



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE MOLIBDÊNIO
SUPPORTADO SOBRE CARBONO E SEU EMPREGO NA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS HIDROCARBÔNICOS POR
MEIO DO HIDROPROCESSAMENTO DE PRECURSORES
LIPÍDICOS**

*Tese apresentada como requisito parcial
exigido para obtenção do título de Doutor
pelo Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade de Brasília.*

ANTÔNIO MARTINS DE FREITAS JÚNIOR

Orientador: Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner

Brasília – DF

2023

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE MOLIBDÊNIO
SUPPORTADO SOBRE CARBONO E SEU EMPREGO NA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS HIDROCARBÔNICOS POR
MEIO DO HIDROPROCESSAMENTO DE PRECURSORES
LIPÍDICOS**

*Tese apresentada como requisito parcial
exigido para obtenção do título de Doutor
pelo Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade de Brasília.*

Orientador: Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner

Antônio Martins de Freitas Júnior

Brasília-DF

2023

FOLHA DE APROVAÇÃO

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

a Deus, pelas bênçãos de sempre encontrar pessoas maravilhosas em meu caminho;

aos meus pais Neomésia e Antônio, exemplos de resiliência e persistência, sem abrir mão de seus valores. Por todos os aprendizados e, em particular por me ensinar “o que é certo e o que é errado”;

à minha amada esposa Carla, pelo amor e companheirismo, por jamais me deixar desistir;

aos meus filhos, Antônio Neto, Mariana e Ana Laura por todo o amor que emanam;

aos meus irmãos Ney, Fernando e José, e à minha sogra, Maria Helena, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

A toda a minha Família, pelo apoio incondicional e carinho de sempre;

Ao meu orientador, Prof. Marcos Juliano Prauchner, pela orientação, pelo exemplo de competência, simplicidade, paciência, e por sempre estar disponível em ajudar e incentivar. Um ser humano incrível, a quem, inicialmente, eu chamava de “senhor” e passei a chamar de “você”, não por demérito, mas por amizade, confiança e admiração. Você, Juliano, é um exemplo pra mim. A ti, minha gratidão eterna. Estendo meus agradecimentos à sua esposa Elis e à sua filha Vitória, que sempre, tão atenciosamente, me receberam em sua casa.

À minha colega e amiga Ruana, pela ajuda de sempre, pela grata amizade, incentivo, e pelas conversas sobre doutorado, família, filhos, IF. Conversas que tornaram nossa jornada um pouco mais leve e criaram um grande laço de amizade, respeito e admiração

Aos meus colegas e amigos de LMC (durante o doutorado) por sempre incentivarem e estarem disponíveis para colaborar com análises necessárias e resolução de situações adversas, além de boas conversas no “cafezinho”. Obrigado, Breno, Pedro, Rômulo, João Paulo, Bethânia, Sílvia, Jefão, Vítor Pacheco, Eric, Carlos Magno, Ana Caroline, Glêcio, Júlio, Guilherme, David e Marcelão. São muitos com os quais convivi desde o mestrado na UnB. Ótimos colegas, excelentes amizades. Que todos que conheci nesses anos se sintam abraçados e envolvidos em meus agradecimentos.

Aos professores do IQ-UnB, Zeca, Sílvia, Gesley, Júlio, Andressa, Sarah, Paulo, Fábio, José Linares, Ângelo, pelas contribuições ao trabalho, e também pela atenção e solicitude em atender nossos pedidos, sempre com muita presteza.

Aos meus amigos Manoel (da Sidessa), Bernadete, Leandro, Letícia, Cesi e Thaice, pela acolhida no Distrito Federal, fazendo de sua casa, a minha. Como é bom ter um lugar para nos acolher como se fôssemos de uma mesma família. Gratidão, sempre.

Ao Artur, da Engenharia Mecânica (Graco-UnB), pela resolução de problemas mecânicos com o reator utilizado em nossos experimentos, atendendo-nos sempre de forma tão atenciosa.

Ao Allan, Lenine e Arthur por conduzirem diversas análises na Central Analítica-IQ; ao Myller de Sousa e ao professor Jérémie Garnier, do Instituto de Geociências (UnB), pelo pronto auxílio nas nossas análises de ICP.

Aos professores da Universidade de Málaga, Espanha, Enrique Rodriguez-Castellón e Daniel Ballesteros Plata pelo auxílio nas análises de XPS e de EDX, e por toda a colaboração nas discussões dos resultados.

A todos os servidores terceirizados do IQ, nas pessoas de Fernando e Wéllisson (vigilantes do noturno), pela atenção e solicitude de sempre.

Ao Instituto Federal do Norte de Minas Gerais – Campus Arinos por contribuir em minha formação profissional e desenvolvimento acadêmico, possibilitando o comparecimento às aulas e trabalhos de bancada na UnB.

À Universidade de Brasília por todo apoio proporcionado durante a realização deste trabalho.

RESUMO

Atualmente, a produção e emprego de biocombustíveis hidrocarbônicos têm sido alvo de intensa pesquisa, pois estes podem ser empregados sem modificação nos motores e utilizando a mesma rede de infraestrutura já existente (tanques, bombas, dutos, etc). Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo central a síntese de catalisadores à base de sulfeto de Mo depositado sobre carbonos ativados (CAs) e seu emprego no hidrocessamento de precursores lipídicos (rota HEFA - *hydroprocessed esters and fatty acids*). Pela primeira vez, foi realizado um estudo sistemático acerca dos efeitos das condições de síntese sobre as propriedades e a performance dos catalisadores obtidos frente ao hidrocessamento. Especial atenção foi dada à investigação da influência da composição química da superfície do suporte sobre a dispersão dos metais ativos. Como suporte, foram utilizados três CAs com diferentes graus de oxidação e acidez: (i) um sintetizado via ativação química de casca de coco seca com H_3PO_4 , além de outros dois preparados pela modificação do CA original por meio de (ii) tratamento oxidativo com solução de HNO_3 para aumento do teor de grupos superficiais ácidos e de (iii) tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 para remoção de grupos funcionais oxigenados (principalmente de grupos ácidos). Catalisadores com elevadas atividades foram obtidos, os quais permitiram uma completa desoxigenação do ácido láurico (um composto modelo) e do óleo de coco, resultando em biocombustíveis constituídos basicamente por n-alcenos. A adição do Ni como agente promotor melhorou a performance do catalisador. O catalisador mais ativo foi obtido por meio de impregnações subsequentes de Mo e Ni pelo método da via úmida sobre o CA não modificado, com a realização apenas de uma etapa intermediária de secagem entre as impregnações e procedendo-se a calcinação até 400 °C. A atividade para hidrodessoxigenação (HDO) verificada foi muito similar àquela apresentada por um catalisador de sulfeto de Mo e Ni depositado sobre alumina empregado pela Petrobras no hidrotreamento (HDT) de derivados de petróleo. Entretanto, este catalisador industrial apresenta um sério empecilho para seu emprego no hidrocessamento de derivados de biomassa: seu suporte, a alumina é hidrolisada pela água que é produzida em abundância no processo. Por sua vez, suportes de carbono como os utilizados no presente trabalho apresentam elevada resistência química, térmica e mecânica. O trabalho realizado evidencia que os catalisadores preparados têm grande potencial de aplicação, por meio da rota HEFA, para a síntese de biocombustíveis com características similares aos combustíveis de origem fóssil tradicionais, podendo contribuir de forma significativa para a obtenção de uma matriz energética mundial mais sustentável.

Palavras-chave: biocombustíveis hidrocarbônicos; hidrocessamento; hidrodessoxigenação; catálise; molibdênio; carbono ativado.

ABSTRACT

Nowadays, the production and employment of hydrocarbon biofuels have been the target of intense research all over the world because these biofuels can be employed without modifying the existing engines and supply infrastructure (tanks, pumps, pipelines, etc). In this context, the present work had as central goal the synthesis of Mo-based catalysts and their application in the hydroprocessing of lipidic feedstocks (HEFA route - hydroprocessed esters and fatty acids). By the first time, a systematic study was carried out concerning the effects of the preparation conditions on the properties and performance of the resulting catalysts. Especial attention was given to the investigation of how the chemical composition of the support surface influences the dispersion of the active metals. As support, three ACs with different oxidation and acidic contents were employed: (i) one AC synthesized by chemical activation of coconut shell with H_3PO_4 ; two others obtained by modifying the original AC through (ii) an oxidative treatment with HNO_3 solution aiming to increase the content of surface acidic groups or (iii) a reductive thermal treatment under a H_2 atmosphere in order to remove oxygenated functional groups (mainly acidic groups). Catalysts with high activity were achieved, which promoted to a complete deoxygenation of lauric acid (a model compound) and coconut oil, resulting in biofuels constituted mainly by n-alkanes. The addition of Ni as a promoter agent improved the catalyst performance. The best catalyst was achieved through subsequent wet impregnations of Mo and Ni over the unmodified AC, with only a drying step between the impregnations and using a maximum calcination temperature of 400 °C. The verified activity for hydrodeoxygenation (HDO) was very similar to that presented by a catalyst of Mo and Ni sulfide deposited on alumina employed by Petrobras in the hydrotreatment (HDT) of petroleum derivatives. However, there is a serious constraint on the use of this industrial catalyst in the hydroprocessing of biomass derivatives: the alumina is hydrolyzed by the water that is abundantly produced in the process. By turn, the carbon supports such as the ones employed in the present work present high chemical, thermal and mechanical resistance. The performed work evidences that the prepared Mo-based catalysts have a great potential for application in the development of biofuels with proprieties similar to those of traditional fossil fuels, contributing, so that they can lend important contribution to the obtaining of a more sustainable world energetic matrix.

Keywords: hydrocarbon biofuels; hydroprocessing; hydrodeoxygenation; catalysis; molybdenum; activated carbon.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

- HDT – Hidrotratamento ou Hidroprocessamento
- HEFA – *Hydroprocessed esters and fatty acids* (Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos)
- BOE - *Barrels of Oil Equivalent* (Barris de Óleo Equivalente)
- ASE – Área Superficial Específica obtida pelo método BET
- BET – Equação baseada no método de Brunauer, Emmett e Teller
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
- BE - *Binding Energy* (Energia de ligação)
- HDO – Hidrodesoxigenação
- HIS – Hidroisomerização
- HCC – Hidrocraqueamento
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
- CA – Carbono Ativado
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
- EDX – Espectroscopia de raios X de energia dispersiva
- ATR - Reflexão Total Atenuada
- TG ou TGA – Análise Termogravimétrica
- TPD – Termodessorção à Temperatura Programada
- P54 – Carvão ativado quimicamente com proporção de 0,54g de fósforo por grama de material precursor
- IA – Índice de Acidez
- GC-FID – Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama
- GC-MS – Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas
- XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X
- ICP-OES – Plasma indutivamente acoplado com detecção por espectrometria de emissão ótica
- LD – Limite de detecção
- DRX – Difração de Raios X
- QAV – Querosene de Aviação
- AJF – *Alternative Jet Fuel*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura dos catalisadores de MoS ₂ (Adaptado das ref. ³⁵).....	6
Figura 2. Imagens por microscopia de tunelamento com varredura (STM) dos catalisadores (a) MoS ₂ e do (b) sulfeto de CoMo ⁴³	7
Figura 3. Modelo de bolas do sulfeto de CoMo.....	7
Figura 4. Representação das estruturas das bordas contendo os dopantes nos catalisadores de sulfeto de (a) NiMo e (b) CoMo (adaptado das refs. ^{44, 46}).	8
Figura 5. Rotas para desoxigenação catalítica de derivados de biomassa a hidrocarbonetos. (Adaptado das refs. ^{54, 55})	8
Figura 6. Esquema proposto para as principais reações que ocorrem durante a hidrodesoxigenação de óleos vegetais e gorduras animais catalisada por NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃ . ⁵⁶	12
Figura 7. Tipos de poros de um carbono ativado. (Adaptado da ref. ⁶⁰)	13
Figura 8. Grupos superficiais oxigenados ácidos e básicos de materiais de carbono: (a) grupos carboxila, (b) lactona, (c) hidroxila, (d) carbonila, (e) quinona, (f) éter, (g) pirona, (h) anidrido carboxílico, (i) cromeno, (j) lactol e (k) densidade de elétrons π em planos basais do carbono.	17
Figura 9. Imagens do reator, onde a) manômetro, b) válvula de entrada e saída de gás, c) sistema de resfriamento, d) sistema de circulação de água, e) entrada do termopar, f) corpo do reator, g) tampa e h) resistência. ¹	30
Figura 10. Difratograma de raios X do CA P54	32
Figura 11. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ (77,3 K) do CA P54. Símbolos fechados correspondem à adsorção; abertos, à dessorção.	33
Figura 12. Espectro de XPS do CA P54	34
Figura 13. Espectro de XPS de alta resolução para (a) C1s e (b) O1s no CA P54.....	35
Figura 14. Curvas TPD para (a) m/z 44 (CO ₂) e (b) m/z 28 (CO) para o CA P54.....	35
Figura 15. Curvas TPD para (a) m/z 44 (CO ₂) e (b) m/z 28 (CO) dos CAs preparados.....	36
Figura 16. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ (77,3 K) dos CAs P54, P54Red e P54Ox. Símbolos fechados correspondem à adsorção; abertos, à dessorção.....	37
Figura 17. Imagens de HRTEM para alguns catalisadores selecionados. As colunas 1, 2 e 3 correspondem às imagens de HAADF e mapeamento elementar por EDX para Mo e Ni, respectivamente.....	40
Figura 18. Valores de V _{0,98} e ASE dos catalisadores preparados a partir da (o) coimpregnação do Mo e do Ni ou de (x) impregnações subsequentes.....	42
Figura 19. Espectros de XPS dos catalisadores (a) oxo-Mo,Ni/P54-w e (b) sulf-Mo,Ni/P54-w.....	43
Figura 20. Espectros de alta resolução Mo3d para os catalisadores: (a) oxo-MoNi/P54-i; (b) oxo-MoNi/P54-w; (c) oxo-Mo;Ni/P54-w; (d) oxo-Mo,Ni/P54-w; (e) sulf-Mo,Ni/P54-w.....	45
Figura 21. Espectros de alta resolução O1s para os catalisadores: (a) oxo-MoNi/P54-i; (b) oxo-MoNi/P54-w; (c) oxo-Mo;Ni/P54-w; (d) oxo-Mo,Ni/P54-w; (e) sulf-Mo,Ni/P54-w.....	46
Figura 22. Espectro de alta resolução S2p para o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w.....	47

Figura 23. Difratomogramas de raios X do catalisador oxo-Mo/P54-i,400 e dos padrões de DRX para h-MoO ₃ , α-MoO ₃ e β-MoO ₃ e MoO ₂	48
Figura 24. Difratomogramas de raios X dos oxo-catalisadores preparados no presente trabalho tendo com suporte o CA P54.....	50
Figura 25. (a) Difrátograma de raios X do catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400 e (b) padrão de difração do MoS ₂ hexagonal. ^{99, 120}	51
Figura 26. Espectros de FTIR do ácido láurico e do dodecano.....	53
Figura 27. Espectros de FTIR do ácido láurico e do produto do teste de HDT do ácido láurico em presença do CA P54 (3h)	54
Figura 28. Espectros de FTIR do dodecano e dos produtos das reações de HDT do ácido láurico com os catalisadores Mo/P54-i,400 e Mo/P54-i,500.....	56
Figura 29. IAs determinados para os produtos dos testes de HDT do ácido láurico (3h) com catalisadores preparados utilizando-se diferentes procedimentos.....	59
Figura 30. Espectros de FTIR do (a) ácido láurico e do (b) produto de seu HDT (3 h) com o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400.....	62
Figura 31. Cromatograma GC/FID do produto da reação de HDT do ácido láurico com o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400.....	62
Figura 32. Espectros de FTIR do (a) óleo de coco e do (b) produto de seu HDT (5 h) com o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400.....	65
Figura 33. Cromatograma GC/FID do produto da reação de HDT do óleo de coco por 5 h com o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400.....	65
Figura 34. Gráfico do IA para os produtos do HDT (5 h) do óleo de coco com o catalisador Mo,Ni/P54-w,400 após sucessivos ciclos realizando-se a sulfidação do catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição percentual de ácidos graxos em distintos óleos vegetais.	2
Tabela 2. Rotas de conversão e porcentagem máxima de mistura de AJFs com QAV convencional, definidas nos anexos da ASTM D7566 ^{11,25}	4
Tabela 3. Rotulagem de catalisadores na forma oxo (não sulfetados)	24
Tabela 4. Composição percentual de ácidos graxos do óleo de coco empregado	30
Tabela 5. Caracterização da morfologia de poros dos CAs sintetizados	33
Tabela 6. Dados correspondentes ao teor de cinzas, análise elementar e titulação dos CAs preparados	34
Tabela 7. Porcentagens de Mo e Ni nos oxo-catalisadores, determinadas por ICP/OES	39
Tabela 8. Diâmetros médios das partículas de Mo e Ni, obtidos a partir das imagens de mapeamento elementar por EDX, para alguns catalisadores selecionados	40
Tabela 9. Caracterização da morfologia de poros dos oxo-catalisadores sintetizados	41
Tabela 10. Composição elementar por XPS para alguns catalisadores selecionados	43
Tabela 11. IA para os produtos dos testes de HDT, por 3h, do ácido láurico puro, em presença do CA P54 ou dos catalisadores a base de Mo preparados	54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Óleo de coco.....	3
1.2. Biocombustíveis hidrocarbônicos.....	3
1.2.1. Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA).....	5
1.2.1.1. Hidrodesoxigenação (HDO).....	6
1.3. Carbonos ativados (CAs).....	13
1.3.1. Sínteses de carbonos ativados (CAs).....	14
1.3.1.1. Ativação física.....	14
1.3.1.2. Ativação química.....	15
1.3.2. Composição química da superfície dos carbonos ativados (CAs).....	15
1.3.3. Modificação da química de superfície de CAs.....	17
1.3.3.1. Funcionalização ácida de CAs com solução de HNO ₃ (tratamento oxidativo).....	18
1.3.3.2. Tratamento térmico/redutor para remoção de grupos superficiais.....	18
1.3.3.3. Calcinação e métodos de impregnação de fases ativas no suporte.....	19
2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1. Materiais.....	21
3.2. Síntese dos catalisadores.....	21
3.3. Rótulos dos catalisadores.....	23
3.4. Caracterização dos catalisadores.....	24
3.4.1. Difração de raios X (DRX).....	24
3.4.2. Análises de XPS.....	25
3.4.3. Análise das propriedades texturais por adsorção e dessorção de N ₂	25
3.4.4. Verificação de composição por análise elementar (CHN).....	25
3.4.5. Determinação do teor de cinzas e do teor de umidade.....	26
3.4.6. Determinação dos grupos ácidos por termodessorção à temperatura programada (TPD)	26
3.4.7. Determinação da acidez pelo método de Boehm.....	27
3.4.8. Análises de ICP-OES para determinação do teor metálico de Ni e Mo.....	28
3.4.9. Análise da distribuição do tamanho de partícula por EDX/TEM.....	29
3.5. Testes de HDO.....	29
3.6. Caracterização de misturas líquidas dos testes de HDO.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
4.1. Caracterização dos suportes.....	32
4.1.1. Caracterização estrutural do CA não modificado.....	32
4.1.1.1. Caracterização da morfologia de poros do CA não modificado.....	32
4.1.1.2. Caracterização da composição química do CA não modificado.....	34

4.1.2. Caracterização do CA tratado com HNO ₃	36
4.1.3. Caracterização do CA tratado termicamente em atmosfera de H ₂	37
4.2. Caracterização dos catalisadores.....	38
4.2.1. Análises de ICP-OES para determinação do teor metálico de Ni e Mo.....	38
4.2.2. HRTEM/EDX (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução com detector de raios X de energia dispersiva)	39
4.2.3. Morfologia de poros.....	41
4.2.4. Análises de XPS.....	42
4.2.5. Difração de raios X (DRX).....	48
4.3. Testes de HDT de ésteres e ácidos graxos (HEFA).....	51
4.3.1. HDT não catalítico do ácido láurico.....	53
4.3.2. HDT catalítico do ácido láurico.....	55
4.3.2.1. Testes com os catalisadores Mo/P54 sulfetados (sem adição de Ni)	55
4.3.2.2. Testes com os catalisadores MoNi/P54 sulfetados.....	56
4.3.2.2.1. Catalisadores MoNi/P54 sulfetados preparados via impregnação por umidade incipiente.....	56
4.3.2.2.2. Catalisadores MoNi/P54 sulfetados preparados via impregnação a úmido.....	58
4.3.2.3. Efeitos da temperatura de calcinação.....	60
4.3.2.4. Efeitos da composição da superfície do suporte.....	61
4.3.2.5. Caracterização do produto do HDT do ácido láurico.....	61
4.3.2.6. Desoxigenação do ácido láurico em atmosfera inerte.....	63
4.3.2.7. HDT do ácido láurico com catalisador na forma oxo.....	63
4.3.2.8. Comparação dos catalisadores preparados com um catalisador industrial de MoNi/Al ₂ O ₃ sulfetado.....	64
4.3.3. HDT catalítico do óleo de coco.....	64
4.3.4. Reusabilidade dos catalisadores.....	66
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO.....	77

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem-se verificado uma intensa busca por fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis, de caráter não renovável, com destaque para a substituição do petróleo. Em primeiro lugar, esta busca visa a amenizar as emissões de CO₂ para a atmosfera devido à queima de combustíveis fósseis, o que causa consequências climáticas adversas ao meio ambiente, como a intensificação do efeito estufa, o qual pode afetar gravemente a saúde da população, a economia e a produção de alimentos global.^{1, 2} Em segundo lugar, tem-se o fato de que as reservas de petróleo encontram-se disponíveis somente em determinadas regiões do mundo, o que gera significativa influência em seus preços no mercado internacional devido a elementos geopolíticos diversos.

Diante do exposto, várias ações têm sido propostas, a nível mundial, buscado promover o emprego gradual de diversas fontes de energia renovável. Entre elas, pode-se destacar as emanadas do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC; *Intergovernmental Panel on Climate Change*) e da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (UNFCCC; *United Nations Framework Convention on Climate Change*). A biomassa para a produção de biocombustíveis assume especial interesse, pois se trata de uma matéria-prima renovável cuja utilização minimiza impactos ambientais da emissão de carbono devido a remoção de CO₂ da atmosfera durante a formação da planta. Além disso, os combustíveis derivados da biomassa apresentam reduzidos teores de nitrogênio e enxofre, formadores dos gases responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida.³

Biocombustíveis como bioetanol e o biodiesel (ésteres de ácidos graxos) têm sido largamente empregados como substitutos totais ou parciais dos combustíveis de petróleo. Entretanto, estes biocombustíveis apresentam elevado teor de oxigênio e, usualmente, no caso do biodiesel, insaturações, o que gera algumas limitações no emprego destes biocombustíveis, devido algumas de suas propriedades físico-químicas diferirem acentuadamente daquelas verificadas em derivados do petróleo.^{4, 5, 6} Destaca-se que o teor de oxigênio elevado na composição dos derivados de biomassa provoca combustão incompleta, diminuição do poder calorífico, tornando o consumo de combustível maior, além de reduzir o torque e a velocidade desenvolvida pelo motor, em razão da menor densidade de energia gerada pela injeção de combustível. Apesar de sua menor densidade energética em relação à gasolina, o bioetanol tem atendido satisfatoriamente às necessidades dos motores de combustão interna. Por sua vez, o biodiesel, largamente empregado em motores de ciclo diesel, apresenta moléculas com características que prejudicam sua densidade energética, além de elevada hidrofobicidade, porque a água promove crescimento biológico levando à formação de lodo nos tanques de armazenamento, promovendo o entupimento de linhas, conexões e filtros. Além disso, a corrosividade do combustível, resultante da hidrólise de ácidos graxos livres, é aumentada. Juntamente a isso, as insaturações também interferem na qualidade dos combustíveis derivados de biomassa, tornando as propriedades de fluxo a frio inadequadas, dificultando o escoamento do líquido pelo sistema de alimentação, além de favorecerem a instabilidade oxidativa, podendo causar acidez e formação de gomas e sedimentos insolúveis durante o armazenamento.^{7, 8}

Evidencia-se, portanto, que há a necessidade de ajuste das propriedades físico-químicas destes biocombustíveis, possibilitando a obtenção de produtos com boas propriedades de fluxo a frio e elevados índices de octanagem, além de parâmetros de qualidade que atendam às exigências das agências reguladoras no Brasil e no mundo.^{9, 10}

Nesse contexto, a conversão de óleos vegetais e gorduras animais em biocombustíveis hidrocarbônicos com composição semelhante à dos combustíveis fósseis de utilização consolidada, pode ser realizada por meio de diversos processos já reconhecidos, com destaque para a rota de hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA; sigla da denominação em inglês, *hydroprocessed esters and fatty acids*), que consiste no tratamento térmico, sob pressão de H₂, em presença de um catalisador.¹¹ Neste ponto, convém ressaltar que o termo hidroprocessamento também é conhecido como hidrotratamento (HDT) ou hidrorrefinagem. No presente texto, preferencialmente, será usada a sigla HDT.

O óleo escolhido como substrato para os testes de HDT realizados no presente trabalho foi o óleo de coco. A escolha pelo óleo de coco foi realizada porque, conforme mostra a Tabela 1, este tem como principal componente cadeias graxas com 12 átomos de carbono, ou seja, os compostos principais do produto de hidrodessoxigenação (HDO) do óleo são os alcanos C11 e C12, que se situam no centro da faixa de composição do querosene de aviação (QAV), principal produto de interesse do processo. Nesta tabela também é apresentada a composição percentual de ácidos graxos de outros óleos largamente produzidos no Brasil e no mundo.

Tabela 1. Composição percentual de ácidos graxos em distintos óleos vegetais. Adaptada das referências^{12, 13, 14, 15, 16, 17, 18}

Ácido graxo (X:Y) (insaturação)	Coco	Soja	Tucumã	Girassol	Pinhão manso	Colza	Palma
Caprílico (8:0)	5-9	-	-	-	-	-	-
Cáprico (10:0)	6-10	-	-	-	-	-	-
Láurico (12:0)	44-52	-	-	-	-	-	0-0,4
Mirístico (14:0)	13-19	-	-	-	-	0,1	0,6-1,6
Palmitico (16:0)	8-11	14	32,9	3,6-6,5	13,62	4,8	41-47
Palmitoleico (16:1)(n9)	-	-	-	-	0,93	0,3	0-0,6
Esteárico (18:0)	1-3	4,0	5,3	1,3-3,0	5,85	1,9	3,7-5,6
Oleico (18:1)(n9)	5-8	24	57,6	14-43	43,39	61,9	38,2-43,5
Linoleico (18:2)(n9,12)	0-1	52	4,2	44-68	36,21	19,8	6,6-11,9
Linolênico (18:3)(n9,12,15)	-	5,0	-	-	-	9,2	0-0,5
Araquídico (20:0)	0-0,5	0,4	-	-	-	0,6	0-0,8
Gadoleico (20:1)(n11)	-	-	-	-	-	1,4	-
Behêmico (22:0)	-	0,6	-	-	-	-	-

X:Y = número de carbonos:número de insaturações

Com o intuito de facilitar a caracterização dos produtos obtidos e o entendimento das reações ocorridas durante o processo, foram realizados inicialmente testes de HDO empregando-se como material de partida um composto modelo. Para isso, foi escolhido o ácido láurico (ácido dodecanoico) pois, conforme acima mencionado, as cadeias graxas com 12 átomos de carbonos são as principais componentes do óleo de coco.

Em vista do exposto, o presente trabalho foi direcionado a buscar o desenvolvimento de novos catalisadores, mais eficientes e de menor custo, para emprego no HDT de matérias lipídicas. A saber, foi investigada a utilização de carbono ativado (CA) como suporte em catalisadores bifuncionais à base de sulfeto de Mo e Ni.

