. 61–70, 2005.

YILMAZ, Nadir; ATMANLI, Alpaslan. Sustainable alternative fuels in aviation. *Energy*, v. 140, p. 1378–1386, 2017.

ZAPATA, Paula A.; FARIA, Jimmy; PILAR RUIZ, M.; *et al.* Condensation/hydrogenation of biomass-derived oxygenates in water/oil emulsions stabilized by nanohybrid catalysts. *Topics in Catalysis*, v. 55, n. 1–2, p. 38–52, 2012.

ZAPATA, Paula A.; FARIA, Jimmy; RUIZ, M. Pilar; *et al.* Hydrophobic zeolites for biofuel upgrading reactions at the liquid-liquid interface in water/oil emulsions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 20, p. 8570–8578, 2012.

ZAPATA, Paula A. *et al.* Silylated hydrophobic zeolites with enhanced tolerance to hot liquid water. *Journal of Catalysis*, v. 308, p. 82–97, 2013.

ZHANG, Haiping; LIN, Hongfei; ZHENG, Ying. The role of cobalt and nickel in deoxygenation of vegetable oils. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 160–161, n. 1, p. 415–422, 2014.

ZHANG, Jingjing; ZHAO, Chen. A new approach for bio-jet fuel generation from palm oil and limonene in the absence of hydrogen. *Chemical Communications*, v. 51, n. 97, p. 17249–17252, 2015.

ZHANG, Lu *et al.* Factors that Determine Zeolite Stability in Hot Liquid Water. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 36, p. 11810–11819, 2015.

ZHANG, Shuguang; ZHANG, Z. Conrad. Skeletal isomerization of unsaturated fatty acids: The role of mesopores in HBeta zeolites. *Catalysis Letters*, v. 115, n. 3–4, p. 114–121, 2007.

ZHANG, Yi *et al.* Palladium nanoparticles deposited on silanized halloysite nanotubes: synthesis, characterization and enhanced catalytic property. *Scientific reports*, v. 3, n. 29, p. 2948, 2013.

ZHAO, Chen; KASAKOV, Stanislav; HE, Jiaylie; LERCHER, Johannes. Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM5 and Ni/Al₂O₃-HZSM5 for phenol hydrodeoxygenation. *Journal of Catalysis*, v.296, p.12-23, 2012.

ZHAO, Xianhui *et al.* Catalytic cracking of camelina oil for hydrocarbon biofuel over ZSM-5-Zn catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 139, p. 117–126, 2015.

ZHU, Xinli *et al.* Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 281, n. 1, p. 21–29, 2011.

ZIOLEK, Maria. Niobium-containing catalysts—the state of the art. *Catalysis Today*, v. 78, n. 1–4, p. 47–64, 2003.

ZIOLEK, Maria; SOBCZAK, Izabela. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, v. 285, p. 211–225, 2017.

ANEXOS

Anexo 1. Microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores Pd-HY

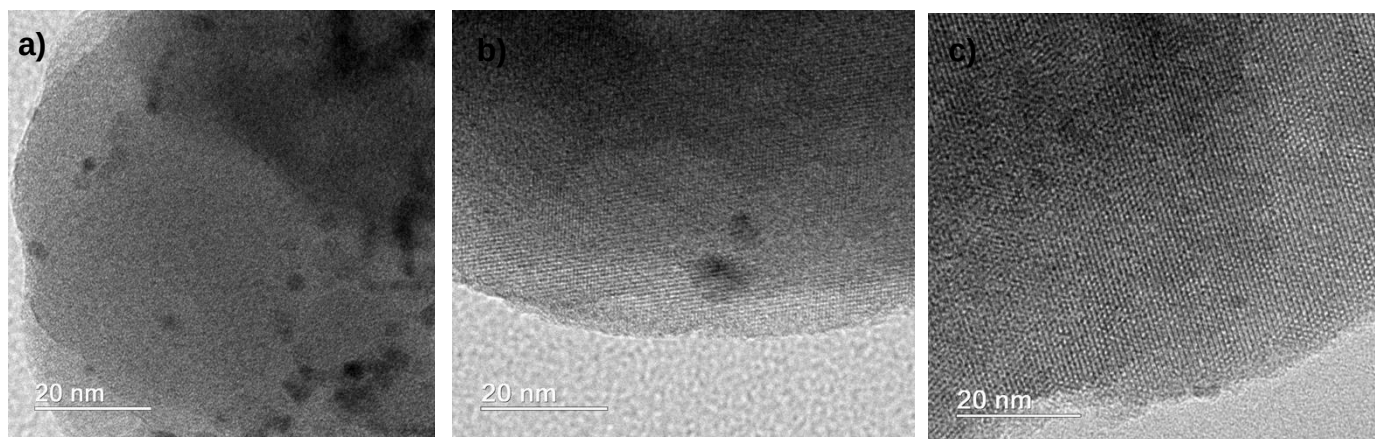


Figura A1. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores a) 0,1%PdOTS/HY, b) 0,5.%PdOTS/HY e c) 1%PdOTS/HY.