1.1 Óleo de coco

O coco (*Cocos nucifera*) é uma monocotiledônea pertencente à família das palmeiras (*Arecaceae*) bastante disponível em todo o Brasil, sobretudo na região Nordeste, podendo dar frutos por cerca de 50 anos. Seu óleo é comestível, extraído da polpa interna (copra) do coco, sendo bastante popular em todo o mundo, com o Brasil tendo produzido 3225 toneladas de óleo de coco em 12074 hectares, no ano de 2015, o que pode ser considerado uma excelente produtividade em relação a outras oleaginosas. O óleo de coco virgem, para manter suas propriedades e sabor naturais é comumente extraído a frio por meio de prensagem, e apresenta um aspecto quase incolor, com aroma ligeiramente ácido.¹⁹ O óleo de coco, por ter composição predominante de acilglicerídeos de ácido láurico (C12:0) foi considerado favorável para o uso em motores de avião, mediante processos de HDT, podendo ser utilizado no emprego, em blendas, com o querosene mineral de aviação (QAV), que é um derivado de petróleo obtido da destilação direta, sob temperatura entre 150 °C e 300 °C. O QAV é líquido à temperatura ambiente, e é constituído por hidrocarbonetos parafínicos, alifáticos, naftênicos e aromáticos, com estrutura molecular com número de átomos de carbono variando de 9 a 15.²⁰

Nesse contexto, a popularidade dos óleos vegetais à base de acilglicerídeos destinados à produção de biocombustíveis tem sido aumentada nas últimas décadas, visto que eles podem ser convertidos por meio de processos bioquímicos ou termoquímicos em cicloparafinas e aromáticos para a produção de diesel verde ou combustível de aviação, podendo se tornar uma alternativa sustentável na produção de combustíveis alternativos semelhantes aos derivados do petróleo, pois geram menor quantidade de CO₂ no processo de combustão.

1.2. Biocombustíveis hidrocarbônicos

Como descrito na Seção 1, a substituição gradual do modelo energético global, dependente do petróleo, necessita de alternativas viáveis. Nesse contexto, a produção de biocombustíveis tem aumentado consideravelmente em todo o mundo, sendo que no ano 2000 essa produção foi de cerca de 187 barris equivalente de petróleo (boe), e de 1,8 milhões em 2019. Os Estados Unidos e o Brasil, com participações de 38% e 25%, respectivamente, são os maiores produtores de biocombustíveis no mundo.^{10, 11, 21} No entanto, os biocombustíveis correspondem a apenas 4% do total mundial, o que mostra a necessidade de uma série de desafios para o seu emprego em larga escala, o que inclui a disponibilidade de matéria-prima, custos competitivos e otimização de processos operacionais.²²

No Brasil, os biocombustíveis bioetanol e biodiesel são largamente comercializados, com tecnologias de produção já bastante consolidadas, correspondendo a participações de 17,4% e 3,7%,

respectivamente.¹¹ Entretanto, a composição oxigenada destes biocombustíveis, substancialmente diferentes em relação às propriedades físico-químicas verificadas para os derivados de petróleo, gera desafios no que diz respeito ao armazenamento, distribuição e utilização para o setor de transportes. Nesse ponto, ressalta-se que esses biocombustíveis não são adequados para o setor aéreo, visto que apresentam características químicas e físico-químicas bastante distintas do QAV. No setor aéreo, os protocolos de compatibilidade dos biocombustíveis em relação aos derivados do petróleo são bastante rigorosos, de forma a atender ao conceito de *drop-in*.¹⁰ A inserção de biocombustíveis com essas características no mercado tem demandado uma série de pesquisas que levem à compreensão e proposição de catalisadores e rotas para a conversão de matérias graxas a compostos hidrocarbônicos.^{23, 24}

Nesse contexto, as normas para o para uso dos combustíveis alternativos de aviação (AJFs; da sigla em inglês, *Alternative Jet Fuel*) levam em consideração a certificação técnica, que busca garantir a segurança e a distribuição do biocombustível, e a certificação de sustentabilidade, que busca considerar um efeito positivo nas emissões. Nesse ponto, até meados de 2021, sete rotas de conversão haviam sido certificadas pela American Society for Testing and Materials (ASTM), sendo a principal a D7566, como mostrado na Tabela 2.^{11, 25}

Tabela 2. Rotas de conversão e porcentagem máxima de mistura de AJFs com QAV convencional, definidas nos anexos da ASTM D7566 ^{11, 25}

Ano	Rota de conversão	% máxima de mistura	Matérias-primas possíveis
2009	FT-SPK (Querosene parafínico sintetizado hidroprocessado Fischer-Tropsch)	50%	Carvão, gás natural e biomassa
2011	HEFA-SPK (Querosene parafínico sintetizado a partir de ésteres hidroprocessados e ácidos graxos)	50%	Óleos vegetais e gordura animal
2014	SIP-SPK (Isoparafinas sintetizadas a partir de açúcares fermentados hidroprocessados)	10%	Açúcares
2015	FT-SPK (Querosene sintetizado com aromáticos derivados por alquilação de aromáticos leves de fontes não petrolíferas)	50%	Carvão, gás natural e biomassa
2016	AJT-SPK (Álcool para querosene parafínico sintético)	50%	Etanol e isobutanol
2020	CHJ (Combustível de hidrotermólise catalítica)	50%	Óleos vegetais, residuais ou de algas, gordura animal
2020	HC-HEFA-SPK (Querosene parafínico sintetizado a partir de ésteres hidroprocessados de hidrocarbonetos e ácidos graxos)	10%	Óleo da microalga <i>Botryococcus braunii</i>

Essas rotas propostas para uso comercial de AJFs avaliam características de desempenho semelhante ao QAV, tais como, calor de combustão, densidade, ponto de congelamento, fluidez, teor de aromáticos e estabilidade térmica, e requerem ação conjunta entre produtores dos biocombustíveis, laboratórios, universidades e fabricantes de equipamentos aeronáuticos.²⁶

Comercialmente, a rota HEFA é considerada a mais avançada atualmente, para transformar lipídios de diferentes origens em biocombustíveis líquidos hidrocarbônicos, principalmente diesel verde e bioquerosene para aviação.²⁷

1.2.1. Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA)

O hidroprocessamento ou hidrotreatamento (HDT), consiste no tratamento térmico, sob elevada pressão de gás hidrogênio, na presença de catalisadores heterogêneos, sendo muito usado nas indústrias de refino de combustíveis para eliminação de contaminantes presentes nas frações de petróleo. De acordo com as condições reacionais e os tipos de catalisadores utilizados, podem ocorrer reações de hidrodessulfurização (HDS), hidrodessnitrogenação (HDN), hidrodessoxigenação (HDO), a saturação de olefinas e, em menor proporção, a saturação de aromáticos. Outra finalidade importante do HDT é a de converter cadeias lineares em ramificadas, de forma a melhorar a octanagem e as propriedades a frio de combustíveis, a depender do tipo de motor em que será aplicado. Destaca-se o papel do HDT para promover a desoxigenação da biomassa, de maneira análoga à remoção de heteroátomos (S, O, N) a partir dos derivados de petróleo.²⁸

Os catalisadores e as condições reacionais utilizados no HDT para a produção de biocombustíveis são semelhantes aos empregados no refino dos derivados de petróleo.^{11, 29} Os catalisadores mais empregados no HDT são do tipo bifuncional, com metais de transição depositados sobre a superfície de um suporte ácido poroso. Além de aumentar a superfície de contato do substrato com os sítios metálicos, o suporte fornece sítios ácidos que atuarão no mecanismo das reações.^{30, 31} Destaca-se que os suportes que têm sido mais utilizados são óxidos metálicos e aluminossilicatos, sendo que estas classes de materiais possuem elevada área superficial e sua porosidade específica pode ser ajustada para conferir seletividade aos produtos de interesse em cada reação.

Os mecanismos envolvidos nas reações de HDT são bastante complexos, envolvendo várias etapas e, geralmente, tem-se diferentes rotas acontecendo concomitantemente. Entretanto, é importante conhecer, ainda que de forma geral, como os parâmetros reacionais e as propriedades catalíticas interferem nestas reações, de modo que seja possível realizar os ajustes necessários para o favorecimento das reações alvo e, assim, favorecer a formação dos produtos de interesse.²⁸

Nesse contexto, a rota HEFA tem sido empregada, principalmente, para produzir biocombustíveis para turbinas a jato (HEFA-SPK) e motores a diesel (diesel verde). Esta rota é constituída por duas etapas de reações em série, sendo a primeira e mais relevante a hidrodessoxigenação (HDO), e a segunda etapa é composta pela a hidroisomerização (HIS) e o hidrocrackeamento (HCC). A rota HEFA é mais vantajosa em relação à transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais para produção de biocombustíveis, visto que possibilita a obtenção de hidrocarbonetos parafínicos de cadeia linear, com elevado índice de cetano, isentos de oxigênio, com redução das proporções de óxidos de enxofre e nitrogênio, e aromáticos, que são tóxicos para a população; além de melhorias sensíveis quanto à estabilidade no armazenamento e nas propriedades de fluxo a frio. Portanto, os produtos provenientes da rota HEFA podem ser usados normalmente em

motores e infraestrutura de abastecimento (refinarias de petróleo, tanques, filtros, linhas e bombas de abastecimento) já existentes nos diversos setores de transportes, como são os casos do diesel verde e dos AJFs, atendendo perfeitamente ao conceito “*drop-in*”. Neste contexto, o setor de aviação destaca-se pela busca por AJFs que apresentem propriedades físico-químicas e performance semelhantes às do QAV (Querosene de Aviação) convencional, com a finalidade de atingir as metas estabelecidas pela Associação Internacional de Transportes Aéreos (IATA; sigla da denominação em inglês, *International Air Transport Association*) quanto à redução das emissões de CO₂ pelo setor aéreo.^{1, 20, 31, 32, 33, 34}

1.2.1.1. Hidrodesoxigenação (HDO)

Diante do exposto, a etapa chave da rota HEFA, a HDO tem como objetivo a eliminação do oxigênio, por meio de uma reação catalítica, sob pressão de gás hidrogênio (H₂(g)) (≈ 30 – 100 bar), e temperatura (≈ 340 °C) elevadas, que em geral, emprega os mesmos catalisadores utilizados no HDT de derivados de petróleo: sulfetos de metais de transição do grupo 6 (Mo ou W), promovidos por metais de transição com maior número de elétrons d (Ni ou Co), depositados sobre um suporte poroso, com destaque para o Al₂O₃ (alumina). Ressalta-se que os metais promotores, como Ni ou Co, modificam a interação entre as partículas metálicas e o suporte, melhorando as propriedades estruturais do catalisador, resultando, na maioria das vezes, em um material com estabilidade mais elevada, com maior afinidade com os reagentes e melhor seletividade em relação aos produtos desejados. O catalisador mais empregado é o sulfeto de NiMo depositado em Al₂O₃ (com teores de metal na faixa de 8-24% de Mo e 2-5% de Ni).³⁵

Via de regra, os catalisadores utilizados no HDT de derivados do petróleo podem ser sintetizados pelos métodos da impregnação por umidade incipiente ou impregnação úmida. Após a impregnação, o material é calcinado sob atmosfera inerte (N₂(g)), com o que se obtém o catalisador na forma de óxido. O processo de sulfetação é realizado *in situ* por meio do tratamento térmico com H₂S.³⁶
³⁷ No catalisador de MoS₂, os átomos de S se coordenam em torno do Mo de acordo com a geometria prismática piramidal. Os prismas se unem pelas arestas, produzindo unidades bidimensionais conhecidas como lamelas (Figura 1).

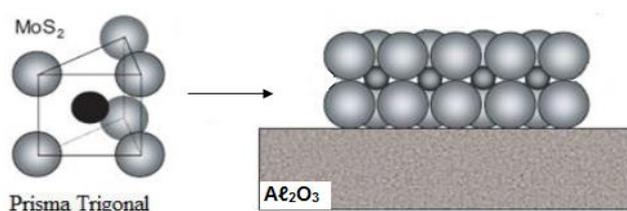


Figura 1. Estrutura dos catalisadores de MoS₂ (Adaptado das ref.³⁵).

Esses catalisadores consistem principalmente em lajes monocamadas ou aglomerados de lajes de MoS₂ ou WS₂ dispersos na superfície do suporte. Acredita-se que as vacâncias de ânions de enxofre (os chamados sítios coordenativamente insaturados) localizados nas bordas das placas atuem como

sítios ácidos de Lewis responsáveis por promover reações de HDO. Com relação à dopagem com Ni ou Co, entende-se que estes atuem simplesmente como agentes promotores da atividade do catalisadores, sem aumentar o número de vacâncias.^{38, 39, 40, 41} Desde a década de 70, diversos modelos têm sido propostos para explicar a estrutura da fase ativa dos catalisadores, sendo que o mais aceito é o que propõe que sejam formados *nanoclusters* de MoS₂, com o Co ou Ni situados nas bordas substituindo átomos de Mo. Os átomos do dopante enfraqueceriam a ligação Mo–S e, assim, facilitariam o desenvolvimento das “vacâncias”.^{42, 43, 44} Tpsoe *et al.* publicaram trabalhos relevantes sobre a estrutura de tais catalisadores.^{45, 46, 47}

A Figura 2 demonstra que, no caso do MoS₂ não dopado, os nanoclusters apresentam forma triangular, conforme demonstrado por microscopia de tunelamento com varredura (STM). Por outro lado, a presença dos dopantes gera uma morfologia hexagonal truncada. Nesta morfologia, os dopantes se localizam nas bordas do hexágono: no caso do Co, ele ocupa as posições do que é chamado, na literatura, de *sulfur edge* (bordas do hexágono que correspondem a lados dos prismas trigonais) e apresenta geometria tetraédrica (Figuras 3 e 4b); já o Ni ocupa posições do que é chamado, na literatura, de *metal edge* (bordas do hexágono que correspondem a arestas dos prismas) e apresenta geometria quadrado planar (Figura 4a).

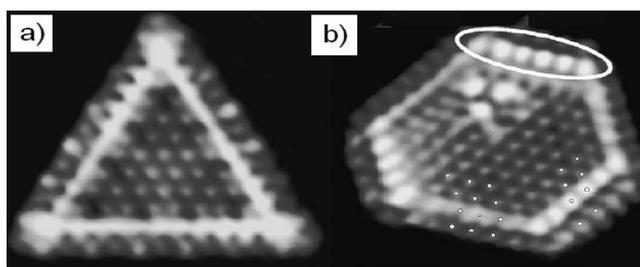


Figura 2. Imagens por microscopia de tunelamento com varredura (STM) dos catalisadores (a) MoS₂ e do (b) sulfeto de CoMo. (Adaptado da ref.⁴³)

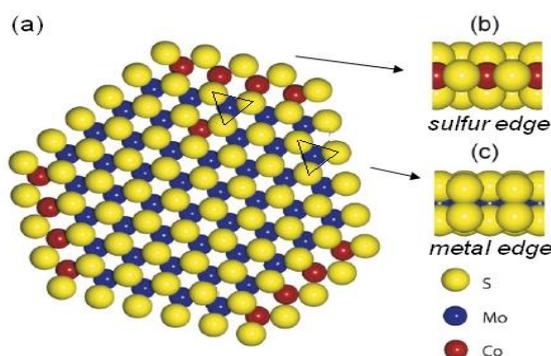


Figura 3. Modelo de bolas do sulfeto de CoMo. Vista do plano basal (a) e vistas laterais (a) e (b). S: amarelo; Mo: azul; Co: vermelho. (Adaptado das refs.^{44, 46})

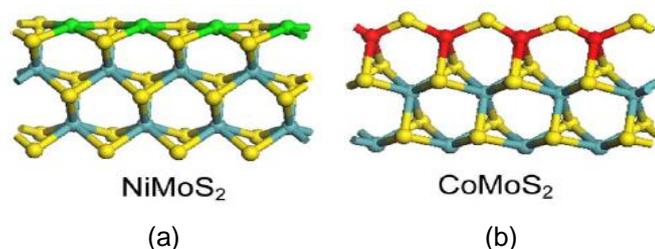


Figura 4. Representação das estruturas das bordas contendo os dopantes nos catalisadores de sulfeto de (a) NiMo e (b) CoMo (Adaptado das refs.^{44, 46}).

Em relação ao emprego do Al_2O_3 como suporte, considera-se que ele seja razoavelmente barato e que apresenta boa estabilidade quando aplicado em catalisadores de HDT de petróleo. No entanto, no caso de HDO de derivados de biomassa, o Al_2O_3 apresenta baixa estabilidade frente à água formada, o que pode levar à deterioração do catalisador. Além disso, metais ativos, como o Ni, podem ser oxidados, desativando o catalisador.^{48, 49}

Nesse sentido, os CAs podem ser apontados como uma alternativa interessante de suporte, principalmente por serem altamente resistentes ao ataque químico tanto em meio ácido quanto básico (que inclui a hidrólise pela água).⁴⁸ Além disso, os CAs possuem acidez menor que o Al_2O_3 , o que contribui para reduzir o hidrocraqueamento e a formação de coque^{50, 51}; apresentam áreas superficiais específicas superiores ao Al_2O_3 ; têm distribuição de tamanho de poros e química de superfície que podem ser adaptadas de acordo com a aplicação a que se destinam^{52, 53}; apresentam estabilidade térmica; podem ser obtidos a partir de precursores baratos e abundantes (por exemplo, resíduos de biomassa, carvão e coque de petróleo). Entretanto, apesar dos benefícios potenciais mencionados, há poucos trabalhos sobre o uso de CAs em HDO.

Evidencia-se que durante a etapa de HDO, as principais vias de desoxigenação de materiais lipídicos são a desidratação/hidrogenação, que elimina as moléculas de água, formando hidrocarbonetos com o mesmo número de átomos de carbono que o ácido graxo original; a descarbonilação, que elimina CO; e a descarboxilação, que elimina CO_2 . A seguir, essas rotas são mostradas na Figura 5. É válido destacar que na descarbonilação e descarboxilação, ocorre a remoção de um átomo de carbono da cadeia original. Outro fator relevante é que, em processos reacionais na presença de gás hidrogênio, como é o caso do HDT, ocorrem prioritariamente as reações de hidrogenação e descarbonilação.⁵⁴

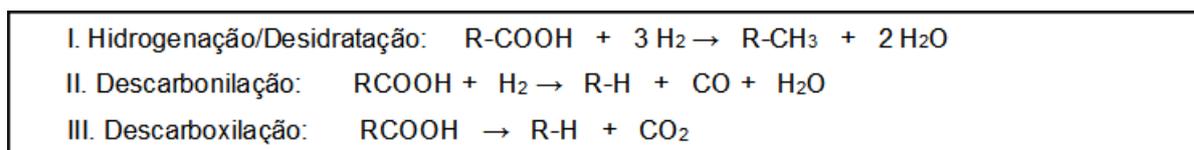
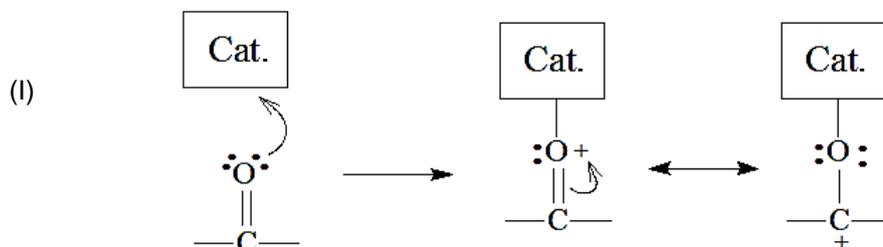


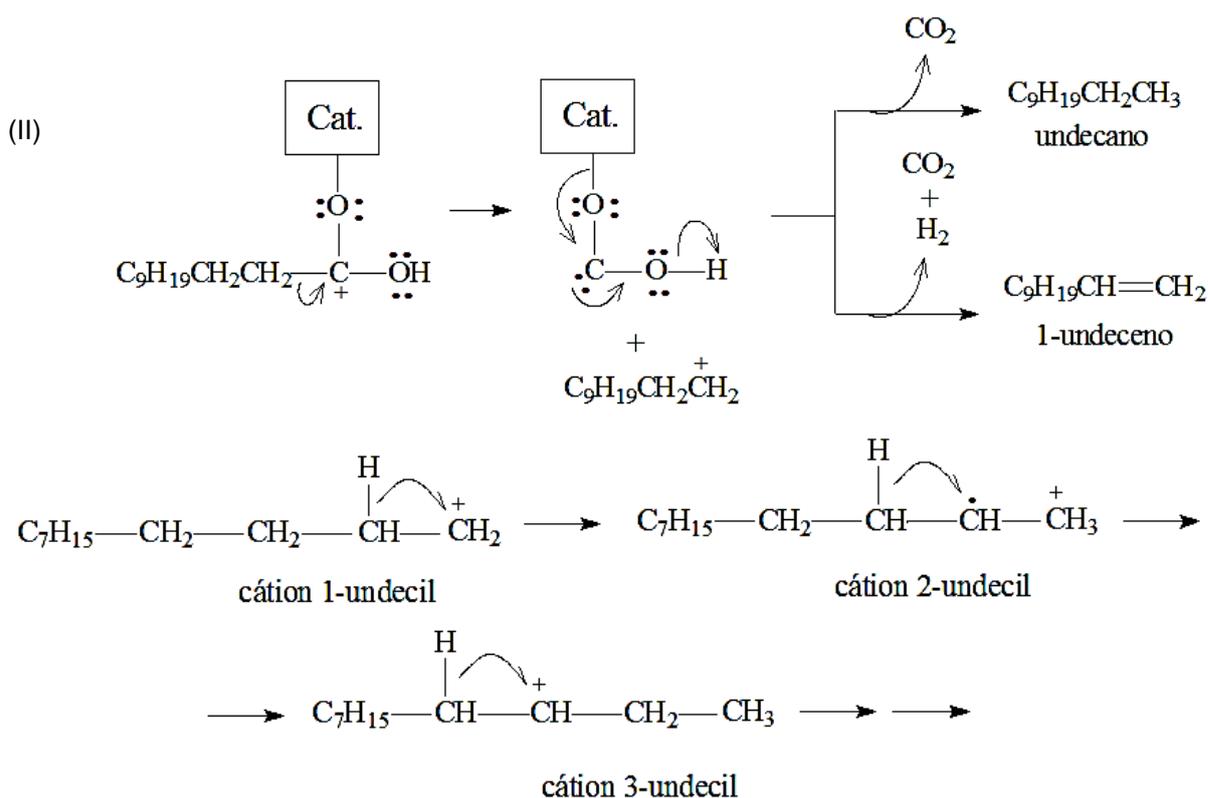
Figura 5. Rotas para desoxigenação catalítica de derivados de biomassa a hidrocarbonetos. (Adaptado das refs.^{54, 55})

A seguir, como reportado em Freitas Júnior⁵⁶, é proposto um esquema (I a VIII) para o mecanismo de reações de HDO de ácidos graxos. Para fins de exemplo de cadeias precursoras, foi tomada como base a HDO do ácido dodecanoico (ácido láurico), composto modelo utilizado nos testes reacionais, neste trabalho.

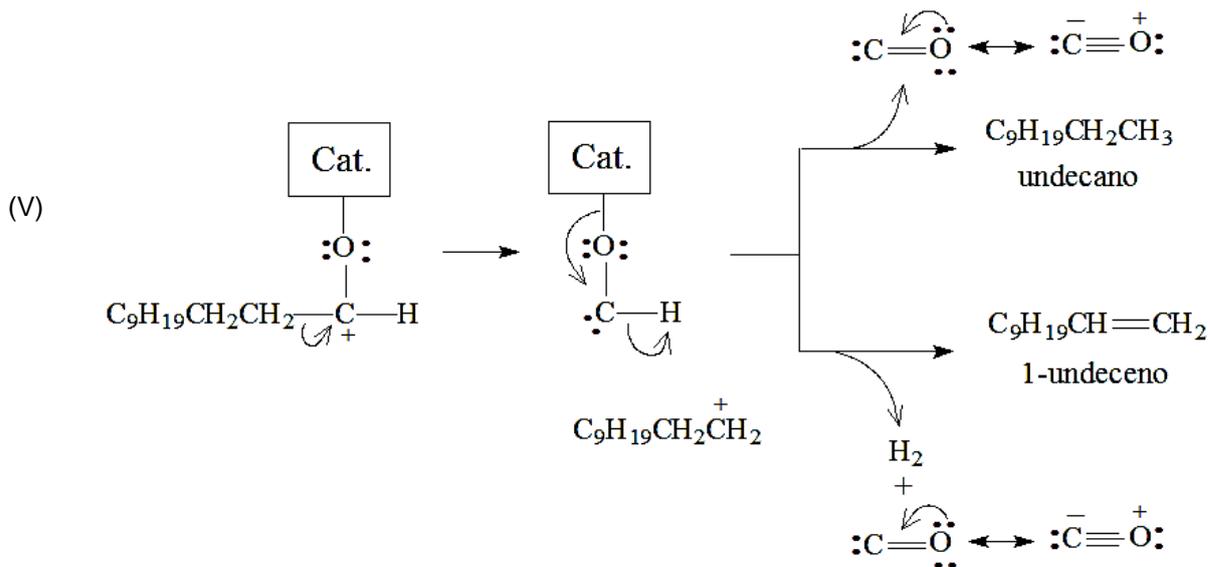
Inicialmente, o oxigênio da carboxila se coordenaria ao catalisador, assim como sugerido por Chorkendorff e Niemantsverdriet³⁵, de forma semelhante ao processo de HDS de combustíveis.



A estrutura formada poderia seguir então dois caminhos distintos. Em um deles, poderia haver a cisão heterolítica da ligação do carbono da carbonila, deficiente em elétrons, com o carbono alfa, havendo a formação de um carbocátion primário que, na sequência, poderia estabilizar-se pela formação de undecano ou 1-undeceno:

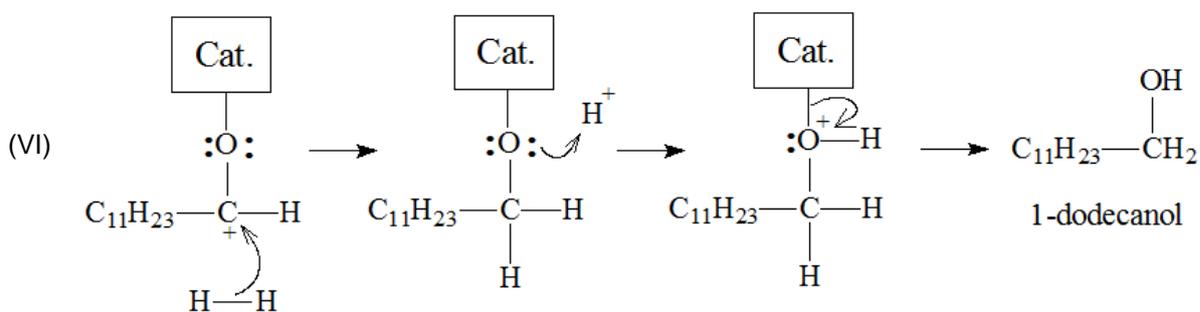


Os carbocátions secundários gerados a partir desse rearranjo, ao se estabilizarem, podem formar alquenos internos. Por exemplo, no caso do cátion 2-undecil, podem ser formados os isômeros geométricos do 2-undeceno:

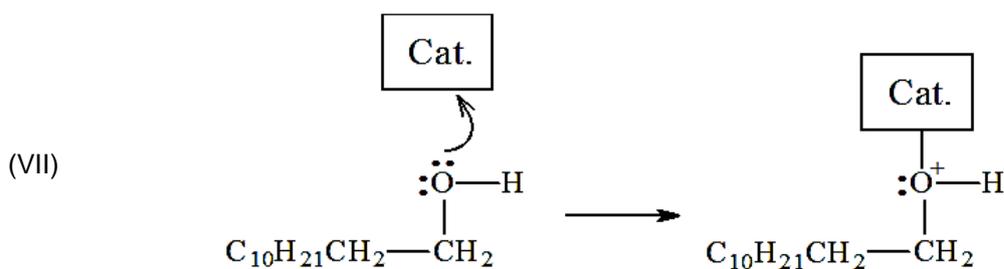


O carbocátion primário poderia sofrer rearranjo para gerar carbocátions secundários e, estes, ao se estabilizarem, poderiam formar alquenos internos, principalmente os isômeros geométricos do 2-undeceno.

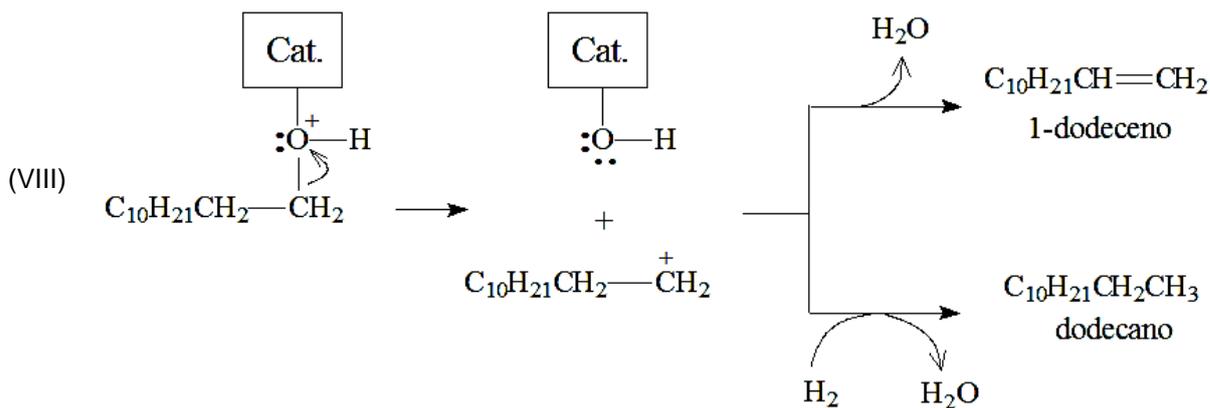
Em um segundo caminho possível, o aldeído coordenado ao catalisador sofreria hidrogenólise para formar o 1-dodecanol:



Por fim, o 1-dodecanol poderia coordenar-se ao catalisador por meio do oxigênio de sua hidroxila:



A carga positiva no átomo de oxigênio enfraqueceria a ligação deste com o carbono alfa, propiciando a cisão desta ligação e a formação de um carbocátion primário que, na sequência, poderia estabilizar-se pela formação de dodecano ou do 1-dodeceno:



Observa-se que o carbocátion primário poderia sofrer rearranjo para gerar carbocátions secundários e, estes, ao se estabilizarem, poderiam formar alquenos internos, principalmente os isômeros geométricos do 2-dodeceno, de maneira similar ao descrito na reação de formação de 2-undeceno.

Conforme as discussões realizadas nessa Subseção, a seguir, as reações propostas são sumarizadas no esquema da Figura 6, sistematizando as principais reações que podem ocorrer durante a HDO de óleos vegetais e gorduras animais, catalisadas por $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

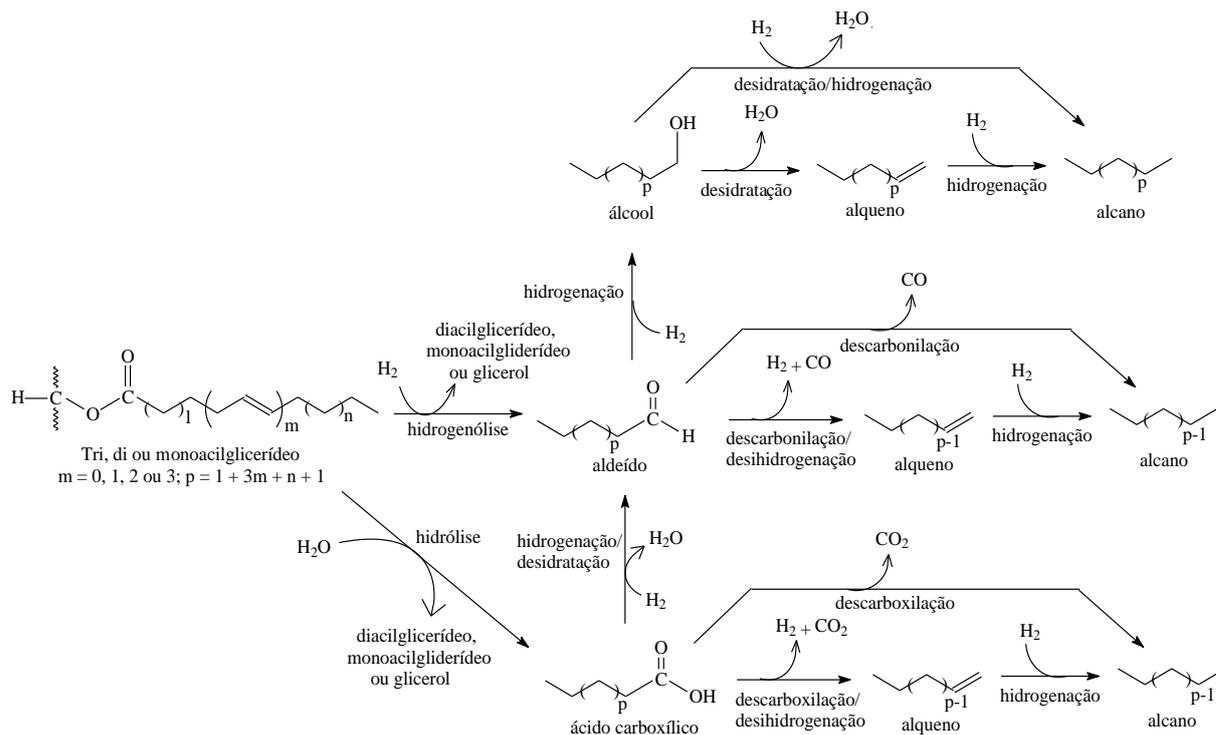


Figura 6. Esquema proposto para as principais reações que ocorrem durante a hidrodesoxigenação de óleos vegetais e gorduras animais catalisada por $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.⁵⁶

Evidencia-se ainda, que diversas pesquisas tem sido empreendidas no sentido de realizarem a rota HEFA em um único estágio reacional, englobando hidrodesoxigenação (HDO), hidroisomerização (HIS) e hidrocrackeamento (HCC).^{40, 57} Avanços nesse sentido tem como finalidade a obtenção de condições reacionais mais brandas, melhoramento no rendimento de produtos de interesse, aumento

do rol de potenciais matérias-primas e viabilização do escalonamento e diminuição dos custos do processo.^{11, 23}

1.3. Carbonos ativados (CAs)

Como mencionado na Subseção 1.2.1.1, na busca por catalisadores com elevada estabilidade no processo de HDO, os CAs têm sido apontados como suportes porosos alternativos interessantes em relação ao Al_2O_3 . A potencialidade dos CAs como suporte de catalisadores é devida à sua versatilidade nas propriedades texturais, elevada capacidade de adsorção e estabilidade química nos meios reacionais, e pelo seu custo relativamente baixo de produção, uma vez que podem ser sintetizados a partir de precursores como biomassa e carvões minerais.^{3, 58}

Os CAs são materiais de carbono que possuem elevadas áreas superficiais e, conseqüentemente, elevadas capacidades de adsorção. Geralmente, suas áreas variam de 600 a 1200 m^2/g . Os carbonos ativados apresentam ampla distribuição de tamanho de poros, conforme ilustra a Figura 7. Os poros são classificados de acordo com as suas dimensões (d = diâmetro para poros cilíndricos e largura para poros do tipo fenda): macroporos $d > 50$ nm, mesoporos $2 \text{ nm} < d < 50$ nm e microporos $d < 2$ nm. A capacidade de adsorção de um CA está relacionada à sua área superficial, à distribuição de tamanho dos poros e à composição química da superfície.⁵⁹ Os CAs têm uma estrutura microcristalina formada por redes bidimensionais hexagonais de átomos de carbono sp^2 (camadas) que se assemelham à estrutura do grafite. Entretanto, as dimensões destas estruturas são muito menores do que no grafite e a presença de falhas e defeitos faz com que o espaçamento entre as camadas seja ligeiramente maior do que nos planos do grafite (para os carbonos ativados este espaçamento varia entre 0,34 e 0,35 nm, sendo 0,335 nm no grafite). Ainda, ao contrário do grafite, onde o ordenamento é tridimensional, nos CAs o ordenamento entre os átomos de carbono na direção perpendicular às camadas aromáticas é quase inexistente.

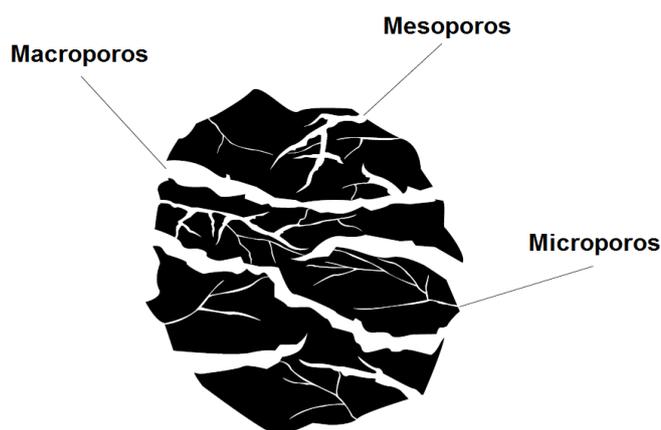


Figura 7. Tipos de poros de um carbono ativado. (Adaptado da ref.⁶⁰)

Os anéis aromáticos em CAs contêm átomos de carbono com valências incompletas e elétrons desemparelhados que podem reagir facilmente com heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, dando origem a diferentes tipos de grupos de superfície. A composição elementar de um carbono

ativado típico é de, aproximadamente, 88% de C, 0,5% de H, 0,5% de N, 1,0% de S e 6 a 7% de O, além de uma pequena parte de constituintes metálicos. No entanto, esta constituição poderá variar, dependendo do tipo de matéria-prima empregada e das condições do processo de ativação.⁶¹

Os CAs têm uso bastante amplo, por exemplo, como adsorventes na purificação de água e ar, na separação de gases, como catalisadores ou seu suporte, como eletrodos em supercondensadores, entre outras aplicações. Estas diversas aplicações são devido à estabilidade química e térmica dos CAs, à sua elevada área superficial específica, à possibilidade de moldar o tamanho de poros de acordo com aplicações específicas, à capacidade de funcionalização, além da possibilidade de serem preparados e utilizados sob diferentes formas físicas (grânulos, pellets, fibras, etc.).^{62, 63, 64}

As reações de HDT, devido à severidade das condições reacionais de pressão e temperatura, torna os materiais a base de carbono mais adequados comparativamente àqueles a base de sílica ou alumina. Destaca-se, por fim, a facilidade de recuperação da fase metálica ativa suportada por meio da queima do material de carbono.⁶⁵

De modo geral, qualquer material rico em carbono e baixo teor de matéria inorgânica pode ser utilizado como precursor na síntese de CAs, tais como carvões, derivados de biomassa, piches, polímeros, resinas e borrachas. Diante da crescente demanda mundial por materiais de CAs, os derivados de biomassa se apresentam como matérias-primas de maior interesse, dado seu baixo custo e disponibilidade, além de seu caráter renovável. Dentro da grande variedade de derivados de biomassa utilizados como precursores de carbono ativado (madeiras e componentes, cascas de frutas, polpas, caroços, bagaço, etc.), a casca de coco é uma das mais empregadas para fins industriais, principalmente devido à sua grande disponibilidade em diversas regiões do mundo.^{60, 61, 62}

Uma ampla gama de características dos CAs pode ser controlada por meio da seleção de matérias-primas e ajuste das condições de carbonização e ativação, como a área de superfície específica, distribuição de tamanho e do volume de poros. A ativação do CA, que pode ser física ou química, é determinante para as propriedades superficiais do material a ser obtido. As vantagens das sínteses por ativação química incluem uma área de superfície específica maior e maior rendimento, em comparação com as sínteses por ativação física.⁵⁹ Maiores detalhes de cada tipo de ativação serão abordados nas próximas subseções.

1.3.1. Sínteses de carbonos ativados (CAs)

1.3.1.1. Ativação física

Na ativação física, o precursor, rico em carbono, é a princípio carbonizado e, em seguida, gaseificado por uma atmosfera parcialmente oxidante (H_2O ou CO_2), a temperaturas da ordem de 725 a 900 °C). Durante a carbonização de um precursor rico em carbono, a maioria dos heteroátomos (principalmente oxigênio, hidrogênio e nitrogênio) são eliminados como espécies gasosas voláteis. Os átomos de carbono, por sua vez, em sua maioria se agrupam na forma de anéis aromáticos

condensados que formam estruturas planares (folhas ou tiras) dispostas irregularmente. Entre estas estruturas formam-se interstícios que dão origem a uma estrutura porosa rudimentar. Além de pouco desenvolvidos, os poros formados durante a carbonização são parcialmente preenchidos com alcatrão e/ou bloqueados por carbono desorganizado. O processo de ativação física permite o desenvolvimento e aprimoramento da estrutura porosa presente por meio da desobstrução de poros existentes e criação de novos poros, além de aumento de seus respectivos tamanhos.^{52, 66}

1.3.1.2. Ativação química

Na ativação química, o precursor pode ser previamente impregnado com um reagente de propriedade ácida tal como H_3PO_4 , $ZnCl_2$, HCl e H_2SO_4 , ou com um reagente básico como KOH e $NaOH$, sendo, posteriormente, carbonizado em temperaturas entre 400 e 500 °C. Destaca-se que a ativação química com H_3PO_4 leva a uma estrutura porosa bem desenvolvida, com grupos superficiais contendo ligações oxigênio-fósforo. Estes grupos, termicamente estáveis, aumentam a acidez superficial e tornam o material mais resistente à oxidação.

A presença de grupos funcionais na superfície do carbono ativado é característica relevante para a catálise de reações específicas, podendo melhorar a interação do substrato com o solvente. A atuação dos grupos funcionais como sítios ativos em catalisadores, depende de sua natureza, tipo e concentração.

No caso de precursores derivados de biomassa, destaca-se o emprego da ativação química com agentes desidratantes tais como H_3PO_4 e $ZnCl_2$. A estrutura de carbono é formada ao redor do agente químico, de forma que quando este é removido, há a formação de espaços vazios correspondentes à estrutura porosa. O emprego de quantidades relativamente elevadas do agente químico permite a formação de estruturas porosas bastante desenvolvidas, destacando-se a presença de mesoporos, os quais são importantes na permissão ao acesso de moléculas de tamanho mais avantajado e também para proporcionar sua difusão quando do emprego do adsorvente em meio líquido.^{52, 59}

Destaca-se que na ativação química, as etapas de carbonização e ativação, geralmente são independentes, enquanto na ativação física, essas etapas ocorrem simultaneamente.

1.3.2. Composição química da superfície dos carbonos ativados (CAs)

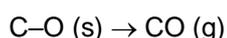
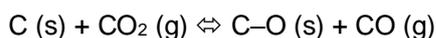
Embora seja constituída majoritariamente por carbono, a superfície de CAs é bastante heterogênea, devido à sua porosidade e composição química, influenciadas pela presença de heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre e hidrogênio, os quais dão origem a diversos grupos funcionais superficiais que afetam as características adsorptivas do material. Os grupos oxigenados são, de longe, os mais comuns. Isso se deve à elevada estabilidade destes grupos na superfície dos materiais de carbono.⁶⁷

Nos materiais de carbono, os átomos são agrupados em camadas de anéis aromáticos fundidos, com certa planaridade, a qual depende do grau de grafitação dos carbonos. Assim, materiais de carbono exibem um elevado índice de carbono híbrido sp^2 , que é responsável por pelo menos uma ordem bidimensional na estrutura de carbono. A Figura 8 apresenta um esquema de estruturas propostas de grupos funcionais oxigenados que podem ser encontrados na superfície de CAs.

Estes heteroátomos podem ter diferentes origens:

a) Podem ser resquícios da composição do precursor. Neste ponto, evidencia-se que os derivados de biomassa apresentam elevado teor de oxigênio em sua composição. Além disso, polímeros nitrogenados têm sido empregados para gerar carbonos ativados ricos em grupos nitrogenados. Destaca-se que, quanto maior a temperatura empregada na ativação, menor o percentual destes heteroátomos residuais na superfície do CA.

b) Podem ser inseridos durante o processo de ativação. Por exemplo, durante a ativação física, tem-se um equilíbrio entre a quimissorção de oxigênio e a perda do mesmo (sobretudo na forma de CO): (Nessa representação, C–O se refere aos grupos superficiais oxigenados adsorvidos na superfície do CA).



c) Por fim, os CAs possuem em sua superfície grande número de imperfeições (por exemplo, vagas estruturais de carbono, e carbonos sp^3), sendo que estas, juntamente com as bordas das camadas de carbono, constituem sítios ativos que estão associados a densidades mais altas de elétrons desemparelhados e, portanto, possuem forte tendência a incorporar heteroátomos, formando grupos superficiais estáveis. Esta incorporação pode se dar pela simples exposição do carbono ativado ao ar atmosférico (oxidação) ou ser promovida por meio de um tratamento com ácido nítrico ou atmosfera de ozônio, por exemplo, com o objetivo de inserção de grupos ácidos oxigenados. Já grupos funcionais nitrogenados podem ser inseridos pelo tratamento do carbono ativado em atmosfera de NH_3 (g).

A concentração, o tipo e a distribuição relativa dos grupos de superfície presentes no carbono podem variar consideravelmente com o tipo de carbono e o pré-tratamento adotado para a funcionalização. Como é improvável que as funções superficiais se comportem exatamente como as dos compostos orgânicos simples, a química de superfície dos materiais de carbono é muito mais complexa do que as propriedades químicas superficiais de sólidos orgânicos ou de outros sólidos inorgânicos.

Em geral, as funções contendo oxigênio são obtidas por tratamentos de oxidação do carbono. Os óxidos de superfície ácida são formados quando o carbono é tratado com oxigênio por reações com agentes oxidantes em soluções, seja em temperatura ambiente ou temperaturas elevadas.^{68, 69, 70} Por outro lado, os óxidos básicos são formados quando uma superfície de carbono é liberada de seus compostos superficiais por aquecimento sob elevadas temperaturas.

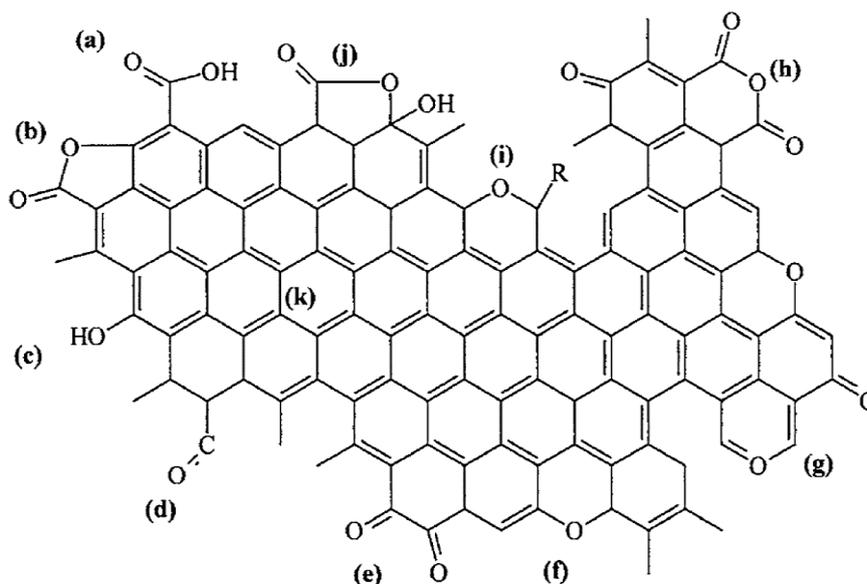


Figura 8. Grupos superficiais oxigenados ácidos e básicos de materiais de carbono: (a) grupos carboxila, (b) lactona, (c) hidroxila, (d) carbonila, (e) quinona, (f) éter, (g) pirona, (h) anidrido carboxílico, (i) cromeno, (j) lactol e (k) densidade de elétrons π em planos basais do carbono. (Adaptado das refs.^{69, 70})

O conceito de óxidos de superfície ácidos e básicos foi introduzido por estudos de Steenberg⁷¹ em 1944, e ainda, na época atual, tem sido objeto de atenção por parte de pesquisadores, em relação à natureza ácida ou básica dos grupos de superfície dos materiais de carbono. Há o consenso geral de que os grupos carboxila, anidrido, hidroxila, lactona e lactol, possam contribuir para o caráter ácido de um material de carbono. Na Figura 8, são mostrados grupos de natureza ácida como: carboxila, lactona, hidroxila, carbonila, quinona, éter, anidrido carboxílico e lactol, além de grupos de natureza básica, como o cromeno e a pirona. Cada classe de grupo ácido apresenta valores de acidez bastante distintos, o que permite sua diferenciação por volumetria ácido-base. A força ácida dos grupos diminui na seguinte ordem: carboxílicos > lactônicos > fenólicos.^{72, 73}

Os grupos funcionais de CAs podem ser determinados por meio de métodos de análises úmidas ou secas. As técnicas úmidas envolvem titulações, como o método de Boehm ou titulações potenciométricas. Entre os métodos secos de análise destacam-se a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), as análises termogravimétricas (TGA) e a termodesorção à temperatura programada (TPD).^{74, 75}

1.3.3. Modificação da química de superfície de CAs

Os CAs são materiais com inúmeras aplicações possíveis para a indústria em geral, visto que, mediante o emprego de diferentes tratamentos, podem ter suas propriedades químicas modificadas com vistas a aplicações específicas.⁵²

Nas subseções 1.3.3.1. e 1.3.3.2. serão abordados aspectos sobre a modificação de grupos de superfície em CAs que serão relevantes para os estudos realizados no presente trabalho.

1.3.3.1. Funcionalização ácida de CAs com solução de HNO₃ (tratamento oxidativo)

A oxidação de carbonos ativados por meio de tratamentos com soluções de HNO₃ é bastante utilizada uma vez que as propriedades oxidantes podem ser controladas pela temperatura do procedimento e da concentração da solução de ácido utilizada.^{76, 77} Este tratamento possui efeitos diferentes na área superficial específica de cada tipo de carbono ativado, a depender da matéria prima com a qual foi sintetizado. Estudos mostram que tratamentos com HNO₃ tendem a elevar a área superficial de carbonos ativados preparados a partir de carvão vegetal e bagaço de cana-de-açúcar, por exemplo. Por outro lado, tende a diminuir a área de superfície de materiais de carbono preparados a partir de cascas de coco ou de carvões minerais.^{78, 79, 80}

A redução da área superficial específica (ASE) após a oxidação com HNO₃ está relacionada com o bloqueio da entrada de poros por grupos funcionais oxigenados inseridos e, principalmente, com a destruição das paredes dos poros pela ação do ácido.⁸¹

De um modo geral, a acidez no material tratado fica mais acentuada quanto maiores forem: a concentração da solução ácida utilizada, o tempo de contato do material com a solução ácida, e a temperatura de procedimento. Isso para temperaturas até 400 °C, quando é favorecida a formação de carboxilas e hidroxilas, acima disso haverá favorecimento da formação de grupos carbonilas nas formas de quinonas e hidroquinonas.⁸⁰

Além de inserir novos grupos ácidos, o HNO₃ pode reagir com agrupamentos básicos (como pirona e cromeno) já presentes na superfície do material de carbono, formando grupos ácidos por abertura dos heterociclos.⁸²

1.3.3.2. Tratamento térmico/redutor para remoção de grupos superficiais

O tratamento térmico de materiais derivados de biomassa a temperaturas relativamente elevadas provoca a remoção de grupos funcionais oxigenados, principalmente grupos ácidos, na forma de CO e CO₂. Entretanto, os materiais gerados possuem átomos de carbono com elétrons desemparelhados e valências incompletas, os quais possuem forte tendência a incorporar oxigênio quando em contato com o ar atmosférico, formando grupos novos grupos superficiais oxigenados, principalmente grupos ácidos. Este fenômeno acima pode ser evitado realizando-se o tratamento térmico a temperaturas da ordem de 800 °C em atmosfera redutora de H₂ (g), o qual estabiliza a maior parte dos átomos de carbono e, assim, é gerado um material que apresenta maior estabilidade quando exposto ao ar atmosférico. Este material apresenta, então, menor teor de grupos oxigenados, principalmente de grupos ácidos, apresentando, portanto, maior caráter básico.^{67,73}

1.3.3.3. Calcinação e métodos de impregnação de fases ativas no suporte

As principais operações envolvidas na preparação de catalisadores suportados são: preparação do suporte; impregnação (fase ativa no suporte), filtração e secagem; calcinação (decomposição dos compostos de partida) e redução (no caso de espécies metálicas). Na preparação dos catalisadores suportados, a operação mais importante é a impregnação das espécies ativas. Os sais precursores das espécies ativas são geralmente usados em fase aquosa e, na medida do possível, dever ser utilizados ânions que possam ser facilmente eliminados na lavagem (cloretos, sulfatos) ou que se decomponham a temperaturas baixas (nitratos, carbonatos). A deposição do precursor da fase ativa pode ser realizada por impregnação sem interação, a impregnação por umidade incipiente (pouco solvente), ou por interação com o suporte, impregnação via úmida (excesso de solvente).

A impregnação da fase via umidade incipiente é uma molhagem do suporte sem excesso de solução. Se m a massa do suporte a impregnar e V_p o volume de poros (cm^3/g), o volume de solução V a adicionar que contém o precursor da fase ativa será: $V = V_p.m$.

Na impregnação da fase ativa via úmida, várias são as possibilidades de interação: ligações de van-der-Waals, ligações covalentes e ligações iônicas.⁸³

A calcinação se realiza, geralmente, sob atmosfera de ar ou N_2 (g), a temperaturas elevadas. Durante a calcinação podem ocorrer várias transformações: i) reações químicas de decomposição dos precursores dos agentes ativos, com liberação de espécies voláteis, que conferem porosidade ao catalisador; ii) alteração da estrutura cristalina, com mudança de fase, passagem de estrutura cristalina a amorfa ou estabilização da estrutura cristalina; iii) modificação da textura por sinterização (aglomeração de partículas), com alteração da área superficial específica.^{84, 85}

2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

Conforme mencionado na Subseção 1.2.1, os catalisadores à base de Mo costumam ser preparados tendo como suporte a alumina. Entretanto, a alumina é facilmente hidrolisada pela água, o que leva facilmente à desativação do catalisador. Desta forma, seu emprego não é apropriado em catalisadores empregados no HDT de derivados de biomassa, pois o processo envolve intensa formação de água. Existem alguns trabalhos em que são utilizados materiais de carbono como suporte de Mo; entretanto, estes trabalhos não apresentam estudos sistemáticos acerca dos efeitos das condições de síntese sobre as propriedades e a performance dos catalisadores obtidos. De maneira geral, os trabalhos apresentam a utilização de determinado catalisador de Mo sulfetado, sendo investigadas as condições do HDT e sua influência sobre a composição e propriedades dos produtos gerados.

Dentro deste contexto, o objetivo central deste trabalho foi a síntese de catalisadores à base de Mo suportados em carbonos ativados (CAs) com performance otimizada para aplicação no HDT de precursores lipídicos visando à obtenção de biocombustíveis hidrocarbônicos tais como diesel verde e bioquerosene para aviação (rota HEFA).

Para atingir este objetivo principal, foram traçados os seguintes objetivos secundários:

- sintetizar suportes de CA a partir de casca de coco, um resíduo de biomassa abundante, de baixo custo e que apresenta ótimas características para a síntese de CAs;
- investigar os efeitos do emprego de Ni como agente promotor dos catalisadores de Mo sobre a atividade dos catalisadores obtidos;
- investigar os efeitos da metodologia de impregnação (impregnação por umidade incipiente ou a úmido; coimpregnação ou impregnações subseqüentes do Mo e do Ni) e da temperatura de calcinação sobre a atividade dos catalisadores obtidos;
- preparar carbonos ativados com diferentes teores de acidez/basicidade em suas superfícies e investigar a influência deste fator sobre a dispersão metálica;
- testar os catalisadores no HDT de um composto modelo (ácido láurico) e do óleo de coco (matéria-prima promissora para a produção de biocombustíveis para aviação).
- caracterizar os produtos dos testes de HDT;
- estabelecer correlações entre as condições de síntese dos catalisadores empregados, a propriedades e performance dos catalisadores obtidos, e as propriedades dos produtos de HDT obtidos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão descritos os materiais, reagentes, procedimentos experimentais para a síntese dos suportes de carbonos ativados (CAs) e dos catalisadores à base de sais de Ni e Mo, bem como as condições empregadas nos testes catalíticos de HDO, além das respectivas técnicas de caracterização utilizadas na determinação das propriedades físico-químicas de cada um destes materiais obtidos.

3.1. Materiais

Para a síntese dos carbonos ativados foi utilizada casca de coco seco (endocarpo – parte que reveste a cavidade do fruto) originário da região Centro-Oeste do Brasil, como material precursor. A casca foi moída em um moinho de facas e selecionada para emprego a granulometrias entre 40 e 80 mesh. Os reagentes envolvidos na síntese e tratamento dos catalisadores bifuncionais foram:

- Ácido fosfórico - H_3PO_4 85% (PA, Vetec)
- Nitrogênio - N_2 (99,99% de pureza, White Martins)
- Nitrato de níquel II hexahidratado - $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Vetec)
- Heptamolibdato de amônio tetra hidratado - $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Vetec)
- Dissulfeto de carbono - CS_2 (PA, Vetec)

Para as reações de hidrodessoxigenação (HDO), foram usados os seguintes reagentes:

- Ácido dodecanoico (composto modelo) - $C_{12}H_{24}O_2$ – (98% de pureza, Sigma-Aldrich)
- Óleo de coco virgem orgânico – Marca: Dr. Orgânico.
- Hidrogênio - H_2 - (99,99% de pureza, White Martins)
- Nitrogênio - N_2 - (99,99% de pureza, White Martins).