Anexo 2. Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores Pd-HY

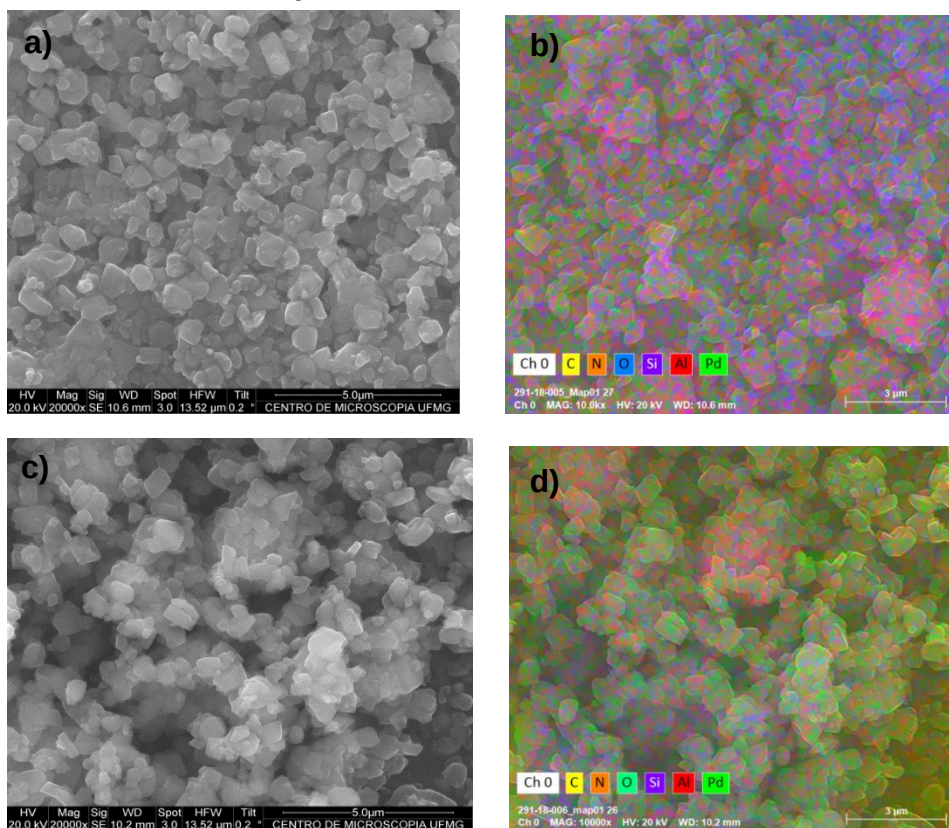


Figura A2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores: a) 1%PdOTS/HY e c) 1%Pd/HY e os mapas químicos adquiridos por EDS dos catalisadores b) 1%PdOTS/HY e d) 1%Pd/HY.

Anexo 3. Estudo cinético da hidrogenação de fenol e da cicloexanona

Em um reator de batelada, a velocidade de reação pode ser derivada das seguintes expressões:

$$r_a = -kC_a W$$

$$C_{a0} = C_a \exp^{-kWt}$$

$$\frac{dC_a}{dW} = kC_a t$$

onde k = constant de velocidade

W = massa de catalisador (g)

t = tempo (horas)

Os estudos de cinética apresentados para as reações de hidrogenação do fenol e hidrogenação da cicloexanona foram realizados empregando o catalisador 1%PdOTS/HY em atmosfera de H_2 (35 bar), 200 °C, 1 h, agitação de 500 rpm e 25 mL de decalina. Para investigar estes aspectos cinéticos e mostrar que a etapa limitante da reação de conversão do éter difenílico em compostos bicíclicos é a etapa de hidrogenação da cicloexanona ao cicloexanol, realizou-se o ajuste cinético da hidrogenação do fenol e hidrogenação da cicloexanona.

Obtiveram-se os dados referentes às constantes de velocidade realizando vários experimentos usando fenol como reagente e diferentes massas de catalisador, bem como cicloexanona como reagente e diferentes massas de catalisador, sempre fixando o tempo de 1 h. Os resultados obtidos foram ajustados a partir de um método de modelagem cinética no excel, usando as expressões mostradas abaixo:

Para hidrogenação de fenol em cicloexanona,

$$dC_{fen}/dW = -k_1 C_{fent}$$

$$dC_{cona}/dW = k_1 C_{fent}$$

Para hidrogenação da cicloexanona em cicloexanol,

$$dC_{ona}/dW = -k_2 C_{onat}$$

$$dC_{col}/dW = k_2 C_{onat}$$