Na secagem dos produtos obtidos a partir das reações de HDO, em que houve formação de água, foi utilizado o sulfato de sódio anidro - Na_2SO_4 (PA, Vetec)

3.2. Síntese dos catalisadores

Inicialmente, um endocarpo seco de casca de coco (Cocos nucifera) foi triturado e peneirado. A fração na faixa de 40 - 80 mesh (0,177 - 0,420 mm) foi submetida à ativação química com H_3PO_4 (PA, Vetec) seguindo procedimento descrito em trabalhos anteriores, realizados por Prauchner e col.⁵²
⁸⁴ Logo, a casca de coco foi impregnada com uma solução aquosa contendo a quantidade necessária de H_3PO_4 (proporção de 2 mL de solução do ácido para cada grama de precursor) e carbonizada numa razão de $2\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, até $450\text{ }^\circ\text{C}$, e mantida nesta temperatura por 2h, sob atmosfera inerte (N_2), em um forno tubular. Durante a carbonização, a matriz de carbono dos poros se desenvolve

ao redor do produto químico, o que deixa a estrutura em um estado expandido. Em seguida, o material carbonizado foi lavado com água deionizada a 60 °C, para remover o H₃PO₄, deixando uma estrutura porosa. Após a lavagem, o material foi levado à estufa e seco durante 12h a 110 °C. Quanto maior a proporção de H₃PO₄ impregnado, maior a porosidade desenvolvida e maiores as dimensões dos poros. Assim, visando obter um CA rico em mesoporos, uma relação fósforo/casca relativamente alta foi utilizada no presente trabalho: 0,54 em massa (por este motivo, a amostra obtida foi denominada P54).

A fim de avaliar os efeitos da química da superfície do suporte, tanto nas deposições metálicas, quanto na atividade catalítica em geral, CA P54 foi dividido em frações, e cada uma foi submetida a um tratamento específico, sendo estes: (i) Oxidação com ácido nítrico; (ii) Tratamento térmico redutor com H_{2(g)} com patamar de 850 °C, por 2h, em razão de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹. Ressalta que uma terceira fração do CA P54 não foi submetida a tratamentos específicos oxidativo ou térmico redutor.

Durante a síntese dos catalisadores, Mo e Ni foram depositados a partir de soluções aquosas preparadas a partir de (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (99%; Vetec) e Ni(NO₃)₂.6H₂O (99%; Vetec), respectivamente. As soluções de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ e Ni(NO₃)₂ foram sempre preparadas de forma a conter proporções de Mo e Ni iguais 42% e 1,8% em massa em relação ao CA. Conforme será visto na Tabela 6, os procedimentos resultaram em porcentagens em massa de no máximo cerca de 20% e 1% para Mo e Ni, respectivamente, nos catalisadores obtidos na forma oxo.

Foram empregadas a impregnação por umidade incipiente e a impregnação a úmido. Na primeira, um volume de solução impregnante foi adicionado gota a gota sobre o suporte para que penetrasse nos poros por capilaridade. Este volume (determinado com teste preliminar em alíquotas dos suportes) correspondeu àquele além do qual a superfície externa do suporte começa a parecer úmida. Em seguida, o material foi seco durante 12h em estufa a 110 °C. Por sua vez, na impregnação a úmido, foi utilizado excesso de solução (13 mL por grama de CA) e o sistema foi fechado mantido sob agitação por 48h a 50 °C. Em seguida, permitiu-se a evaporação do excesso de água e voláteis abrindo-se o sistema. Por fim, o material foi seco por 12h em estufa a 110 °C.

Para preparar os catalisadores contendo ambos os metais, Mo e Ni, duas abordagens diferentes foram avaliadas: (i) os metais foram coimpregnados a partir de uma única solução; (ii) os metais foram sucessivamente impregnados a partir de soluções individuais. Além disso, os procedimentos de calcinação sempre foram realizados a 400 °C e/ou 500 °C para cada catalisador sintetizado.

Nos casos dos catalisadores cujas preparações envolveram uma única impregnação (aqueles contendo apenas Mo ou em que Mo e Ni foram coimpregnados), após impregnação e secagem, o material foi calcinado até 400 ou 500 °C (2h, 5 °Cmin⁻¹) sob atmosfera inerte (N₂, 100 mL/min). Para os casos que envolveram impregnações subsequentes de Mo e Ni, dois procedimentos distintos foram empregados: no primeiro, a calcinação foi realizada somente após ambas as impregnações terem sido realizadas, ou seja, foi realizada a impregnação do Mo e, após a secagem, foi realizada a nova impregnação com o Ni e só então o material foi calcinado; em um segundo procedimento, a calcinação foi realizada duas vezes, uma após a impregnação de cada metal, ou seja, foi realizada a impregnação

com o Mo, o material foi seco e calcinado e, então, realizado todo o processo novamente com a solução contendo o Ni.

Os materiais calcinados foram sulfetados *in situ* conforme descrito na Subseção 3.5.

É válido destacar que as condições empregadas na síntese do CA empregado como material de partida para a preparação dos suportes usados na síntese dos catalisadores (o CAP54) baseou-se em trabalho realizado por Prauchner e col.⁵² Neste trabalho, os autores obtiveram, tendo endocarpo seco de casca de coco como precursor, três séries de CAs preparados por meio das ativações física com CO₂ e química com H₃PO₄ ou ZnCl₂. Cada série, cobriu uma ampla gama de graus de ativação, o que foi conseguido: variando-se o tempo de ativação para a ativação física com CO₂; empregando-se diferentes proporções do agente químico para as ativações químicas. A partir dos resultados, decidiu-se que ativação química seria a mais interessante para obtenção dos suportes a serem empregados no presente trabalho, porque foi a metodologia que possibilitou obter, de maneira mais adequada, materiais com mesoporos bem desenvolvidos. Isto é interessante do ponto de vista do trabalho desenvolvido porque mesoporos: durante a etapa de impregnação do suporte para preparação dos catalisadores, aumentam a área superficial acessível às espécies contendo os metais que atuarão como catalisadores; no HDT, aumentam a difusão dos substratos através da rede de poros e o acesso dos substratos (moléculas de volume avantajado) aos sítios ativos do catalisador. Optou-se por utilizar o H₃PO₄ como agente químico porque este possibilitou o desenvolvimento de uma estrutura de poros um pouco mais ampla do que o ZnCl₂. Finalmente, a proporção de 54% de fósforo em relação ao precursor foi escolhida porque os resultados apresentados por Prauchner e col.⁵² mostram que ela permite desenvolver considerável mesoporosidade sem o comprometimento de outras características do material tais como o rendimento em carbono e a resistência mecânica do adsorvente.

3.3. Rótulos dos catalisadores

Os catalisadores foram sistematicamente marcados de acordo com o procedimento empregado para sua preparação como segue.

- a) Precedendo o rótulo do catalisador, os prefixos “oxo” ou “sulf” foram usados para indicar as formas não sulfetada e sulfetada dos catalisadores, respectivamente (“oxo” é usado porque os óxidos são a forma predominante dos metais após a calcinação).
- b) Os metais depositados foram indicados na sequência. Se Mo e Ni estivessem coimpregnados, seus símbolos elementares seriam listados juntos (MoNi). Se os metais foram depositados de forma sucessiva e a calcinação foi realizada somente após ambas as impregnações metálicas terem sido realizadas, os símbolos elementares dos metais foram listados separados por vírgula; por sua vez, se a calcinação fosse realizada duas vezes, uma após a impregnação de cada metal, os símbolos eram separados por ponto e vírgula.
- c) Na sequência, o suporte empregado (P54) é indicado após uma barra.

d) Em seguida, separados por hífen, “w” ou “i” indicam se foi utilizada impregnação via úmida ou via incipiente, respectivamente.

e) Por fim, separados por vírgula, indica-se a temperatura de calcinação.

Assim, apenas como exemplo, oxo-Ni,Mo/P54-w,400 refere-se ao catalisador não sulfetado que foi preparado com deposição sequencial de Ni e Mo sobre o suporte P54 por meio de impregnação úmida, sendo realizada uma única calcinação a 400°C após ambas as impregnações de metal terem sido conduzidas.

A seguir, é apresentada na Tabela 3, a descrição da rotulagem de catalisadores na forma oxo (não sulfetados).

Tabela 3. Rotulagem de catalisadores na forma oxo (não sulfetados).

Entrada	Catalisador	Método de preparo do catalisador
1	oxo-Mo/P54-i,400	Impregnação por umidade incipiente, calcinação a 400°C
2	oxo-Mo/P54-i,500	Impregnação por umidade incipiente, calcinação a 500°C
3	oxo-MoNi/P54-i,400	Coimpregnação por umidade incipiente, calcinação a 400°C após a deposição metálica conjunta
4	oxo-MoNi/P54-i,500	Coimpregnação por umidade incipiente, calcinação a 500°C após a deposição metálica conjunta
5	oxo-Mo,Ni/P54-i,400	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas
6	oxo-Mo,Ni/P54-i,500	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinação a 500°C após ambas as deposições metálicas
7	oxo-Mo;Ni/P54-i,400	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinações a 400°C após cada deposição metálica
8	oxo-Mo;Ni/P54-i,500	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinações a 500°C após cada deposição metálica
9	oxo-MoNi/P54-w,400	Coimpregnação úmida, calcinação a 400°C após a deposição metálica conjunta
10	oxo-MoNi/P54-w,500	Coimpregnação úmida, calcinação a 500°C após a deposição metálica conjunta
11	oxo-Mo,Ni/P54-w,400	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas
12	oxo-Mo,Ni/P54-w,500	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 500°C após ambas as deposições metálicas
13	oxo-Mo,Ni/P54Ox-w,400	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas. Tratamento oxidativo.
14	oxo-Mo,Ni/P54Red-w,400	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas. Tratamento térmico redutor.

3.4. Caracterização dos catalisadores

3.4.1. Difração de raios X (DRX)

Difratogramas de raios X (DRX) do P54 e dos catalisadores sintetizados foram obtidos usando uma radiação incidente Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ nm) filtrada por Ni. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB), por meio do emprego de um instrumento Rigaku modelo Miniflex 300. A difração de raios X é um método adequado para determinar parâmetros de rede, identificar fases e quantificar o grau de organização ou cristalinidade.

3.4.2. Análises de XPS

A técnica de XPS (do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*), ou Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X fundamenta-se em irradiar a amostra com raio X, e analisar a emissão de elétrons pela energia liberada. Os átomos superficiais das amostras são excitados como fontes de raios X, utilizando-se as linhas principais do Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6 eV) com larguras de linhas respectivamente 0,7 eV e 0,8 eV. Essas linhas são as mais frequentemente utilizadas pois são suficientes para excitar pelo menos um fotoelétron da grande maioria dos elementos químicos.

As análises de XPS no presente trabalho foram realizadas com um espectrômetro (modelo Physical Electronics 5700), utilizando uma fonte de Mg-K α (1253,6 eV) (modelo 04-548 Dual Anode X-rays Source), localizado na Universidade de Málaga – Espanha. A fonte de raios X foi operada com uma potência de 300 W (10 keV e 30 mA). A pressão dentro da câmara de vácuo era de 5×10^{-8} torr. Foi empregado um analisador hemisférico (10-360 Precision Energy Analyzer) com um detector multicanal. As amostras foram analisadas em um ângulo de 45° em relação ao plano da superfície. A fonte de raios X foi localizada na posição 54° em relação ao eixo do analisador. As energias de ligação (BE) foram referidas à linha C1s do carbono adventício em 284,8 eV e determinadas com a resolução de $\pm 0,1$ eV. Esses espectros foram ajustados assumindo distribuição gaussiana-lorentziana para cada pico, com um fundo linear para determinar a energia de ligação dos vários níveis de núcleo do elemento.

3.4.3. Análise das propriedades texturais por adsorção e dessorção de N₂

A morfologia dos poros foi avaliada a partir das isotermas de excesso de adsorção/dessorção de N₂ (-196 °C) registradas até 1 bar em um sistema volumétrico automático Quantachrome NovaWin 2200e. A ASE e o volume de microporos (V_{mic}) foram determinados a partir das isotermas de adsorção aplicando as equações BET (*Brunauer, Emmett e Teller*) e DR (Dubinin–Radushkevich), respectivamente. O volume de N₂ líquido adsorvido a p/p_0 0,98 foi denominado $V_{0,98}$ e foi considerado a soma de V_{mic} e o volume de mesoporos (V_{mes}). Portanto, V_{mes} foi calculado como a diferença entre V_{mic} de $V_{0,98}$. As análises foram realizadas no LMC do Instituto de Química da UnB.

3.4.4. Verificação de composição por análise elementar (CHN)

O CA P54 teve seu teor de C, H e N determinado por análises elementares realizadas em equipamento Perkin Elmer EA 2400. As análises foram realizadas em triplicata na Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) da UnB. Os valores considerados foram da média das três análises.

O teor de oxigênio foi determinado por diferença, descontando-se os teores de C, H e N determinados por análise elementar, além do teor de cinzas. Embora se trate de procedimento amplamente empregado^{86, 87, 88}, é válido destacar que ele implica em alguns erros. Em primeiro lugar, porque pressupõem que todos os metais estejam presentes na amostra no mesmo estado de oxidação que nas cinzas, o que não é verdade. Em segundo lugar, porque assume que não existam outros

elementos não metálicos presentes na amostra além de C, H e N. Entretanto, visto o reduzido teor de cinzas dos CAs preparados e a inexistência de consideráveis teores de outros elementos não metálicos, conforme pôde ser constatado a partir das análises de XPS, pode-se destacar que o teor de oxigênio determinado pelo procedimento em questão encontra razoável exatidão e cumpre bem o papel de servir como um indicador do grau de oxigenação do material. Por fim, faz-se necessária destacar que o teor de oxigênio determinado desta forma é, na verdade, o teor de oxigênio orgânico, visto que o oxigênio presente na forma de óxidos metálicos acaba sendo descontado por meio da subtração do teor de cinzas.

3.4.5. Determinação do teor de cinzas e do teor de umidade

O teor de cinzas (1,2%) foi determinado em base seca pelo aquecimento do material a 600 °C por 6h em forno tipo mufla, aberto ao ar atmosférico. Terminada a incineração, a amostra foi resfriada em um dessecador por 20 minutos para posterior pesagem. Ressalta-se que as análises foram realizadas em duplicata. O teor de cinzas foi obtido por meio da Equação 1:

Equação 1: Teor de cinzas (%) = $m_2/m_1 \times 100$, onde:

m_1 – massa do cadinho + massa da amostra de P54 (g)

m_2 – massa do cadinho + massa das cinzas (g)

O teor de umidade verificado por diferença de massa por meio de pesagem, antes e após secagem, por 24 horas, na estufa.

3.4.6. Determinação dos grupos ácidos por termodessorção à temperatura programada (TPD)

As análises TPD-MS foram realizadas em um sistema automatizado para caracterização de materiais (Altamira Instruments, EUA) modelo AMI-90R, acoplado a um espectrômetro de massas Dymaxion com faixa de 1-100 AMU, localizado na CAIQ da UnB. A amostra (CAP54, 100,0 mg) foi colocada em um tubo em U de quartzo sob um fluxo de Ar de 10 cm³min⁻¹ à pressão atmosférica. O sistema foi inicialmente aquecido até 110 °C (10 °Cmin⁻¹) e mantido nesta temperatura por 30 minutos (etapa de pré-tratamento). Em seguida, a temperatura foi elevada até 950 °C (10 °Cmin⁻¹). Os gases evoluídos foram continuamente detectados com um espectrômetro de massa quadrupolo Dymaxion com uma faixa de 1-100 AMU.

A técnica de TPD permite a identificação de grupos funcionais presentes na superfície dos materiais de carbono à medida que se decompõem com o aquecimento, liberando pequenas moléculas tais como CO, CO₂, H₂O, NH₃, HCl, CH₄, H₂, etc. ^{89, 90, 91}

Conforme bem estabelecido na literatura, grupos ácidos mais fortes se decompõem em temperaturas mais baixas, grupos ácidos mais fracos, em temperaturas intermediárias, e grupos básicos apenas em temperaturas mais elevadas. As atribuições realizadas, no presente trabalho, para

os picos de CO₂ e CO nas análises de TPD foram realizadas de acordo com o proposto pelos autores nas referências^{92, 93}

3.4.7. Determinação da acidez pelo método de Boehm

Os conteúdos de grupos ácidos e básicos do CA P54 foram determinados através de um procedimento adaptado da metodologia de titulação de Boehm.⁹⁴ Para determinar os grupos ácidos, ≈0,5 g de CA foram adicionados a erlenmeyers contendo 50 mL de soluções básicas de NaOH, NaHCO₃ ou Na₂CO₃ ≈ 0,1 mol/L. Após agitação por 24h à temperatura ambiente (cerca de 25 °C), o sólido foi filtrado e 3 alíquotas de 10 mL do filtrado (para determinação em triplicata) foram tituladas com solução padrão de HCl ≈ 0,1 mol/L. Durante a titulação com as soluções remanescentes de NaHCO₃ e Na₂CO₃, o sistema foi continuamente aquecido suavemente para garantir uma decomposição quantitativa de H₂CO₃ em H₂O (l) e CO₂ (g).

Testes em branco foram realizados seguindo o mesmo procedimento, porém sem o contato com o carvão ativado. Portanto, a diferença entre as quantidades de HCl gastas na titulação da solução básica em branco e a solução básica remanescente após a embebição com CA, correspondeu à quantidade de grupos ácidos na superfície do CA que foram neutralizados pela solução de embebição.

Para interpretar os dados, assumiu-se que a solução de NaOH neutraliza todos os grupos ácidos na superfície do CA; a solução de Na₂CO₃ neutraliza grupos ácidos fortes e médios; a solução de NaHCO₃ neutraliza apenas ácidos fortes. Portanto, (i) a quantidade de HCl consumida no teste com NaHCO₃ correspondeu ao teor de ácidos fortes. Além disso, a diferença entre a quantidade de HCl consumida nos testes com: (ii) Na₂CO₃ e NaHCO₃ correspondeu ao teor de grupos ácidos de força média; (iii) NaOH e Na₂CO₃ corresponderam ao teor de ácidos fracos.

Costuma-se supor, na literatura, que ácidos fortes, médios e fracos correspondem a ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis, respectivamente.^{89, 91, 95} No entanto, como enfatizado por Schönherr *et al.*⁹⁶, os valores de pKa de grupos ácidos dependem fortemente de seu ambiente químico, de modo que uma alocação estrita de grupos funcionais ácidos para a reação com bases específicas pode levar a alguns mal-entendidos. Portanto, no presente trabalho, optamos por relatar os resultados da titulação em termos mais gerais de grupos ácidos fortes, médios e fracos, sem fazer atribuições a grupos específicos.

Outro aspecto que merece destaque é que os anidridos costumam ser negligenciados pelos autores que empregam a titulação para caracterizar a superfície dos CAs. No entanto, Schönherr *et al.*⁹⁶ relataram que, em solução aquosa básica, os anidridos são hidrolisados para formar dois ácidos carboxílicos, que são neutralizados por NaOH, NaHCO₃ ou Na₂CO₃. Consequentemente, Okhlopkova *et al.*⁹⁰ afirmou que os anidridos devem ser considerados como grupos ácidos fortes. Portanto, inferimos que o valor relatado para ácidos fortes na Tabela 6 englobam dois ácidos carboxílicos que resultam de cada grupo anidrido.

O conteúdo total de grupos básicos foi determinado através de um procedimento semelhante ao descrito acima para grupos ácidos, com algumas modificações óbvias: o CA foi colocado em contato com uma solução ácida (HCl); após a filtração, as alíquotas foram tituladas com uma solução básica padronizada (NaOH). Assumiu-se que o HCl neutraliza todos os grupos básicos da superfície do CA. Portanto, a diferença entre a quantidade de NaOH gasta na titulação da solução ácida em branco e a solução ácida remanescente após a imersão com o CA correspondeu à quantidade total de grupos básicos na superfície do CA. Sendo válido destacar, neste ponto, que os grupos básicos na superfície de carbonos ativados consistem não apenas em grupos oxigenados, mas também aos elétrons π deslocalizados dos anéis aromáticos. Portanto, os resultados das titulações estão em consonância com as análises de TPD.

3.4.8. Análises de ICP-OES para determinação do teor metálico de Ni e Mo

A técnica de análise multielementar, espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES; sigla da denominação em inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*), tem por principal característica o uso de plasma indutivo de argônio como fonte de ionização ($\approx 10000\text{ }^{\circ}\text{C}$)⁹⁷ o que confere uma ionização mais eficiente em relação à ionização por chama ou eletrotérmica. O princípio da técnica envolve a medida da radiação emitida quando átomos e íons excitados por radiação de um plasma retornam ao estado fundamental. Este potencial deriva do fato de que as radiações usadas para obter informação qualitativa e quantitativa são emitidas do plasma ao mesmo tempo.

Para as análises de ICP realizadas no presente trabalho, as concentrações de metais foram determinadas nas amostras dos catalisadores após o procedimento de digestão total. Aproximadamente 50 mg de material liofilizado foram digeridos em um reator Savillex PFA em 2 etapas de 24h a 130 °C e evaporados até a secura entre cada etapa: (1) HF (40%, v/v); e (2) HNO₃ (65%, v/v). Em seguida, a solução foi seca, o restante do material foi redissolvido em 12 mL de HNO₃ (0,2 M) e a solução foi centrifugada para remover possíveis resíduos.

Todos os procedimentos, incluindo as etapas de digestão e evaporação, foram realizados em uma sala limpa classe 1000. A digestão foi realizada usando ácidos ultrapuros destilados (Merck) em temperaturas de sub-ebulição em alambiques de Teflon. A diluição foi realizada com água de alta pureza (18,2 M Ω) produzida por um Milli-Q (Nanop System). As soluções e amostras foram armazenadas em garrafas plásticas de Teflon (FPA) ou LDPE que foram limpas com HCl (6 M), HNO₃ (2 M) e água Milli-Q, cada uma das quais foi deixada em repouso nas garrafas por 2 dias a 60 °C.

As concentrações de metais em todas as soluções derivadas da digestão total foram determinadas usando ICP-OES (5100, Agilent, EUA) (Q-Thermo Scientific), localizado no Instituto de Geociências da UnB. A qualidade dos procedimentos analíticos foi verificada usando materiais de referência certificados para metais: NIST (San Joaquin Soil SRM 2709a e Estuarine sediment 1646a) e USGS (basalt Hawaiian BHVO-2) para digestão de concentração total. As diferenças relativas entre as concentrações de metal medidas e os dados certificados foram <10% usando o mesmo instrumento

que reflete a digestão completa dos materiais de referência e demonstra a precisão dos dados de concentração obtidos. Além disso, as concentrações de metais em todas as amostras foram pelo menos três vezes acima do limite de detecção (LD) mencionado. O LD para todos os elementos foi calculado com base na abordagem sinal-ruído de pelo menos cinco determinações em branco, resultando em $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$ para as análises ICP-OES.

3.4.9. Análise da distribuição do tamanho de partícula por EDX/TEM

A distribuição de tamanho de partícula foi obtida usando Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) em um instrumento TALOS F200x operando também no modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*), com um detector HAADF, em 200 kV e 200 nA. A microanálise foi realizada com um sistema EDX Super-X equipado com 4 detectores de raios X e um feixe de X-FEG. A distribuição de tamanho de partícula foi estimada usando o software ImageJ amostrando pelo menos 700 partículas para cada material. As análises por EDX/TEM foram realizadas na Universidade de Málaga – Espanha.

3.5. Testes de HDO

Os testes de HDO foram realizados em um reator cilíndrico de aço inoxidável com volume interno de $\approx 100 \text{ cm}^3$, conforme o esquema da Figura 9. Antes dos testes, os catalisadores na forma oxo (0,5 g) foram sulfetados *in situ* com 0,5 mL de CS_2 (PA, Vetec) a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (1h) sob atmosfera de H_2 (30 bar). Após a sulfetação, o sistema foi resfriado e purgado com N_2 . Em seguida, 10 mL de matéria-prima foram carregados, o reator foi pressurizado com H_2 a 30 bar e aquecido até $340 \text{ }^\circ\text{C}$. Vale ressaltar que o aquecimento da temperatura ambiente até $340 \text{ }^\circ\text{C}$ demorou cerca de 45 min. No momento em que a temperatura atingiu $340 \text{ }^\circ\text{C}$, a reação foi considerada iniciada. Durante a rampa de aquecimento, a pressão aumentou de 30 bar para 90 bar devido ao efeito térmico. Então, ao longo do tempo de reação, 3h para o composto modelo (ácido dodecanoico), e 5h para o óleo de coco, o sistema permaneceu em observação. Depois de atingido o tempo de reação alvo, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente, o que levou cerca de 1h. O catalisador foi removido do produto líquido da reação por centrifugação, com o uso de sulfato de sódio anidro como secante.

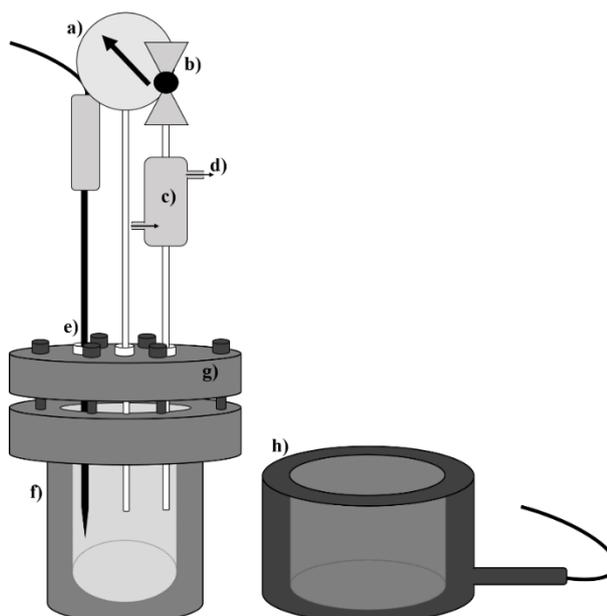


Figura 9. Imagens do reator, onde a) manômetro, b) válvula de entrada e saída de gás, c) sistema de resfriamento, d) sistema de circulação de água, e) entrada do termopar, f) corpo do reator, g) tampa e h) resistência.¹

As matérias-primas empregadas foram óleo de coco extra virgem (98%), adquirido da empresa Dr. Orgânico (Brasil) e utilizado sem purificação adicional, além do ácido láurico (99,0%, Sigma Aldrich) como composto modelo. A composição de ácidos graxos do óleo de coco foi determinada procedendo-se à sua transesterificação/esterificação com metanol e analisando o produto obtido por CG (cromatografia gasosa) conforme detalhado na próxima Subseção. Conforme esperado com base na literatura (Tabela 1), o componente majoritário foi o ácido láurico (C12), seguido do ácido mirístico (C14), de acordo com a composição percentual de ácidos graxos apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição percentual de ácidos graxos do óleo de coco empregado.

ÁCIDOS GRAXOS	Estrutura*	Teor (%)
Ácido Caprílico	C8:0	2,6 - 7,3
Ácido Cáprico	C10:0	1,2 - 7,6
Ácido Láurico	C12:0	40,0 - 55,0
Ácido Mirístico	C14:0	11,0 - 27,0
Ácido Palmítico	C16:0	5,2 - 11,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	-
Ácido Esteárico	C18:0	1,8 - 7,4
Ácido Oleico	C18:1	9,0 - 20,0
Ácido Linoleico	C18:2	1,4 - 6,6
Ácido Linolênico	C18:3	-

*X:Y, onde X=cadeia carbônica do ácido e Y=número de insaturações.

3.6. Caracterização de misturas líquidas dos testes de HDO

As misturas líquidas foram analisadas qualitativamente por GC/MS (espectrometria de massa) usando um cromatógrafo GC-17a conectado a um espectrômetro QP5050A (ambos da Shimadzu). Para as análises quantitativas, foram realizadas análises GC/FID (detector de íons de chama) em um equipamento GC-2010 (Shimadzu). Uma coluna de polidimetilsiloxano Rtx-5MS (30 m, 25 mm) foi usada nas análises GC-MS e GC-FID.

O espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi adquirido em um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21 usando um acessório ATR (ATR; da denominação em inglês, *Attenuated Total Reflectance*) de diamante e um detector DLATGS.

Finalmente, o índice de acidez (IA) foi determinado de acordo com o método AOCS Cd-3d-63-O.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos suportes

4.1.1. Caracterização estrutural do CA não modificado

O difratograma do CA não modificado (P54), mostrado na Figura 10, apresentou somente dois sinais muito largos em $2\theta = 25^\circ$ e 43° , os quais correspondem ao ordenamento perpendicular aos planos hexagonais de carbono – plano (002). O aspecto largo dos sinais evidencia um ordenamento bastante baixo, típico de carbonos amorfos.

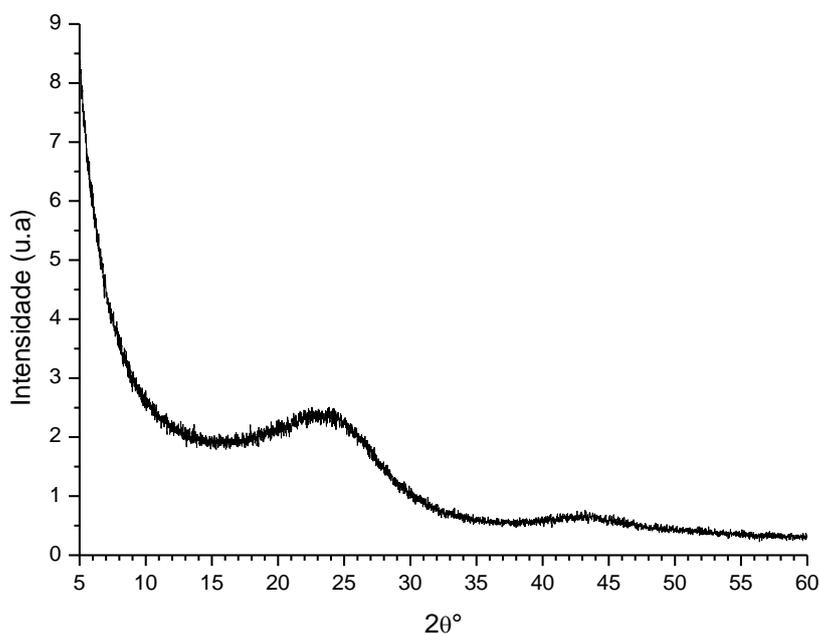


Figura 10. Difratograma de raios X do CA P54

4.1.1.1. Caracterização da morfologia de poros do CA não modificado

A Figura 11 apresenta a isoterma de adsorção de N_2 (77,3 K) para o CA P54. Nela, observa-se que a quantidade adsorvida de N_2 é elevada mesmo a pressões relativas de equilíbrio bastante baixas, o que denota a existência de microporos estreitos (ultramicroporos). Além disso, a quantidade adsorvida segue aumentando até próximo da pressão de saturação ($p/p_0 = 1$), o que denota a presença de poros mais largos (supermicroporos e mesoporos). Até pressões relativas da ordem de 0,05, os microporos são preenchidos devido ao efeito da sobreposição dos potenciais de adsorção das paredes adjacentes, que se encontram bastante próximas. Já a adsorção nos mesoporos aumenta primeiramente devido à formação de múltiplas camadas adsorvidas e, posteriormente, em pressões mais elevadas, os mesoporos são preenchidos por capilaridade.⁵⁹ Portanto, a isoterma do CA P54 pode

ser considerada um híbrido entre as isotermas dos tipos Ib e IV de acordo com a classificação da IUPAC⁹⁸, típicas de adsorventes micro e mesoporosos, respectivamente.

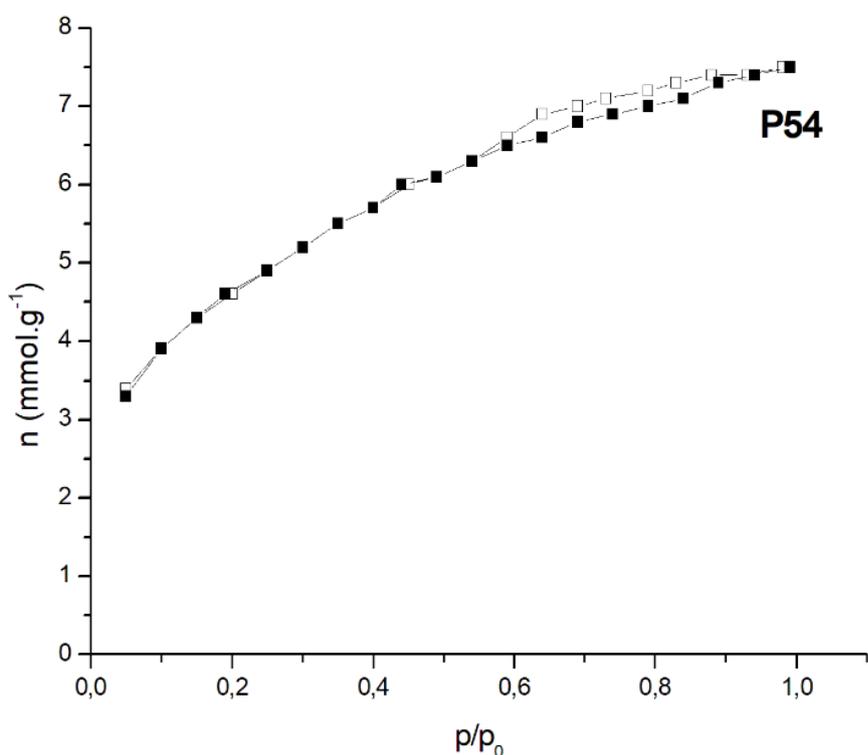


Figura 11. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ (77,3 K) do CA P54. Símbolos fechados correspondem à adsorção; abertos, à dessorção.

A presença de pronunciada mesoporosidade é confirmada pela ocorrência de um loop de histerese (em pressões relativas mais elevadas, acima de $p/p_0 = 0,6$, a curva de dessorção apresenta uma quantidade adsorvida mais elevada do que a curva de adsorção). O loop de histerese observado apresenta aspectos intermediários entre as do tipo H3 e do tipo H4 na classificação da IUPAC, as quais são características de carbonos ativados micro e mesoporosos, respectivamente, com poros do tipo “fenda”.

Os dados da Tabela 5 confirmam as discussões acima apresentadas, mostrando que o CA P54 apresenta volumes de micro e mesoporos iguais a 0,72 e 0,44 cm³/g, respectivamente. Como resultado da elevada porosidade (principalmente da microporosidade, a qual contribui de maneira mais efetiva para a ASE), o material apresenta elevada ASE, 1649 m²/g, determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller).

Tabela 5. Caracterização da morfologia de poros dos CAs sintetizados.

Catalisador	ASE (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	V _{0,98} (cm ³ /g)
P54	1649	0,72	0,44	1,16
P54Ox	1129	0,51	0,17	0,68
P54Red	1367	0,60	0,32	0,92

4.1.1.2. Caracterização da composição química do CA não modificado

O CA P54 apresentou baixo teor de cinzas, de 1,2% (m/m) (Tabela 6). Os resultados de análise elementar, por sua vez, mostram que o material possui relativamente elevadas razões atômicas H/C e O/C (0,60 e 0,31, respectivamente), o que revela uma baixa aromaticidade com pronunciada presença de grupos funcionais oxigenados. Estas características derivam da estrutura lignocelulósica do precursor, sendo que a baixa temperatura atingida durante o processo de ativação química (450 °C; Subseção 3.2) fez com que o processo de carbonização do material se encontre em estágio não muito avançado.

Tabela 6. Dados correspondentes ao teor de cinzas, análise elementar e titulação dos CAs preparados.

Amostra	Teor de cinzas (%)	Análise Elementar (%)				Dados de titulação (mmol/g)				
		C	H	N	*O	Acidez			Total	Total
						Forte	Médio	Fraco		
P54	1,2	67,4	3,4	0,6	27,4	0,55	0,07	1,21	1,83	0,00
P54Ox	1,1	58,1	3,0	1,3	36,5	1,26	0,42	1,19	2,87	0,05
P54Red	1,3	77,7	1,5	0,4	19,1	0,29	0,18	0,68	1,15	0,23

*Oxigênio orgânico (ver discussão pertinente na Subseção 3.4.4).

O espectro de XPS (Figura 12) do CA P54 indica a presença de carbono, oxigênio, silício e fósforo nas proporções de 76,0, 20,8, 1,7 e 1,6 % (m/m), respectivamente. Fósforo foi incorporado durante o processo de ativação com H_3PO_4 , enquanto os demais elementos são remanescentes do precursor de biomassa.

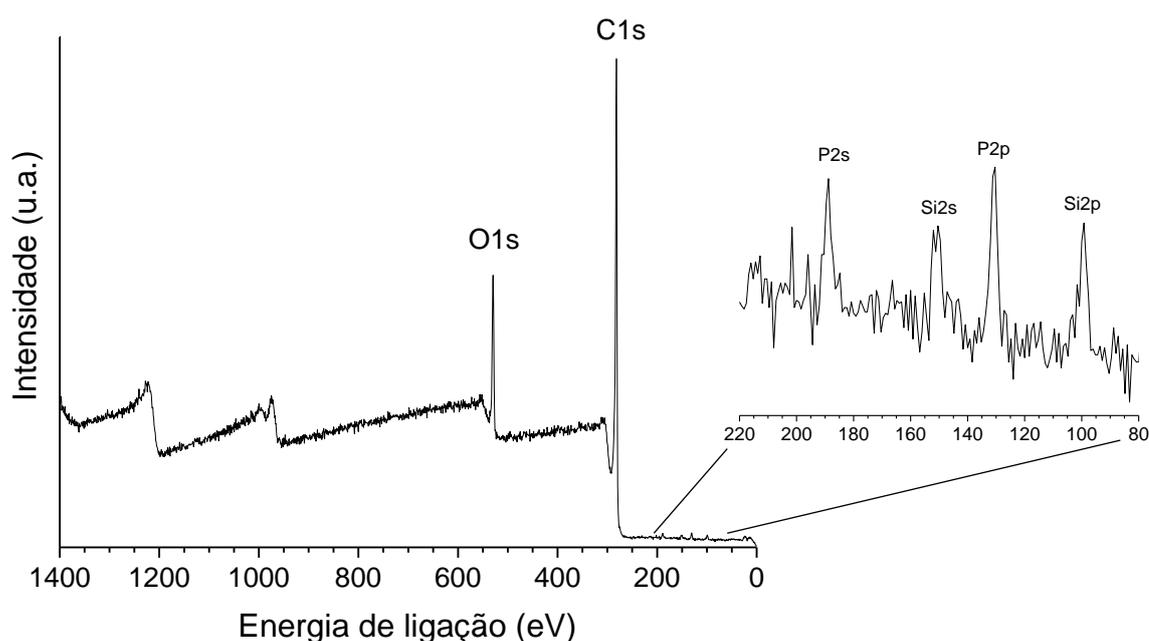


Figura 12. Espectro de XPS do CA P54

O espectro de XPS de alta resolução de C1s (Figura 13a) foi deconvolucionado em três componentes principais: pico principal devido aos carbonos não funcionalizados (284,8 eV; 81,1%); C=O (285,8 eV, 11,6%); C-O (286.9 eV, 7,3%). O espectro O1s, por sua vez, foi deconvolucionado em dois principais componentes: um pico em 531,9 eV (30,0%) devido a C=O; outro, em 533.3 eV devido a C-O (70.0%) (Figura 13b).

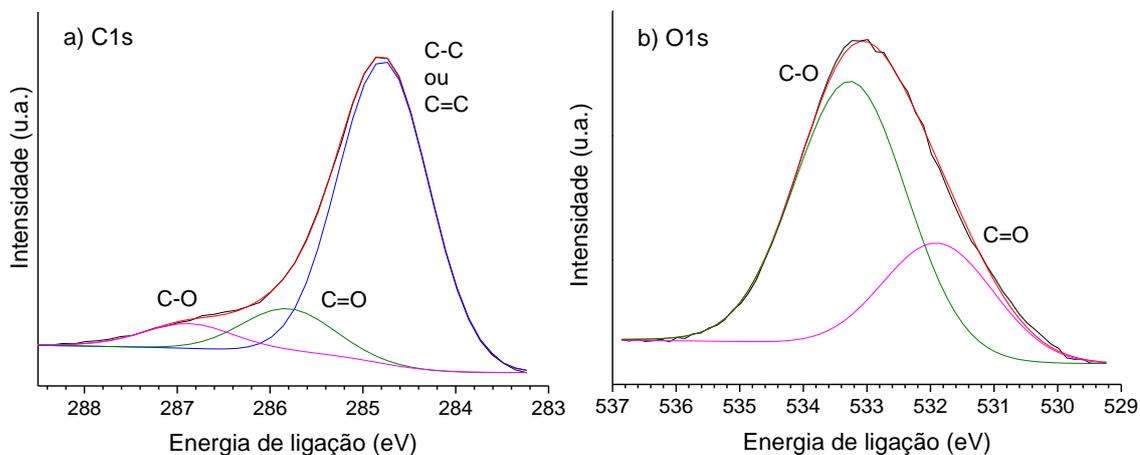


Figura 13. Espectro de XPS de alta resolução para (a) C1s e (b) O1s no CA P54.

Em concordância com o elevado teor de oxigênio constatado por análise elementar e XPS, a análise de TPD do CA P54 apresentou intensas emissões de CO₂ e CO (Figura 14). A deconvolução do perfil de emissão de CO₂ (Figura 14a) resultou em pelo menos três picos centrados em torno de 250, 350 e 540 °C, os quais podem ser atribuídos a ácidos carboxílicos mais fortes, ácidos carboxílicos mais fracos e anidridos, respectivamente (AC', AC'' e An).

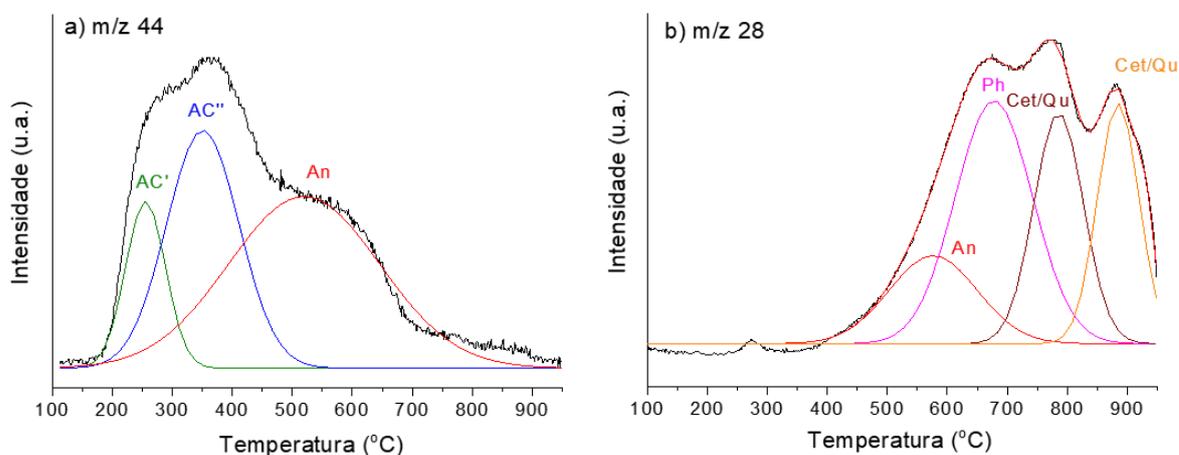


Figura 14. Curvas TPD para (a) m/z 44 (CO₂) e (b) m/z 28 (CO) para o CA P54.

No que se refere às emissões de CO (Figura 14b), a deconvolução da curva permitiu identificar quatro picos. O primeiro, em torno de 560 °C, pode ser atribuído à decomposição de anidridos, a qual libera CO₂ e CO simultaneamente: o pico em 650 °C é atribuído a grupos fenólicos (Ph); os outros dois, em torno de 770 e 870 °C, são atribuídos a grupamentos neutros ou levemente básicos tais como cetonas e quinonas (Cet, Qu).

As titulações de Boehm (Tabela 6) mostraram a presença, no CA P54, de elevado teor de grupos ácidos fortes e fracos: 0,55 e 1,21 mmol/g, respectivamente. Conforme detalhado na Subseção 3.4.7., os ácidos mais fortes correspondem principalmente a ácidos carboxílicos e anidridos, enquanto os ácidos fracos correspondem principalmente a fenóis. Por fim, é válido mencionar que não foi possível detectar, por titulação, a presença de grupos básicos, o que mostra que os grupos funcionais que liberaram CO a temperaturas mais elevadas durante as análises de TPD são neutros ou apresentam basicidade demasiadamente baixa para serem detectados pela metodologia empregada. Portanto, os resultados das titulações estão em consonância com as análises de TPD (ver Subseção 3.4.7).

4.1.2. Caracterização do CA tratado com HNO₃

Conforme esperado, o tratamento com HNO₃ ocasionou uma oxidação da superfície do CA, aumentando o teor de oxigênio de 27,4% para 36,5% (Tabela 6). As análises de TPD (Figura 15) mostram que o oxigênio foi incorporado principalmente na forma de ácidos carboxílicos, conforme evidenciado pelo aumento da liberação de CO₂ entre 250 e 350 °C. Além disso, houve também aumentos nos teores de anidridos e lactonas. O teor mais elevado de anidridos é evidenciado pelo aumento da liberação de CO₂ e CO em torno de 540 °C (anidridos liberam CO₂ e CO simultaneamente). Já as lactonas estenderam a liberação de CO₂ até temperaturas mais elevadas (~770 °C). Por sua vez, a liberação de CO devido a grupos fenólicos a ~670 °C pouco mudou e a liberação de CO devido a grupos neutros ou fracamente ácidos entre aproximadamente 770 e 870 °C diminuiu pronunciadamente.

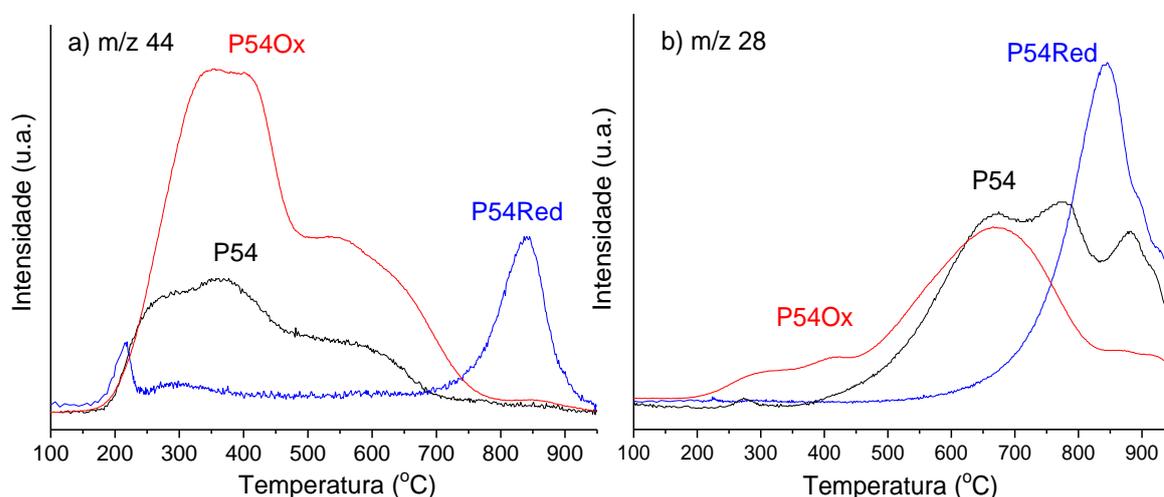


Figura 15. Curvas TPD para (a) m/z 44 (CO₂) e (b) m/z 28 (CO) dos CAs preparados.

Em consonância com as análises de TPD, os dados de titulação (Tabela 6) revelam que o tratamento com HNO₃ aumentou pronunciadamente o teor de ácidos fortes (de 0,55 para 1,26 mmol/g) e médios (de 0,07 para 0,42 mmol/g), os quais são atribuídos principalmente a ácidos

carboxílicos/anidridos e lactonas, respectivamente (ver Subseção 3.4.7.). Por sua vez, o teor de ácidos fracos, os quais correspondem principalmente a fenóis, pouco mudou (de 1,21 para 1,19 mmol/g).

Os resultados acima estão de acordo com as considerações feitas por diversos autores de que a oxidação com HNO_3 dá origem, principalmente, a ácidos carboxílicos^{91, 99, 100}, os quais podem condensar entre si para formar anidrido ou com um fenol para formar lactona¹⁰¹. Além disso, os resultados sugerem que pelo menos parte dos grupos carboxílicos é gerado a partir da oxidação de grupos oxigenados neutros ou levemente básicos, o que explicaria a diminuição do teor destes detectado por TPD.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 16) e os dados de morfologia de poros delas derivados (Tabela 5) mostram que a oxidação com HNO_3 reduziu a porosidade e a área superficial específica do CA disponível. Este é um comportamento usualmente observado e atribuído: (i) à formação de grupos oxigenados que podem bloquear a entrada de alguns poros; (ii) ao colapso das paredes de poros por oxidação.^{102, 103, 104, 105}

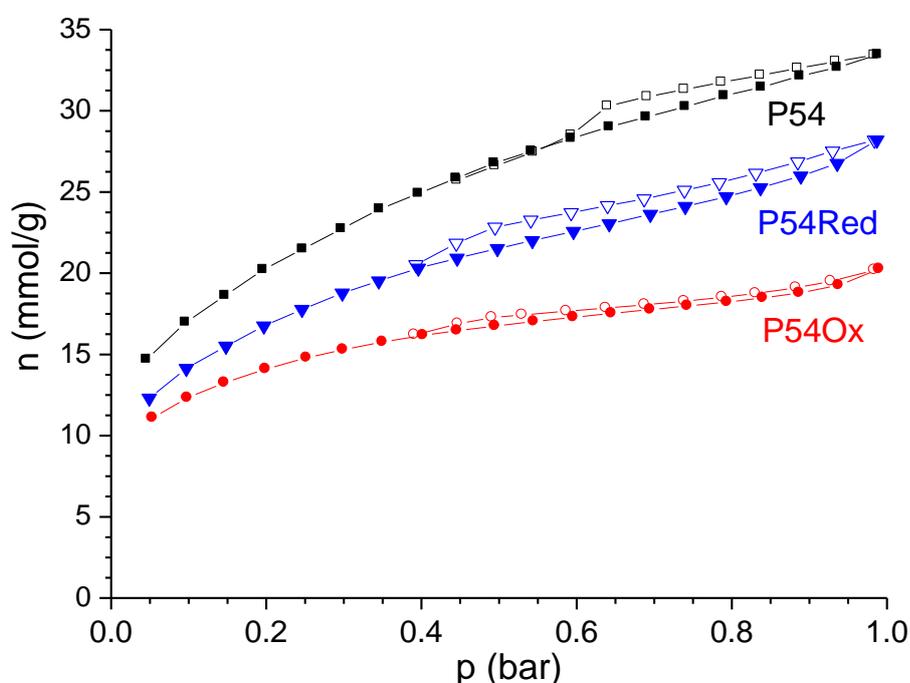


Figura 16. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos CAs P54, P54Red e P54Ox. Símbolos fechados correspondem à adsorção; abertos, à dessorção.

4.1.3. Caracterização do CA tratado termicamente em atmosfera de H_2

As análises de TPD (Figura 15) mostram que, conforme esperado, quase todos os grupos ácidos oxigenados que se decompõem na faixa de baixa para média temperatura foram removidos pelo tratamento térmico em atmosfera de H_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$. De acordo com as medidas de análise elementar (Tabela 6), esta remoção resultou em uma redução do teor de oxigênio de 27,4% para 19,1%. Por outro lado, picos intensos de CO_2 e CO apareceram em torno de $850\text{ }^\circ\text{C}$, os quais não são usuais nas curvas

TPD de CAs. Estes resultados sugerem que o tratamento em questão gerou espécies de estruturas mais estáveis do tipo anidrido, as quais se decompõe apenas em temperaturas mais elevadas liberando CO₂ e CO simultaneamente. Por sua vez, os picos de CO devido a grupos neutros ou levemente básicos em torno de 890 e 930 °C remaneceram e podem ser observados como ombros do intenso pico recém mencionado centrado a 850 °C.

Os dados de titulação (Tabela 6) revelam que, conforme esperado, o tratamento térmico em atmosfera de H₂ a 800 °C propiciou pronunciada redução do teor de grupos ácidos (de 1,83 para 1,15 mmol/g na acidez total). Não obstante, consideráveis teores de grupos ácidos permaneceram na amostra mesmo após o tratamento, principalmente de ácidos fracos (0,68 mmol/g). Uma vez que as análises de TPD mostram que os grupos fenólicos foram removidos, infere-se que estes grupos ácidos fracos correspondam às as estruturas do tipo anidrido geradas conforme discutido no parágrafo anterior. Por sua vez, as menores quantidades de grupos ácidos fortes e fracos presentes (0,29 e 0,18 mmol/g, respectivamente) corresponderiam a grupos ácidos resultantes da quimissorção de oxigênio mesmo após a estabilização da estrutura com o tratamento térmico em atmosfera de H₂. E, de fato, o perfil de TPD de CO₂ do CA P54 apresenta alguns picos de baixa intensidade em baixas temperaturas (abaixo de 400 °C).

4.2. Caracterização dos catalisadores

Nesta subseção, são apresentados os resultados referentes à caracterização dos catalisadores preparados. Algumas discussões mais gerais são feitas aqui; porém, discussões mais específicas, são apresentadas ao longo da Subseção 4.3, de maneira que elas possam ser relacionadas às atividades verificadas para os catalisadores nos testes de HDT.

4.2.1. Análises de ICP-OES para determinação do teor metálico de Ni e Mo

Os resultados de ICP/OES, que podem ser considerados como representativos da composição de um material como um todo (*bulk analysis*), são apresentados na Tabela 7. Eles mostram que o Mo e o Ni presentes nas soluções impregnantes foram incorporados aos suportes de carbono. Para o Mo, as porcentagens determinadas variaram entre 12,90 e 20,40% (m/m). Já para o Ni, nos casos em que foi empregado, a porcentagem ficou próxima de 1,00% (m/m) para a maioria dos materiais. Para nenhum dos metais foi possível identificar uma tendência clara de que determinada condição empregada na preparação dos catalisadores tenha ocasionado uma maior ou menor incorporação dos metais. A proporção Mo:Ni oscilou entre 0,07 e 0,12.

Tabela 7. Porcentagens de Mo e Ni nos oxo-catalisadores, determinadas por ICP/OES.

Catalisador	Método de preparo do catalisador	Mo (% m/m)	Ni (% m/m)	Razão atômica NiMo
oxo-Mo/P54-i,400	Impregnação por umidade incipiente, calcinação a 400°C	15,12	-	-
oxo-Mo/P54-i,500	Impregnação por umidade incipiente, calcinação a 500°C	18,33	-	-
oxo-MoNi/P54-i,400	Coimpregnação por umidade incipiente, calcinação a 400°C após a deposição metálica conjunta	20,40	0,91	0,07
oxo-MoNi/P54-i,500	Coimpregnação por umidade incipiente, calcinação a 500°C após a deposição metálica conjunta	17,46	1,02	0,10
oxo-Mo,Ni/P54-i,400	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas	16,90	0,70	0,07
oxo-Mo,Ni/P54-i,500	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinação a 500°C após ambas as deposições metálicas	15,62	1,00	0,10
oxo-Mo;Ni/P54-i,400	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinações a 400°C após cada deposição metálica	16,73	0,82	0,08
oxo-Mo;Ni/P54-i,500	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinações a 500°C após cada deposição metálica	12,90	0,86	0,11
oxo-MoNi/P54-w,400	Coimpregnação úmida, calcinação a 400°C após a deposição metálica conjunta	20,46	0,89	0,07
oxo-MoNi/P54-w,500	Coimpregnação úmida, calcinação a 500°C após a deposição metálica conjunta	15,94	0,91	0,09
oxo-Mo,Ni/P54-w,400	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas	19,49	0,88	0,07
oxo-Mo,Ni/P54-w,500	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 500°C após ambas as deposições metálicas	12,57	0,93	0,12
oxo-Mo,Ni/P54Ox-w,400	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas. Tratamento oxidativo.	18,26	0,98	0,09
oxo-Mo,Ni/P54Red-w,400	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas. Tratamento térmico redutor.	15,91	0,84	0,09

4.2.2. HRTEM/EDX (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução com detector de raios-X de energia dispersiva)

O mapeamento elementar por HRTEM/EDX (HRTEM/EDX; sigla do inglês para *high-resolution transmission electron microscope with energy dispersive X-ray detector*) mostrou que houve uma distribuição relativamente uniforme das partículas de Mo e Ni, conforme exemplificado para algumas amostras na Figura 17. Os tamanhos médios de partícula determinados a partir das análises de EDX são apresentados na Tabela 8.

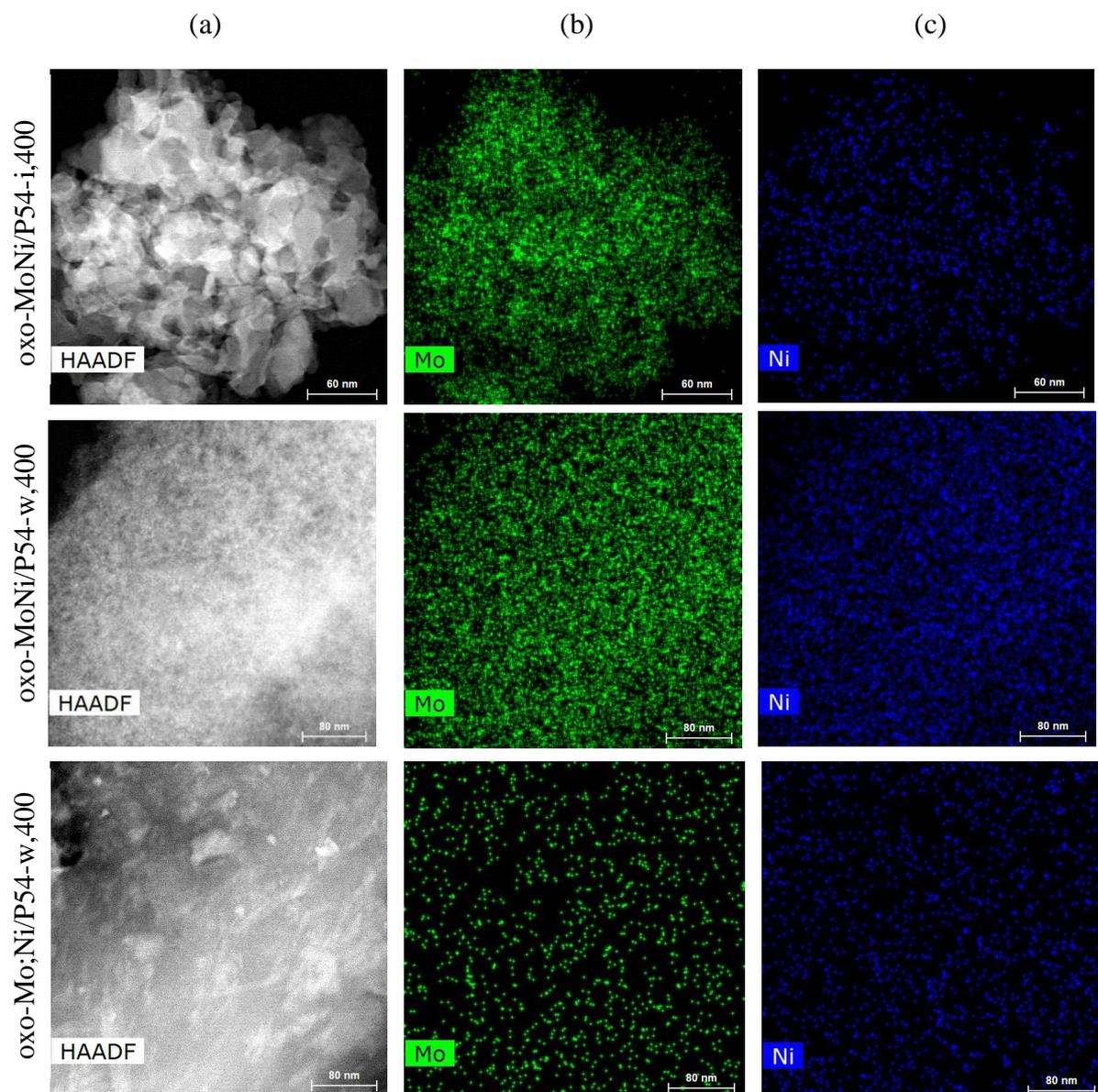


Figura 17. Imagens de HRTEM para alguns catalisadores selecionados. As colunas 1, 2 e 3 correspondem às imagens de HAADF e mapeamento elementar por EDX para Mo e Ni, respectivamente.

Tabela 8. Diâmetros médios das partículas de Mo e Ni, obtidos a partir das imagens de mapeamento elementar por EDX, para alguns catalisadores selecionados.

Catalisador	Método de preparo do catalisador	Mo (nm)	Ni (nm)
oxo-MoNi/P54-i,400	Coimpregnação por umidade incipiente, calcinação a 400°C após a deposição metálica conjunta	3,6	4,2
oxo-MoNi/P54-w,400	Coimpregnação úmida, calcinação a 400°C após a deposição metálica conjunta	4,6	3,9
oxo-Mo,Ni/P54-w,400	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas	4,0	2,9
oxo-Mo;Ni/P54-i,400	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinações a 400°C após cada deposição metálica	9,2	11,6

4.2.3. Morfologia de poros

Os dados de morfologia de poros (Tabela 9) mostram que, conforme era de se esperar, a deposição de quantidade elevada de metais (principalmente Mo) sobre a superfície dos CAs ocasionou pronunciada redução da porosidade e, conseqüentemente, da área superficial específica. Esta redução era esperada, visto que o metal depositado diminui o volume livre dos poros ou pode até causar o bloqueio da entrada de alguns poros.

Tabela 9. Caracterização da morfologia de poros dos oxo-catalisadores sintetizados.

Entrada	Catalisador	Método de preparo do catalisador	ASE (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	V _{0,98} (cm ³ /g)
1	oxo-Mo/P54-i,400	Impregnação por umidade incipiente, calcinação a 400°C	516	0,616	0,548	0,333
2	oxo-Mo/P54-i,500	Impregnação por umidade incipiente, calcinação a 500°C	562	0,217	0,116	0,369
3	oxo-MoNi/P54-i,400	Coimpregnação por umidade incipiente, calcinação a 400°C após a deposição metálica conjunta	862	0,227	0,142	0,576
4	oxo-MoNi/P54-i,500	Coimpregnação por umidade incipiente, calcinação a 500°C após a deposição metálica conjunta	830	0,338	0,238	0,557
5	oxo-Mo,Ni/P54-i,400	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas	636	0,324	0,233	0,417
6	oxo-Mo,Ni/P54-i,500	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinação a 500°C após ambas as deposições metálicas	535	0,263	0,154	0,351
7	oxo-Mo;Ni/P54-i,400	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinações a 400°C após cada deposição metálica	506	0,217	0,134	0,336
8	oxo-Mo;Ni/P54-i,500	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinações a 500°C após cada deposição metálica	518	0,207	0,129	0,344
9	oxo-MoNi/P54-w,400	Coimpregnação úmida, calcinação a 400 °C após a deposição metálica conjunta	812	0,209	0,135	0,541
10	oxo-MoNi/P54-w,500	Coimpregnação úmida, calcinação a 500°C após a deposição metálica conjunta	725	0,320	0,221	0,480
11	oxo-Mo,Ni/P54-w,400	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas	655	0,287	0,193	0,416
12	oxo-Mo,Ni/P54-w,500	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 500°C após ambas as deposições metálicas	573	0,270	0,146	0,360
13	oxo-Mo,Ni/P54Ox-w,400	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas. Tratamento oxidativo.	334	0,146	0,065	0,211
14	oxo-Mo,Ni/P54Red-w,400	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas. Tratamento térmico redutor.	613	0,216	0,273	0,489

Os dados apresentados mostram uma tendência de que, independentemente de outras condições empregadas, os catalisadores preparados a partir da coimpregnação do Mo e do Ni (a partir de uma solução única) apresentam volumes de poros e ASE consideravelmente mais elevados (principalmente no caso dos catalisadores oxo-MoNi/P54-i,x00, para os quais a coimpregnação foi realizada por umidade incipiente). Esta tendência fica bem clara na Figura 18, em que são registrados, em dois grupos distintos, $V_{0,98}$ e ASE dos catalisadores preparados a partir de uma única solução impregnante (grupo 1) ou a partir de duas impregnações consecutivas (grupo 2).

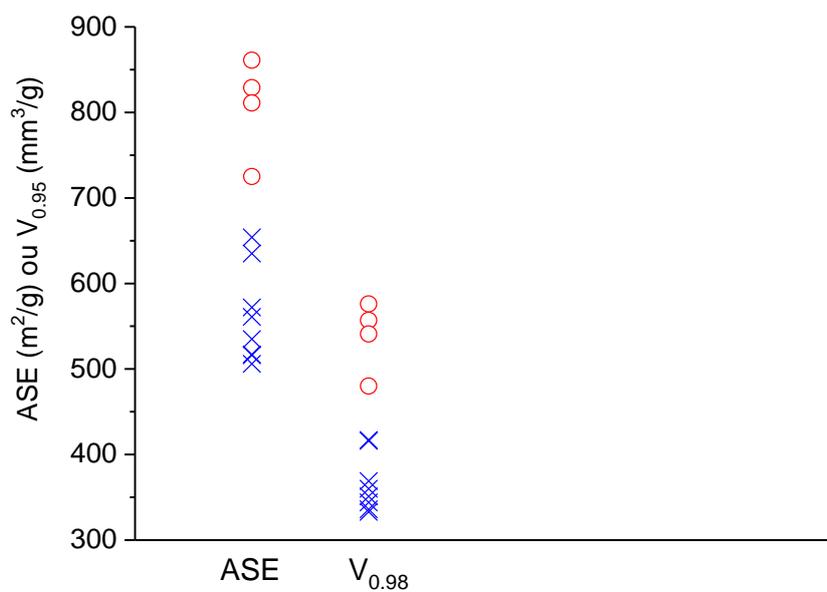


Figura 18. Valores de $V_{0,98}$ e ASE dos catalisadores preparados a partir da (○) coimpregnação do Mo e do Ni ou de (x) impregnações subsequentes.

4.2.4. Análises de XPS

A Figura 19a apresenta um espectro de XPS típico para um oxo-catalisador preparado (oxo-Mo,Ni/P54-w,400) e para o correspondente catalisador na forma sulfetada. No caso da forma oxo, a principal diferença, em relação ao espectro do suporte (Figura 12), é a presença de picos referentes ao Mo (mais claramente, correspondentes aos níveis Mo3p, 3d e 4p). Já os picos referentes ao Ni foram muito tênues, sendo possível identificá-los melhor apenas por meio dos espectros de alta resolução. Já no espectro do catalisador sulfetado (Figura 19b), aparece também um pico bastante intenso devido ao nível 2p do enxofre, confirmando que o procedimento de sulfetação foi bem sucedido.

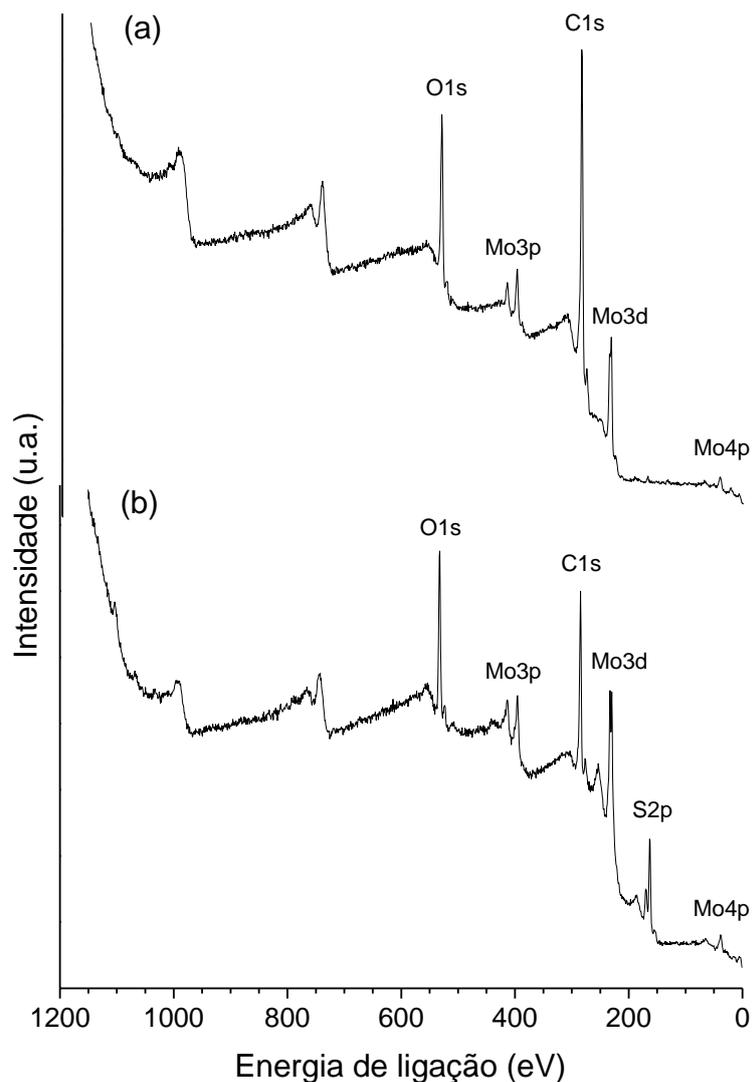


Figura 19. Espectros de XPS dos catalisadores (a) oxo-Mo,Ni/P54-w e (b) sulf-Mo,Ni/P54-w.

As porcentagens dos elementos identificados nas análises de XPS de alguns catalisadores selecionados são apresentadas na Tabela 10. Entretanto, é válido ressaltar que as análises de XPS são superficiais, atingindo uma profundidade de apenas cerca de alguns poucos nanômetros e, portanto, os dados devem ser considerados de forma muito criteriosa.

Tabela 10. Composição elemental por XPS para alguns catalisadores selecionados.

Amostra	Teor (%)						
	C	O	N	P	S	Mo	Ni
oxo-MoNi/P54-i,400	69,0	19,9	3,0	0,5	1,7	5,5	0,5
oxo-MoNi/P54-w,400	67,4	13,9	4,4	0,8	0,6	12,1	0,8
oxo-Mo,Ni/P54-w,400	52,6	16,7	7,6	0,9	0,7	20,6	0,9
sulf-Mo,Ni/P54-w,400	26,7	15,2	10,1	0,4	21,5	25,3	0,8
oxo-Mo ₂ Ni/P54-i,400	59,1	14,2	7,5	1,0	0,6	16,8	0,8

Os espectros de alta resolução de Mo3d dos oxo-catalisadores (alguns exemplos típicos são mostrados nas Figuras 20a-20d) apresentam dois picos principais com máximos em torno de 233 e 236 eV, os quais correspondem aproximadamente às BEs dos níveis Mo3d_{5/2} e Mo3d_{3/2} do Mo⁶⁺.^{106, 107, 108, 109, 110} Cabe destacar que, claramente, não há nenhum pico situado em torno de 229 eV, região correspondente à BE do nível Mo3d_{5/2} do Mo⁴⁺.^{108, 109, 110}

Por sua vez, os espectros de alta resolução de O1s dos oxo-catalisadores (Figuras 21a-21d) apresentam, em relação ao espectro correspondente do CA P54, um pico adicional intenso por volta de 531,0 eV, o qual é atribuído a MoO₃.^{106, 107} (é válido mencionar aqui que, para MoO₂, o pico O1s é usualmente verificado em BE mais baixa, em torno de 530 eV)¹⁰⁸. Todos estes resultados evidenciam que, para os oxo-catalisadores, o Mo encontra-se majoritariamente presente na forma de MoO₃.

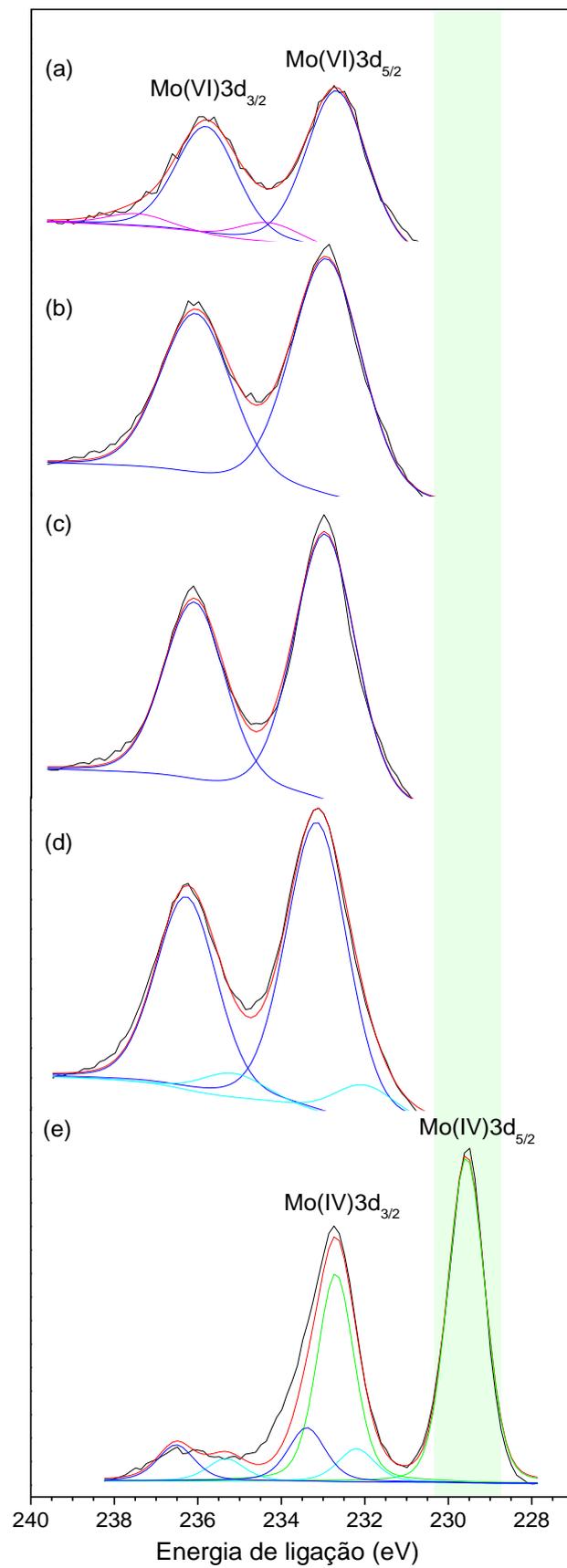


Figura 20. Espectros de alta resolução Mo3d para os catalisadores: (a) oxo-MoNi/P54-i; (b) oxo-MoNi/P54-w; (c) oxo-Mo;Ni/P54-w; (d) oxo-Mo,Ni/P54-w; (e) sulf-Mo,Ni/P54-w.

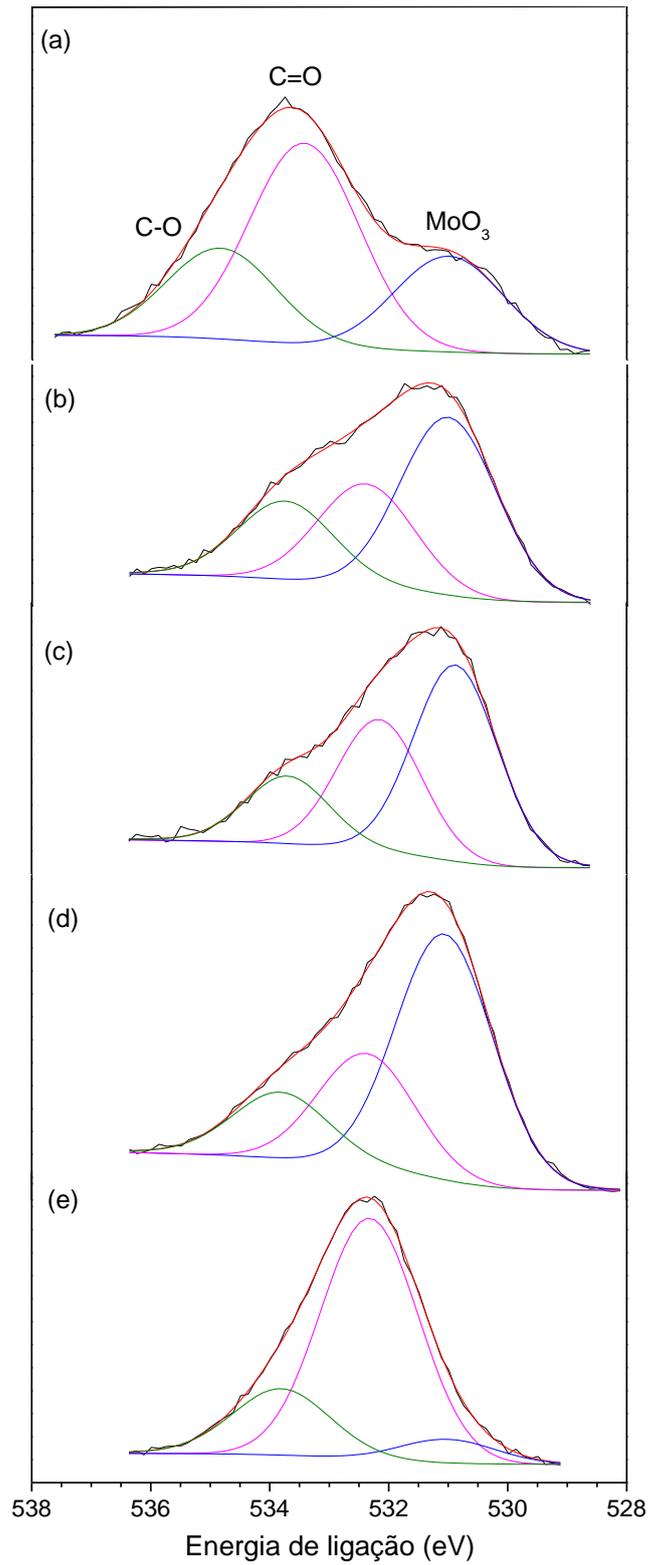


Figura 21. Espectros de alta resolução O1s para os catalisadores: (a) oxo-MoNi/P54-i; (b) oxo-MoNi/P54-w; (c) oxo-Mo,Ni/P54-w; (d) oxo-Mo,Ni/P54-w; (e) sulf-Mo,Ni/P54-w.

Da mesma forma como os oxo-catalisadores, os catalisadores sulfetados também apresentaram dois picos intensos devido aos níveis $Mo3d_{5/2}$ e $Mo3d_{3/2}$ (Figura 20); entretanto, no caso dos catalisadores sulfetados, os picos foram centrados em BEs mais baixas, 229,5 e 232,5 eV, as quais são típicas do Mo^{4+} .^{108, 109, 110} Por sua vez, os espectros de alta resolução de S2p dos catalisadores sulfetados apresentaram dois picos mais intensos a 162,4 e 163,6 eV, os quais são designados às BEs dos níveis $S2p_{3/2}$ e $S2p_{1/2}$ em MoS_2 (Figura 22)^{108, 110}. Ainda, o pico em torno de 531,0 eV no espectro O1s das amostras sulfetadas quase desapareceu, restando praticamente apenas os dois picos em BEs mais elevadas (532,2 e 533,8 eV), característicos do O em grupos funcionais orgânicos. Todos os resultados reportados neste parágrafo mostram que a desejada conversão dos óxidos de Mo a MoS_2 foi bem sucedida.

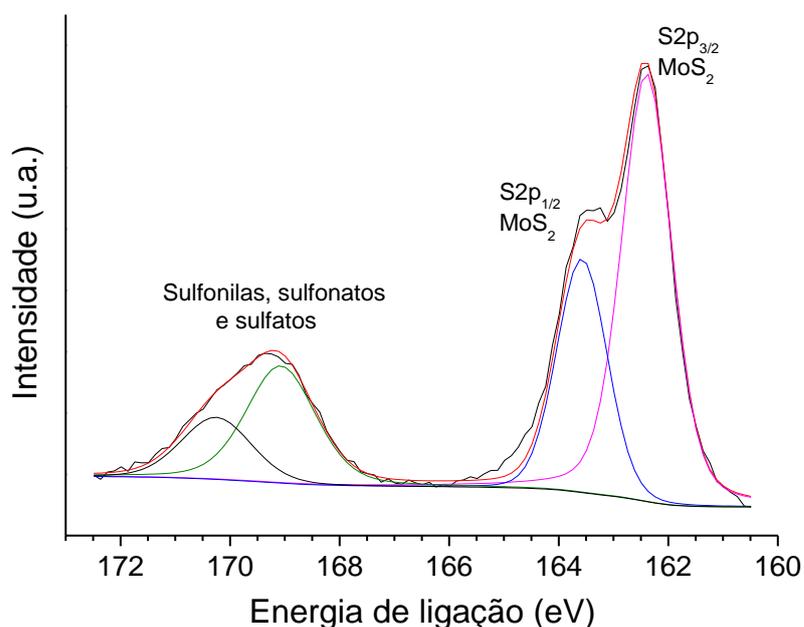


Figura 22. Espectro de alta resolução S2p para o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w.

Além dos picos intensos devido ao MoS_2 , os espectros S2p dos catalisadores sulfetados também apresentaram dois picos menos intensos a 169,1 e 170,2 eV, conforme exemplifica a Figura 22, os quais são atribuídos ao S em estados de oxidação mais elevados tais como em grupos sulfonilas^{108, 111}, sulfonatos e sulfatos.^{112, 113} Supostamente, a presença destas espécies contendo oxigênio ligado a enxofre seria também a causa da maior intensidade observada para o pico em torno de 532,2 eV¹¹³ no espectro O1S dos catalisadores sulfetados, conforme exemplificado na Figura 21e; ou seja, o pico devido a S=O estaria se sobrepondo ao pico devido a C=O.

4.2.5. Difração de raios X (DRX)

A Figura 23a mostra o difratograma de raios X do catalisador oxo-Mo/P54-i,400, preparado tendo apenas Mo como espécie ativa depositada. No espectro, faz-se presente uma série de picos atribuídos a espécies cristalinas resultantes da decomposição térmica do $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Nas Figuras 23b-23e são apresentados, para comparação, difratogramas padrão do MoO_2 e das fases hexagonal (h-MoO_3), ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$) e monoclinica ($\beta\text{-MoO}_3$) do MoO_3 , respectivamente. Em primeiro lugar, observa-se que, em consonância com as análises de XPS, para a não há contribuição significativa do MoO_2 (não há coincidência entre os principais picos para o MoO_2 com aqueles verificados para o catalisador). Em relação às diferentes fases do MoO_3 , constata-se haver, no catalisador, predominância da fase hexagonal.

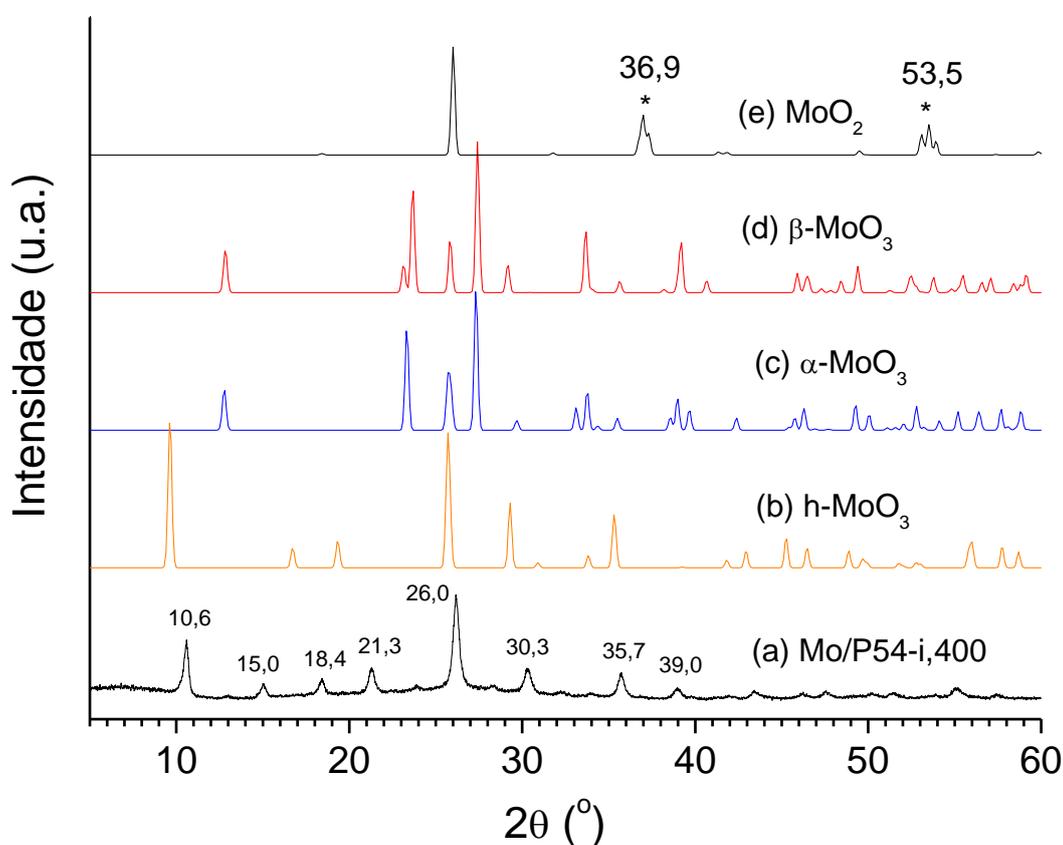


Figura 23. Difratogramas de raios X do catalisador oxo-Mo/P54-i,400 e dos padrões de DRX para h-MoO_3 , $\alpha\text{-MoO}_3$ e $\beta\text{-MoO}_3$ e MoO_2 .

Neste ponto, é válido mencionar que diversos autores (por exemplo, Silva e col.¹¹⁴ e Medeiros e col.¹¹⁵) reportaram que, na decomposição do $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, entre 300 e 400 °C ocorre a conversão da fase hexagonal de nanopartículas de MoO_3 em ortorrômbica, o que está em desacordo com os resultados aqui apresentados, que indicam a predominância da fase h-MoO_3 mesmo após as

calcinações a 400 ou 500 °C. Uma suposta explicação para esta diferença de comportamento seria que a interação com o suporte de carbono confira maior estabilidade à fase hexagonal.

A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios X de todos os oxo-catalisadores preparados no presente trabalho tendo com suporte o CA P54. Neles, percebe-se que basicamente os mesmos picos estão presentes, com exceção:

a) dos catalisadores oxo-Mo;Ni/P54-i,400 e oxo-Mo;Ni/P54-i,500 (Figuras 24g e 24h, respectivamente), cujos difratogramas apresentaram picos bastante largos característicos de material amorfo, com apenas um pico de baixa intensidade podendo ser notado em torno de 26 °C, o qual é atribuído a inclusões cristalinas de MoO₃ embebidas em uma matriz amorfa.¹¹⁶ Estes materiais tiveram como diferencial em sua preparação, o fato de que foram realizadas duas calcinações: uma após a impregnação do Mo e, outra, após a impregnação do Ni (Subseção 3.2). Portanto, supõe-se que a adição da solução impregnante de NiNO₃ após a calcinação do material impregnado com Mo fez com que ocorresse a hidrólise do MoO₃ e, após nova calcinação, um material predominantemente amorfo foi formado.

b) dos catalisadores oxo-MoNi/P54-i,500 e oxo-MoNi/P54-w,500 (Figuras 24d e 24j, respectivamente), que são aqueles para os quais foi realizada a coimpregnação do Mo e do Ni (via impregnação por umidade incipiente no primeiro caso e via impregnação a úmido no segundo) e que foram calcinados até 500 °C. Para os difratogramas destes catalisadores, são intensos, especialmente para a amostra oxo-MoNi/P54-i,500, picos em valores de 2θ iguais a 36,9 e 53,5°. As posições destes picos correspondem aproximadamente às dos picos referentes aos planos (211) e (110) do MoO₂ (marcados com asteriscos na Figura 23e), o que sugere que, para estes catalisadores, houve a redução parcial do Mo (VI) a Mo (IV) entre 400 e 500 °C.

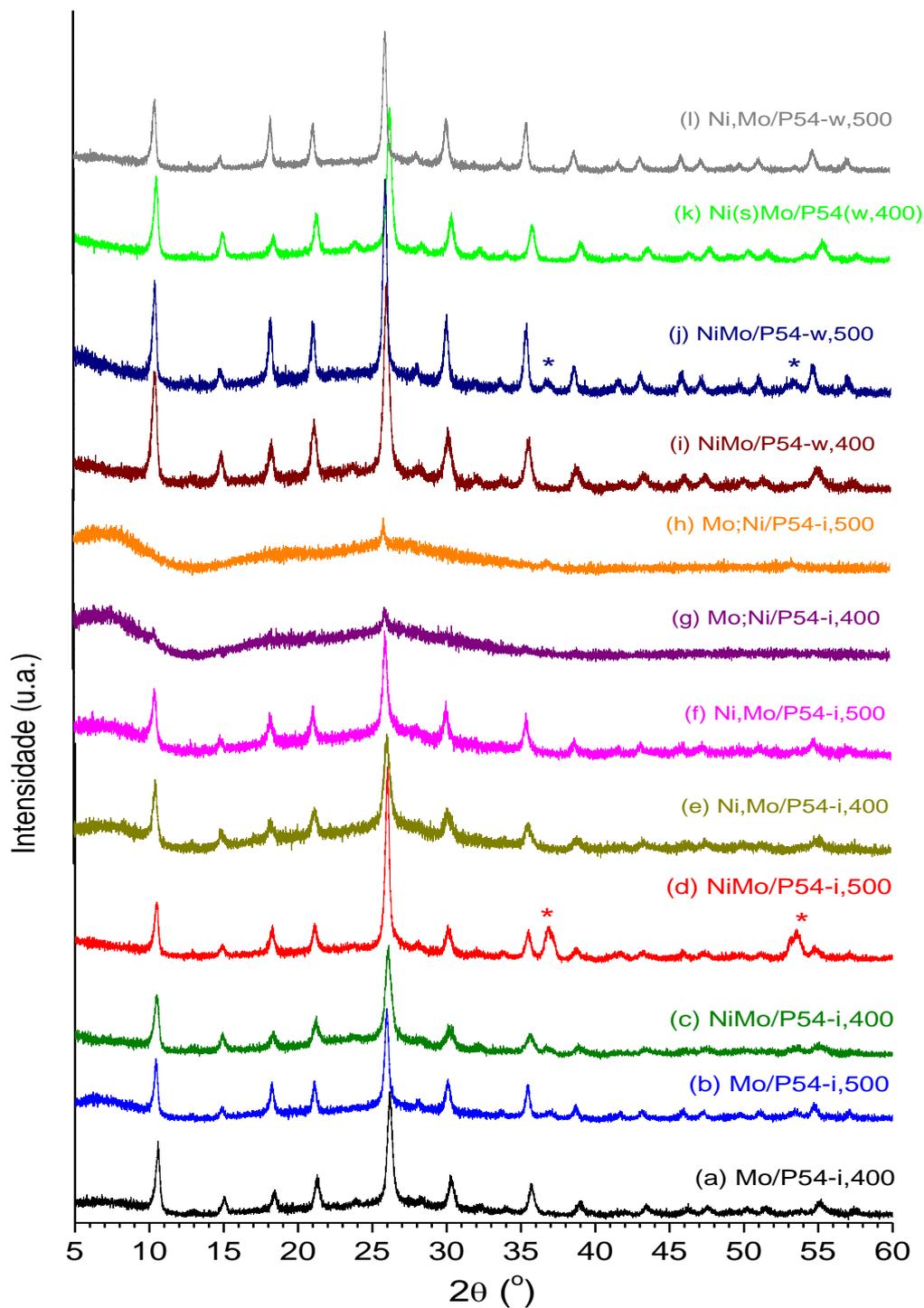


Figura 24. Difratogramas de raios X dos oxo-catalisadores preparados no presente trabalho tendo com suporte o CA P54.

É válido destacar também que a incorporação de Ni não ocasionou mudanças perceptíveis nos difratogramas, o que mostra que, assim como mostram as imagens de mapeamento elemental (Figura 17), houve uma boa dispersão do metal, sem significativa formação de cristais com tamanho superior ao comprimento de coerência para o espalhamento de raios X.

A Figura 25a apresenta o difratograma do catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400, o qual revela que a sulfetação realizada *“in situ”* foi bem sucedida. Em primeiro lugar, percebe-se que os picos característicos de óxidos de molibdênio desapareceram. Em segundo lugar, pode-se identificar a presença de picos correspondentes aos planos cristalográficos do MoS₂ hexagonal, cujo padrão de DRX é apresentado na Figura 25b - com destaque para os planos (002), (100), (103) e (110). Há de se mencionar, entretanto, que os picos presentes no difratograma do catalisador encontram-se alargados, o que demonstra uma baixa cristalinidade. Além disso, têm as intensidades relativas alteradas em relação ao padrão do MoS₂ hexagonal, o que pode ser atribuído ao fato de que os planos cristalinos não puderam se desenvolver como seria caso não houvesse restrições impostas pelo suporte.

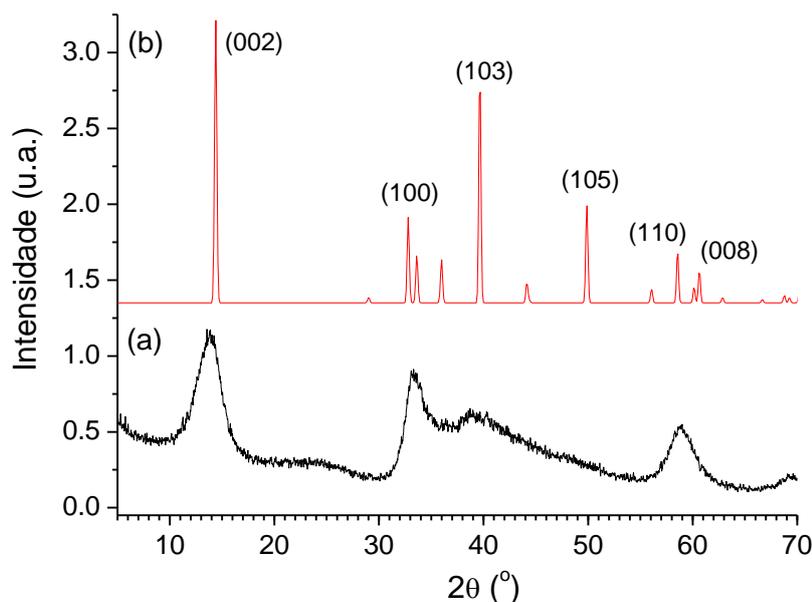


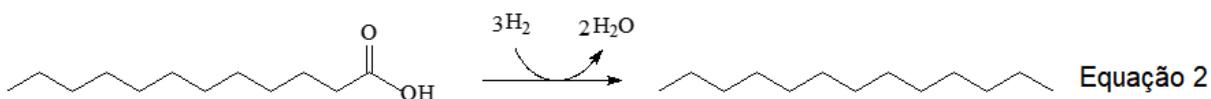
Figura 25. (a) Difratograma de raios X do catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400 e (b) padrão de difração do MoS₂ hexagonal.^{99, 120}

4.3. Testes de HDT de ésteres e ácidos graxos (HEFA)

Inicialmente, foi realizado um minucioso estudo visando a obter o catalisador a base de Mo que apresentasse a atividade mais elevada para a hidredesoxigenação (HDO) do ácido láurico, empregado como composto modelo (ver Subseções 1 e 3.1). Então, após alguns testes adicionais acerca das condições reacionais, o catalisador que apresentou melhor performance nos testes com o ácido láurico foi empregado no HDT do óleo de coco.

O acompanhamento do grau de HDO atingido nos testes foi realizado principalmente por meio da medida do Índice de Acidez (IA) (Subseção 3.6) das misturas obtidas. No caso do ácido láurico, o próprio composto de partida é um ácido, de forma que à medida que este vai sendo convertido, o IA vai sendo reduzido até chegar a zero para uma conversão completa. No caso do óleo de coco, embora o teor de ácidos graxos livres seja baixo, a primeira etapa da HDO envolve o craqueamento primário das moléculas de triglicerídeos para formar os respectivos ácidos graxos⁵⁶ de forma que o IA também pode ser empregado como indicativo do grau de HDO.

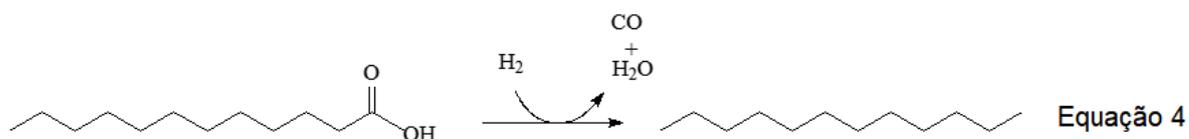
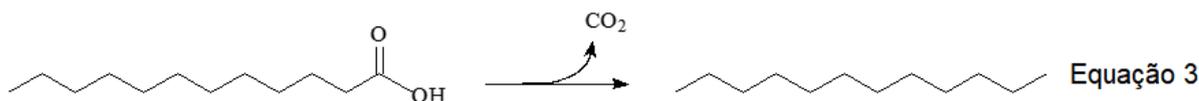
Além dos IAs, o grau de HDO atingido nos testes pôde ser avaliado também por meio de análises de FTIR. Na Figura 26, é apresentado o espectro de um alcano linear de cadeia longa, o dodecano, principal produto dos processos de HDO do ácido láurico e do óleo de coco, conforme a reação de hidrogenação/desidratação apresentada na Equação 2, abaixo.



Para o dodecano, fazem-se presentes, no espectro de infravermelho, basicamente as seguintes absorções:

- a) deformação axial da ligação C-H no plano de 2970-2825 cm^{-1} ;
- b) deformação angular simétrica da ligação $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ entre 1485-1345 cm^{-1} ;
- c) deformação angular assimétrica da ligação de CH_2 em 725 cm^{-1} .

Neste ponto, é válido destacar que o undecano também é um produto formado em extensão pronunciada durante a HDO do ácido láurico devido às reações de descarboxilação e descarbonilação (Equações 3 e 4, respectivamente); entretanto, o espectro FTIR do undecano (assim como de outros alcanos lineares de cadeia longa) é basicamente o mesmo do dodecano.



Dessa forma, o processo de HDO pode ser acompanhado pelo desaparecimento de absorções características de grupos oxigenados presentes no material de partida ou em intermediários. Na Figura 26, é apresentado como exemplo, o espectro do ácido láurico, que além de empregado como composto modelo no presente trabalho, também é o principal intermediário da HDO do óleo de coco.⁵⁶ Nele (assim como para outros ácidos graxos), fazem-se presentes as seguintes absorções características:

- a) deformação axial da ligação O—H em torno de 3500-2500 cm^{-1} (banda larga);
- b) deformação axial C=O em 1706 cm^{-1} ;
- c) deformação angular no plano de C—O—H entre 1440-1395 cm^{-1} ;
- d) deformação axial de C—O em 1320-1180 cm^{-1} ;
- e) deformação angular fora do plano de O—H em 930 cm^{-1} .

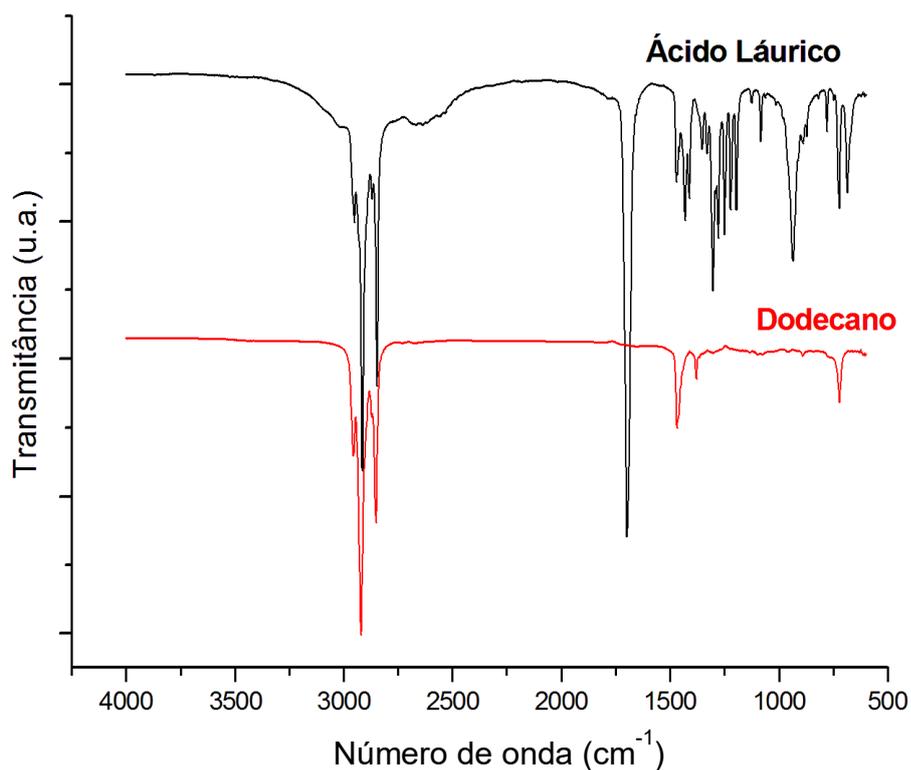


Figura 26. Espectros de FTIR do ácido láurico e do dodecano.

4.3.1. HDT não catalítico do ácido láurico

Inicialmente, com o objetivo de identificar efeitos simplesmente térmicos e/ou catalíticos do próprio CA empregado como suporte, foi realizado um teste de HDT do composto modelo (ácido láurico) utilizando, em vez dos catalisadores contendo Mo, apenas o suporte P54. O teste foi conduzido nas mesmas condições de temperatura, atmosfera e pressão daqueles realizados com os catalisadores. Os resultados mostram que, após 3h de reação, o IA do produto obtido foi de 264,4 (Entrada 1, na Tabela 11). De fato, as análises de infravermelho mostram que as absorções características do grupo carboxila (Subseção 4.3.) continuaram presentes no espectro do produto obtido (Figura 27).

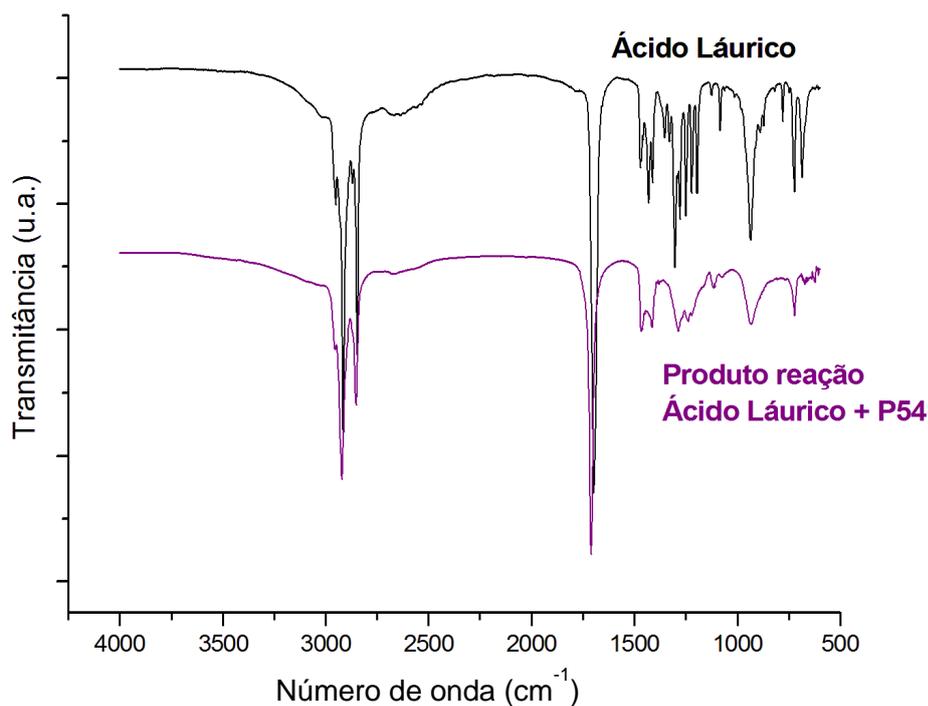


Figura 27. Espectros de FTIR do ácido láurico e do produto do teste de HDT do ácido láurico em presença do CA P54 (3h).

Tabela 11. IA para os produtos dos testes de HDT, por 3h, do ácido láurico puro, em presença do CA P54 ou dos catalisadores a base de Mo preparados.

Entrada	Catalisador	Método de preparo do catalisador	IA ^a
1	P54	-	264,4
2	Mo/P54-i,400	Impregnação por umidade incipiente, calcinação a 400°C	8,13
3	Mo/P54-i,500	Impregnação por umidade incipiente, calcinação a 500°C	6,99
4	MoNi/P54-i,400	Coimpregnação por umidade incipiente, calcinação a 400°C após a deposição metálica conjunta	8,62
5	MoNi/P54-i,500	Coimpregnação por umidade incipiente, calcinação a 500°C após a deposição metálica conjunta	7,15
6	Mo,Ni/P54-i,400	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas	1,95
7	Mo,Ni/P54-i,500	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas	0,81
8	Mo;Ni /P54-i,400	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinações a 500°C após cada deposição metálica	1,79
9	Mo;Ni/P54-i,500	Impregnação sucessiva por umidade incipiente, calcinações a 500°C após cada deposição metálica	3,74
10	MoNi/P54-w,400	Coimpregnação úmida, calcinação a 400°C após a deposição metálica conjunta	0,81

11	MoNi/P54-w,500	Coimpregnação úmida, calcinação a 500°C após a deposição metálica conjunta	1,14
12	Mo,Ni/P54-w,400	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas	0,38
13	Mo,Ni/P54-w,500	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 500°C após ambas as deposições metálicas	0,81
14	Mo,Ni/P54Ox-w,400	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas. Tratamento oxidativo.	8,22
15	Mo,Ni/P54Red-w,500	Impregnação sucessiva úmida, calcinação a 400°C após ambas as deposições metálicas. Tratamento térmico redutor.	1,13

^aem mg de KOH por grama de CA.

4.3.2. HDT catalítico do ácido láurico

4.3.2.1. Testes com os catalisadores Mo/P54 sulfetados (sem adição de Ni)

Os testes com os catalisadores metálicos à base de MoS₂ foram realizados inicialmente com os catalisadores contendo, como espécie metálica, apenas Mo depositado sobre o carbono ativado P54 (portanto, sem o emprego do Ni como agente promotor estrutural). O método de deposição adotado nesta etapa inicial para a preparação dos catalisadores foi o da impregnação por umidade incipiente (Subseção 3.2), por ser o de mais fácil execução.

Os espectros de FTIR dos produtos obtidos (Figura 28) mostram que os catalisadores sulf-Mo/P54-i,400 e sulf-Mo/P54-i,500 apresentaram boa atividade para HDO, sendo possível observar apenas resquícios das absorções características de ácidos carboxílicos, especialmente aqueles referentes à deformação axial C=O em torno de 1706 cm⁻¹ e à deformação angular fora do plano de O—H, em 930 cm⁻¹. De fato, as medidas de IA mostram que houve redução pronunciada de oxigênio na conversão do ácido láurico, mas que ainda existe considerável teor deste nos produtos obtidos. Os IAs verificados para os testes com os catalisadores Mo/P54-i,400 e Mo/P54-i,500 foram de 8,13 e 6,99, respectivamente (Entradas 2 e 3 da Tabela 11).

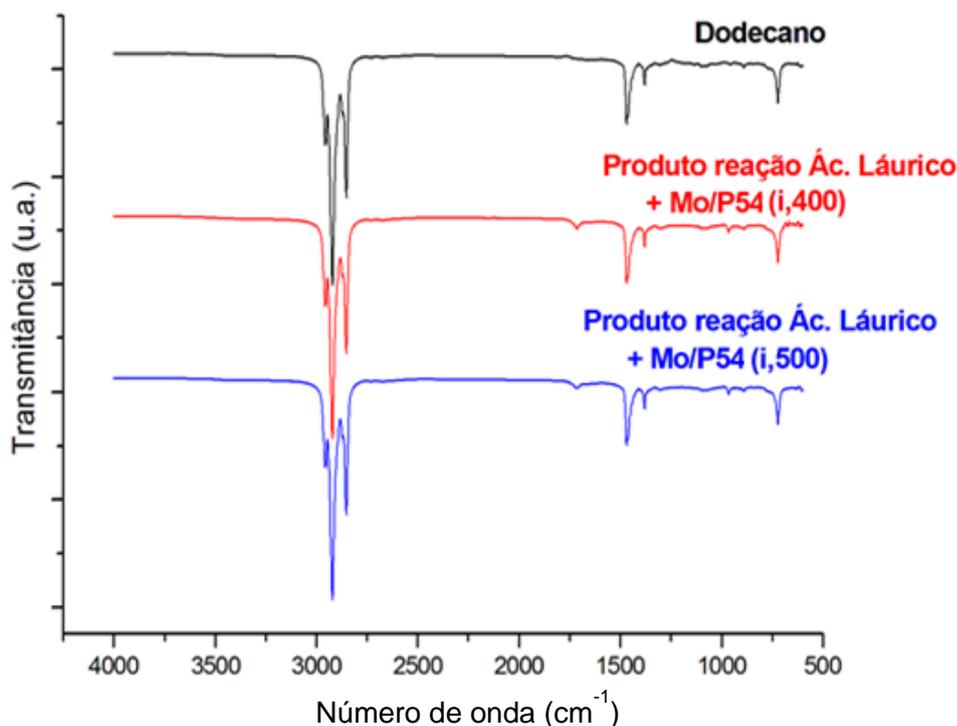


Figura 28. Espectros de FTIR do dodecano e dos produtos das reações de HDT do ácido láurico com os catalisadores Mo/P54-i,400 e Mo/P54-i,500.

4.3.2.2. Testes com os catalisadores MoNi/P54 sulfetados

Na sequência do trabalho, foi avaliado o efeito da incorporação de Ni como agente promotor na fase metálica ativa à base de Mo sulfetado. Diferentes procedimentos foram testados para a deposição dos metais. Inicialmente, os catalisadores foram preparados depositando-se as espécies contendo Mo e Ni pela metodologia da impregnação por umidade incipiente (Subseção 4.3.2.2.1), sendo empregadas duas variações: a coimpregnação dos metais; a realização de impregnações subsequentes com diferentes soluções contendo Mo e Ni Na sequência, foi testada a impregnação a úmido, também com as duas variações acima citadas (Subseção 4.3.2.2.2).

4.3.2.2.1. Catalisadores MoNi/P54 sulfetados preparados via impregnação por umidade incipiente

Na sequência do trabalho, buscou-se avaliar o efeito da incorporação de Ni, como agente promotor, na fase metálica à base de Mo. Para isso, inicialmente realizou-se a coimpregnação dos metais por umidade incipiente. Os catalisadores obtidos, sulf-MoNi/P54-i,400 e sulf-MoNi/P54-i,500, resultaram, após o HDT do ácido láurico por 3h, em produtos com IAs iguais a 8,62 e 7,15, respectivamente (Entradas 4 e 5 na Tabela 11). Estes valores são bastante similares àqueles verificados para os catalisadores contendo apenas Mo como metal (8,13 e 6,99; Entradas 2 e 3 na Tabela 11), o que pode levar à falsa interpretação de que a incorporação do Ni não tem efeito sobre a

atividade para HDO do catalisador. Entretanto, conforme discutido na sequência, houve outra razão que fez com que, nas condições em questão, a incorporação do Ni não tenha surtido os efeitos desejados.

Para iniciar esta discussão, é preciso reportar que, quando soluções translúcidas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ foram misturadas para realização da coimpregnação, houve o turvamento da mistura, o que foi atribuído à formação de uma fina suspensão de $\text{Ni}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Uma vez que a razão atômica Ni/Mo empregada na preparação foi aproximadamente 0,07 ($(1,8 / \text{MM do Ni}) / (42/\text{MM do Mo})$) (ver Subseção 3.2), inferior à razão atômica presente no $\text{Ni}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($3/7 \approx 0,43$), as partículas ficaram suspensas em uma solução contendo o excesso de íons $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, e esta suspensão foi então empregada na impregnação do suporte.

Conforme reportado na Subseção 4.2, a caracterização dos catalisadores mostrou algumas particularidades daqueles preparados via coimpregnação, principalmente nos casos dos catalisadores MoNi/P54-i,400 e MoNi/P54-i,500, preparados via coimpregnação por umidade incipiente:

- a) foi detectada uma menor proporção de Mo na superfície externa (5,5% para o catalisador MoNi/P54-i,400, conforme análises de XPS; Tabela 10);
- b) a porosidade e a ASE foram mais elevadas (ver Tabela 9 e Figura 18 na Subseção 4.2.3);
- c) houve o aparecimento, após calcinação a 500 °C, de picos de DRX relativos a MoO_2 em 2θ 36,9 e 53,5° (Figura 23, Subseção 4.2.5.).

Estas constatações deixam claro que o processo de deposição do Mo e do Ni foi diferente para os catalisadores em questão. Acredita-se que, durante a etapa de secagem do material impregnado, as partículas suspensas tenham simplesmente depositado-se na superfície do material, preferencialmente no interior dos poros. Isto explicaria as menores proporções de Mo na superfície externa. Pelo motivo óbvio de restrição de tamanho, essa deposição das partículas ocorreria apenas em poros de maiores dimensões relativas, muitos dos quais não detectáveis por meio das isotermas de adsorção de N_2 , o que explicaria os valores mais elevados determinados para ASE e volumes de micro e mesoporos. Finalmente, o processo de formação dos óxidos metálicos a partir de partículas de $\text{Ni}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ depositadas sobre uma superfície é, obviamente, diferente daquele verificado a partir dos íons $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ e Ni^{2+} adsorvidos sobre esta superfície. Acreditamos que, ao contrário do que ocorre nas espécies adsorvidas, o Mo (VI) situado no interior das partículas, por não estar em contato direto com o ar atmosférico, seja mais propenso à ser reduzido a Mo (IV) quando a temperatura atinge 500 °C durante a calcinação. Isso justificaria a ocorrência de picos de DRX atribuídos a MnO_2 no espectro do catalisador oxo-MoNi/P54-i,500.

De forma a evitar a formação das partículas de $\text{Ni}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, novos catalisadores foram sintetizados substituindo-se a coimpregnação por impregnações subsequentes do Mo e do Ni a partir de soluções separadas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Inicialmente, entre uma impregnação e outra, realizou-se simplesmente a secagem do material. Para os catalisadores então obtidos na forma oxo (oxo-Mo,Ni/P54-i,400 e oxo-Mo,Ni/P54-i,500), não foram verificados os efeitos acima reportados referentes à caracterização dos catalisadores sintetizados por coimpregnação. Os respectivos

catalisadores sulfetados resultaram, após o HDT do ácido láurico por 3h, em produtos com IAs iguais a 1,95 e 0,81, respectivamente (Entradas 6 e 7 na Tabela 11).

Na sequência, testou-se a realização de uma etapa adicional de calcinação entre as impregnações do Mo e do Ni. Conforme já reportado na Subseção 4.2.5, os catalisadores produzidos, na forma oxo (oxo-Mo;Ni/P54-i,400 e oxo-Mo;Ni/P54-i,500), apresentaram difratogramas de raios X típicos de material predominantemente amorfo, o que sugere que a adição da solução de NiNO_3 após a calcinação do material impregnado com Mo causou a hidrólise do MoO_3 e, após nova calcinação, um óxido predominantemente amorfo foi formado. Os respectivos catalisadores, na forma sulfetada, apresentaram, após o HDT do ácido láurico por 3h, em produtos com IAs iguais a 1,79 e 3,74, respectivamente (Entradas 9 e 10 na Tabela 11). Esses valores ainda são indicativos de uma boa atividade do catalisador para a HDO, embora inferior à do material que foi apenas secado entre as impregnações subsequentes.

Os resultados apresentados nesta Subseção permitem chegar a conclusões muito importantes:

(i) O Ni incorporado de fato age como agente promotor nos catalisadores à base de Mo sulfetados, aumentando suas atividades para HDO (por isso, os catalisadores oxo-Mo,Ni/P54-i,400 e oxo-Mo,Ni/P54-i,500 apresentaram atividades mais elevadas do que os catalisadores oxo-Mo/P54-i,400 e oxo-Mo/P54-i,500);

(ii) As impregnações do Mo e do Ni devem ser realizadas de forma subsequente, caso contrário, tem-se a formação de partículas de $\text{Ni}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, as quais diminuem a dispersão da fase ativa metálica sobre a superfície do suporte, afetando negativamente a atividade para HDO dos catalisadores obtidos.

(iii) preferencialmente, deve-se realizar apenas uma etapa de secagem entre as impregnações subsequentes, o que permite a obtenção de um catalisador com maior atividade.

4.3.2.2.2. Catalisadores MoNi/P54 sulfetados preparados via impregnação a úmido

Os mesmos procedimentos de preparação de catalisadores reportados na Subseção 4.3.2.2.1 foram repetidos substituindo-se a metodologia da impregnação por umidade incipiente pela da impregnação a úmido. Conforme evidenciado na Figura 29, os catalisadores preparados via impregnação a úmido (barras vermelhas) apresentaram maiores atividades para HDO do que os correspondentes preparados via impregnação por umidade incipiente (barras pretas).

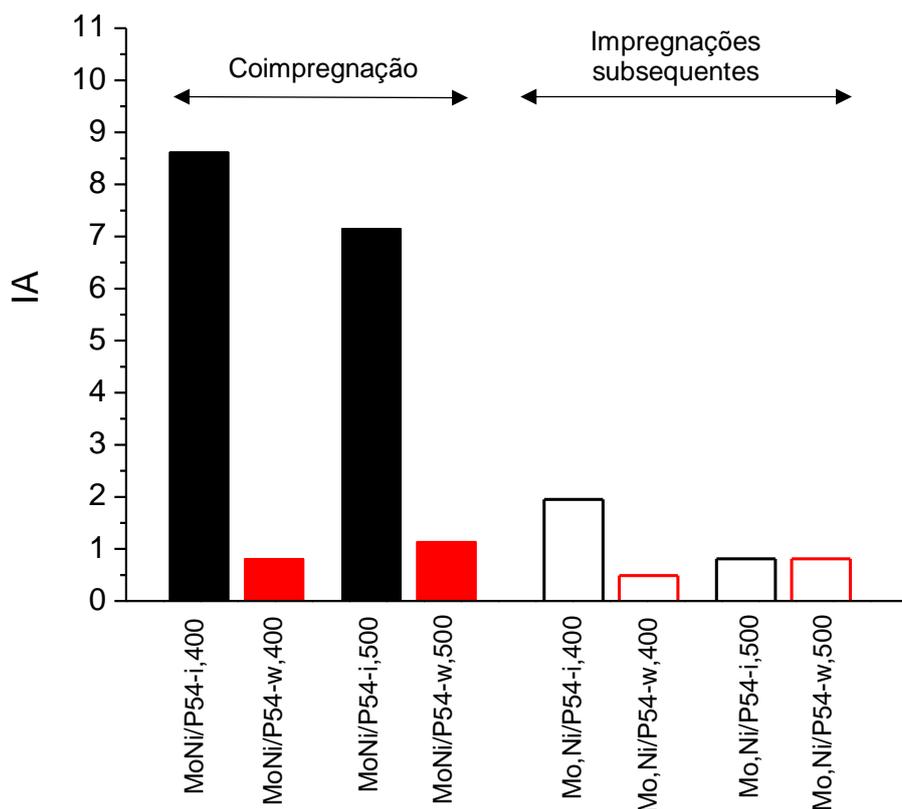
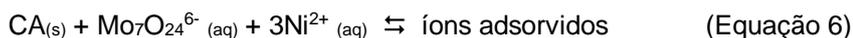
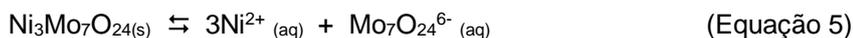


Figura 29. IAs determinados para os produtos dos testes de HDT do ácido láurico (3h) com catalisadores preparados utilizando-se diferentes procedimentos. As barras vermelhas correspondem aos catalisadores preparados via a impregnação a úmido; barras pretas, àqueles preparados via impregnação por umidade incipiente. As barras cheias correspondem aos catalisadores preparados realizando-se a coimpregnação do Mo e do Ni; as barras sem preenchimento, àqueles preparados realizando-se impregnações subsequentes dos metais.

As diferenças de atividade para HDO entre os catalisadores preparados via impregnação por umidade incipiente e via impregnação a úmido foram muito mais expressivas quando foi realizada a coimpregnação do Mo e do Ni (barras cheias na Figura 29). Este fato pode ser relacionado à questão da formação das partículas de $Ni_3Mo_7O_{24}$. Conforme discutido na Subseção anterior, acredita-se que, quando do emprego da coimpregnação por umidade incipiente, na secagem do material impregnado, as partículas de $Ni_3Mo_7O_{24}$ depositem-se na superfície dos poros de maiores dimensões, levando a uma menor dispersão dos metais e, conseqüentemente, gerando catalisadores com menores atividades. Entretanto, quando do emprego da impregnação a úmido, acredita-se que o prolongado tempo de contato (24h) entre o suporte e a mistura líquida impregnante e largo volume desta permitam uma gradual dissolução das partículas de $Ni_3Mo_7O_{24}$ e adsorção dos íons resultantes de acordo com as equações 5 e 6:



Dessa forma, seria atingida uma melhor dispersão dos metais sobre a superfície do suporte, o que justificaria os aumentos da atividade catalítica observados para os catalisadores preparados via coimpregnação a úmido em comparação àqueles preparados via coimpregnação por umidade incipiente. Esta melhor dispersão é evidenciada comparando-se o mapeamento elementar de Mo e Ni dos catalisadores oxo-MoNi/P54-i,400 e oxo-MoNi/P54-w,400 (Figura 17).

Não obstante, é importante chamar a atenção para o fato de que os efeitos reportados na Subseção anterior, decorrentes da formação das partículas de $\text{Ni}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, foram amenizados, mas não eliminados com a substituição da coimpregnação por umidade incipiente pela coimpregnação a úmido. A saber:

(a) o teor de Mo na superfície externa (análises de XPS, Tabela 10) foi de 12,1% para o catalisador oxo-MoNi/P54-w,400, valor este superior ao verificado para o catalisador oxo-MoNi/P54-i,400, de 5,5%, mas ainda inferior ao verificado, por exemplo, para os catalisadores preparados via impregnações sucessivas (que foi, por exemplo, de 20,6% para o catalisador oxo-Mo,Ni/P54-w,400);

(b) a porosidade e os volumes de poros para os catalisadores oxo-MoNi/P54-w,400 e oxo-MoNi/P54-w,500 foram inferiores aos verificados para os catalisadores oxo-MoNi/P54-i,400 e oxo-MoNi/P54-i,500, preparados pela coimpregnação por umidade incipiente, mas ainda superiores aos apresentados pelos catalisadores preparados via impregnações subsequentes (Tabela 9);

(c) os picos de DRX relativos à espécie MoO_2 foram menos intensos para o catalisador oxo-MoNi/P54-w,500 (Figura 24j) do que para o catalisador oxo-MoNi/P54-i,500, mas ainda assim claramente perceptíveis.

Estes resultados mostram que a substituição da coimpregnação por umidade incipiente pela coimpregnação a úmido propiciou a dissolução parcial das partículas de $\text{Ni}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, mas não total. Então, não por acaso, atividades ainda mais elevadas foram obtidas para os catalisadores sulf-Mo,Ni/P54-w,400 e sulf-Mo,Ni/P54-w,500, que conciliaram as impregnações subsequentes de Mo e Ni com a metodologia de impregnação a úmido. O IA mais baixo foi verificado para o produto obtido a partir do catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400: 0,38 após 3h de reação.

4.3.2.3. Efeitos da temperatura de calcinação

Observa-se, a partir dos dados da Tabela 11, que os efeitos da temperatura de calcinação sobre as atividades dos catalisadores obtidos foram bastante limitados e dependentes das demais condições de síntese empregadas. Nos casos dos catalisadores preparados por impregnação a úmido (seja por coimpregnação ou por impregnações subsequentes), as atividades mais elevadas para a HDO foram verificadas quando a calcinação foi realizada a 400 °C.

4.3.2.4. Efeitos da composição da superfície do suporte

As condições empregadas para síntese do catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400, que foi aquele que apresentou a maior atividade para HDO entre os catalisadores preparados tendo como suporte o CA não modificado P54, foram replicadas para a preparação de catalisadores tendo como suporte os CAs P54Ox e P54Red, modificados pelos tratamentos com HNO₃ e em atmosfera de H₂, respectivamente. Os catalisadores obtidos, sulf-Mo,Ni/P54Ox-w,400 e sulf-Mo,Ni/P54Red-w,400, resultaram, após o HDT do ácido láurico por 3h, em produtos com IAs 8,22 e 1,13 (Entradas 14 e 15 na Tabela 11). Estes valores são mais elevados do que o verificado para o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400, que foi de 0,38 (Entrada 12 na Tabela 11). A provável explicação para este comportamento é que, conforme discutido na subseção 4.1, os CAs modificados, principalmente o P54Ox, apresentaram menores porosidade e ASE do que o CA não modificado. Durante a etapa de impregnação dos suportes, a menor ASE pode contribuir para reduzir a dispersão do Mo e do Ni nos catalisadores; além disso, as menores dimensões dos poros limitam o acesso das espécies contendo os metais ativos (especialmente do íon Mo₇O₂₄⁶⁻, de dimensões bastante avantajadas) ao interior dos poros de menores dimensões, o que também contribui para reduzir a dispersão metálica.

Um outro fator que pode estar contribuindo para que o catalisador sulf-Mo,Ni/P54Ox-w,400 tenha apresentado uma atividade para HDO consideravelmente mais baixa é o elevado teor de grupos carboxílicos presentes no CA P54Ox, que foi tratado com o agente oxidante HNO₃. A saber, grupos superficiais oxigenados atuam como centros de ancoramento das espécies contendo os metais, particularmente dos íons Mo₇O₂₄⁶⁻. Conforme discutido na Subseção 4.1, ácidos carboxílicos decompõem-se em temperaturas abaixo de 400 °C. Dessa forma, quando o suporte impregnado é calcinado a 400 ou 500 °C, os ácidos carboxílicos são decompostos e isto faria com que as espécies contendo Mo, antes ancoradas nestes grupos, adquirissem mobilidade para se aglomerarem, reduzindo assim a dispersão do metal e, portanto, a atividade do catalisador.

Portanto, a atividade para HDO notavelmente menor do catalisador sulf-Mo,Ni/P54Ox-w,400 seria explicada tanto pela menor porosidade e ASE do suporte empregado, como pelo maior teor de acidez de sua superfície. No caso do catalisador sulf-Mo,Ni/P54Red-w,400, a atividade acabou mudando pouco em relação àquela verificada para o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400 porque, se por um lado o suporte P54Red apresentou ASE e porosidade menores do que a do suporte não modificado P54, o que não é favorável para a atividade do catalisador resultante, por outro a maior parte dos grupos ácidos do suporte P54 foi removida durante o tratamento redutivo em atmosfera de H₂, o que favoreceria a dispersão do Mo e, portanto, a atividade do catalisador

4.3.2.5. Caracterização do produto do HDT do ácido láurico

Os espectros FTIR do ácido láurico e do produto obtido a partir de seu HDT por 3h com o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400 são apresentados na Figuras 30. Conforme é possível verificar, as

absorções características do ácido láurico não podem ser mais notadas no produto do HDT, fazendo-se presentes, basicamente, apenas absorções características de alcanos (ver discussão pertinente no início da Subseção 4.3). Estes resultados confirmam o sucesso das reações de HDO.

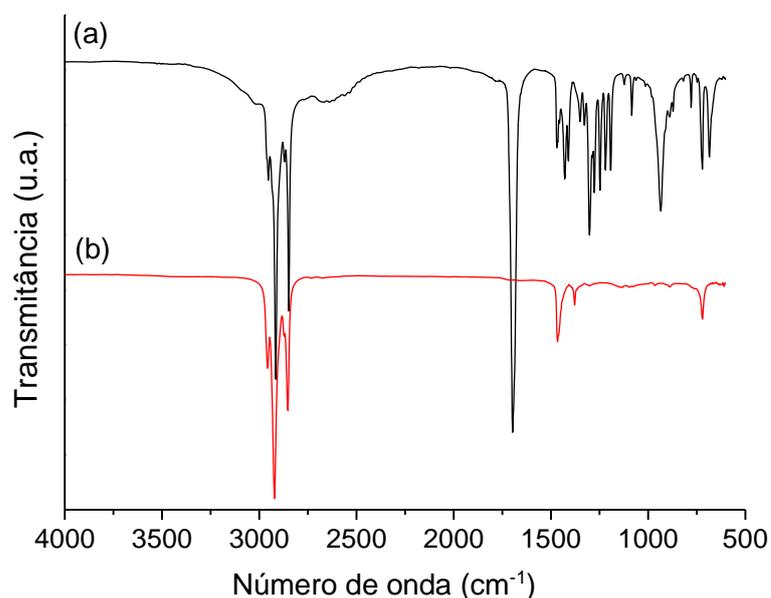


Figura 30. Espectros de FTIR do (a) ácido láurico e do (b) produto de seu HDT (3 h) com o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400.

Na Figura 31, é apresentado o cromatograma GC/FID do produto em questão, onde é constatada basicamente, a presença de dois picos com intensidades semelhantes correspondentes ao dodecano (produto da reação de hidrogenação/desidratação do ácido láurico; Equação 2), e ao undecano (produto das reações de descarboxilação e descarbonilação; Equações 3 e 4, respectivamente). (As Equações 2, 3 e 4 são apresentadas na Subseção 4.3)

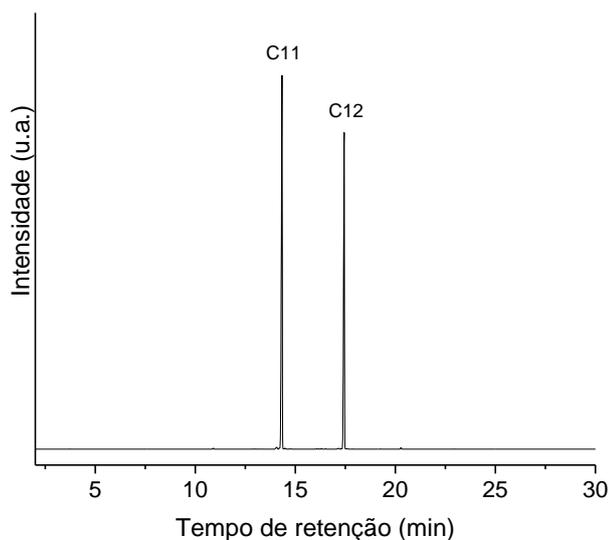


Figura 31. Cromatograma GC/FID do produto da reação de HDT do ácido láurico com o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400.

Uma constatação importante que pode ser feita a partir do cromatograma em questão é que praticamente não houve formação de alcanos com menor número de carbono do que 11 e nem de alcanos ramificados, ou seja, as reações de craqueamento e isomerização das cadeias não ocorreram em considerável extensão. Estas constatações podem ser consideradas como positivas ou negativas de acordo com o precursor lipídico empregado e com o produto que se deseja obter. Por exemplo, partindo de um óleo vegetal com predominância de cadeias C18, como os óleos de soja e de girassol¹¹⁷ a ocorrência de reações de craqueamento é desejável, caso seja preferível produzir, por exemplo, bioquerosene para aviação (o querosene para aviação é constituído predominantemente por alcanos contendo entre 9 e 15 átomos de carbono),¹¹⁸ mas indesejável, caso a preferência seja pela produção de diesel verde (o óleo diesel é constituído por hidrocarbonetos com 12 a 25 átomos de carbonos¹¹⁸). Já as reações de isomerização são desejáveis no caso de produção de bioquerosene para aviação, porque os compostos ramificados melhoram as propriedades a frio da mistura, mas indesejáveis se o objetivo for produzir diesel verde, porque os compostos ramificados reduzem o número de cetano da mistura.¹¹

4.3.2.6. Desoxigenação do ácido láurico em atmosfera inerte

Neste momento, é válido mencionar um teste prospectivo realizado com o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400 substituindo-se a atmosfera de H₂ por uma inerte, de N₂, mantidas as demais condições de reação idênticas. A principal motivação para isso foi que a substituição do H₂ é de grande interesse para a economicidade do processo visto que, além de o H₂ ser um insumo caro, seu emprego implica em elevados custos relacionados à segurança, visto tratar-se de um gás altamente explosivo. Repare que, se a atmosfera de H₂ não é empregada, já não faz mais sentido chamar o teste de HDT ou HDO.

Os resultados do teste mostraram-se bastante promissores, pois o produto da reação, após 3 horas, apresentou um IA que pode ser considerado baixo, 7,09. Assim, um estudo mais aprofundado acerca do efeito da atmosfera no processo de desoxigenação de compostos graxos e/ou lipídicos merece ser realizado. Como as reações de hidrogenação/desidratação e descarbonilação (Equações 2 e 4) envolvem o consumo de H₂, é possível inferir que, em atmosfera inerte, a desoxigenação do ácido láurico transcorreu via reações de descarboxilação (Equação 3).

4.3.2.7. HDT do ácido láurico com catalisador na forma oxo

Foi realizado um teste com o catalisador oxo-Mo,Ni/P54-w,400, ou seja, na forma oxo, sem a realização da etapa de sulfetação. Entretanto, em vez da HDO, ocorreu foi a polimerização do material, que solidificou. Assim, não foi possível sequer determinar seu IA. Restou comprovada a importância de realizar a sulfetação do material para condução da HDO.

4.3.2.8. Comparação dos catalisadores preparados com um catalisador industrial de MoNi/Al₂O₃ sulfetado

Para efeitos de comparação, foi realizado um teste de HDT do ácido láurico empregando-se um catalisador industrial de sulfeto de Ni e Mo depositado sobre alumina (NiMoS/Al₂O₃) que é empregado pela Petrobras, em suas refinarias, no HDT de derivados de petróleo. O produto obtido, após 3h de reação, apresentou IA igual a 0,32, valor muito similar ao verificado para o produto obtido a partir do emprego do catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400, que foi de 0,38. Este resultado pode ser considerado muito alvissareiro para os catalisadores à base de Mo sulfetado depositado sobre CA preparados no presente trabalho visto que o catalisador industrial apresenta um sério empecilho para seu emprego no HDT de derivados de biomassa: o suporte de alumina é facilmente hidrolisado pela água formada no processo, levando à degradação do catalisador. Por sua vez, o suporte de carbono apresenta elevada resistência química, térmica e mecânica.

4.3.3. HDT catalítico do óleo de coco

O catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400, que apresentou a maior atividade para HDO nos testes de HDT do ácido láurico, foi então usado em testes com o óleo de coco. Após 3h, o produto obtido apresentou IA igual a 1,1. Este valor é mais alto do que o verificado nos testes com o ácido láurico sob condições idênticas (0,38; Entrada 12 na Tabela 11). Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que as moléculas de acilglicerídeos que compõem o óleo tem que ser primeiramente craqueadas (craqueamento primário, que pode ocorrer via hidrólise ou hidrogenólise) para formar propano e as cadeias graxas que, só então, são desoxigenadas⁵⁶. Assim, um maior período de tempo faz-se necessário para completar a desoxigenação do óleo em comparação com os ácidos graxos correspondentes.

Visando a promover uma completa desoxigenação do óleo de coco, o tempo de reação foi aumentado para 5h. De fato, este período de tempo permitiu que o produto atingisse um IA igual a zero. Com o HDT, as absorções de infravermelho presentes no espectro do óleo de coco (Figura 32a) desapareceram, sendo que o espectro do produto (Figura 32b) apresenta apenas absorções características de alcanos (ver discussões pertinentes no início da Subseção 4.3). Além disso, o cromatograma GC/FID do produto (Figura 33) contém apenas picos de alcanos. Estes resultados confirmam que uma desoxigenação praticamente completa do óleo de coco foi obtida.

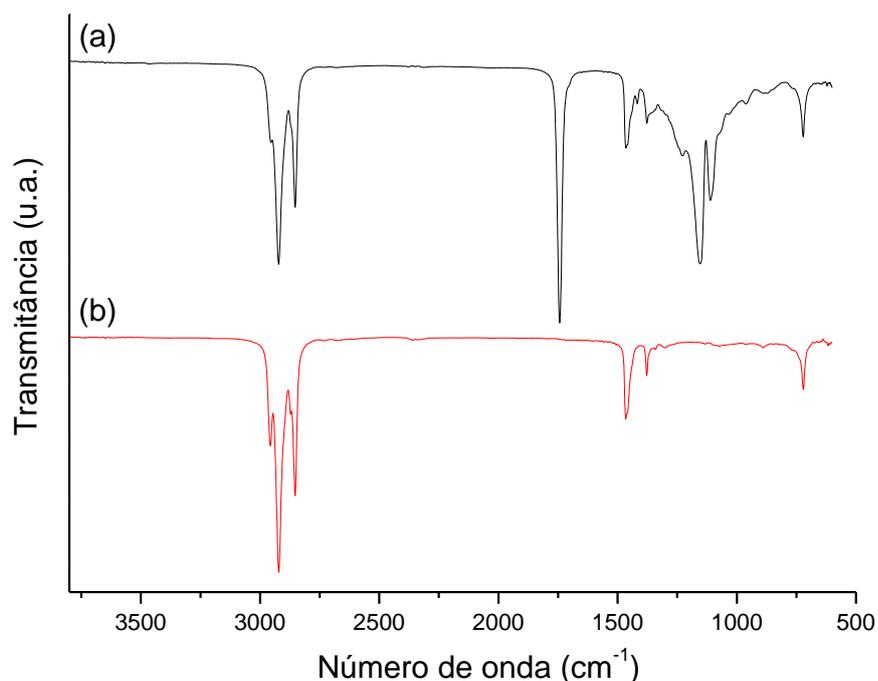


Figura 32. Espectros de FTIR do (a) óleo de coco e do (b) produto de seu HDT (5 h) com o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400.

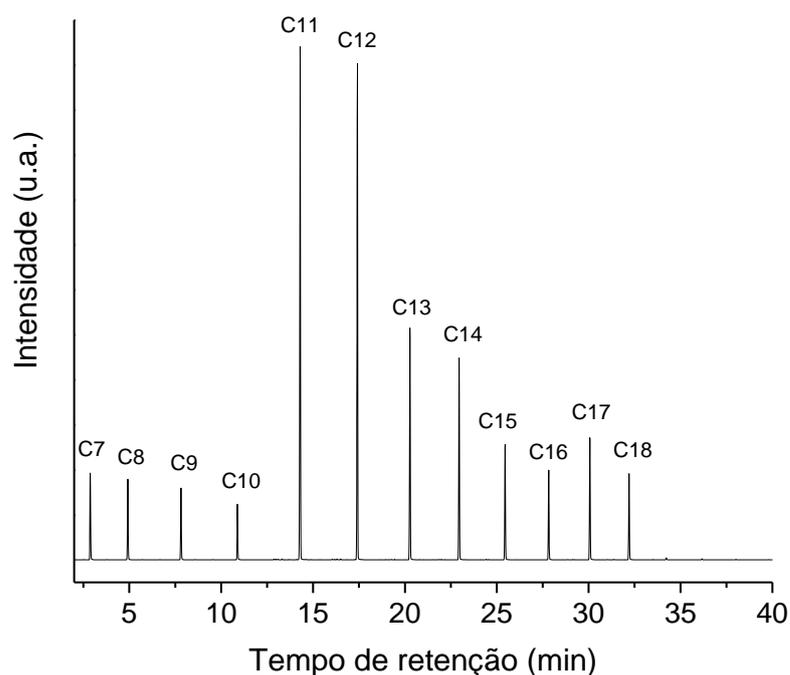


Figura 33. Cromatograma GC/FID do produto da reação de HDT do óleo de coco por 5 h com o catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400 (no cromatograma, os picos correspondem aos alcanos lineares).

Conforme esperado de acordo com a composição do óleo de coco¹¹⁷ e com o perfil de reações verificadas durante os testes prévios com o ácido oleico (Subseção 4.3.2.5), os principais picos presentes no cromatograma do produto do HDT do óleo de coco foram os do undecano e do dodecano, produtos da HDO das cadeias graxas C12 do óleo. Além disso, fizeram-se presentes também, em

menor intensidade, picos referentes a outros alcanos lineares, como C7-C10 e C13-C18 (produtos da decomposição das cadeias graxas C8, C10, C14, C16 e C18, as quais também têm contribuição significativa na composição do óleo de coco). É válido destacar que a mistura obtida situa-se na faixa de ponto de ebulição do querosene para aviação, o que evidencia o potencial de utilização do óleo de coco como precursor de bioquerosene para aviação. Entretanto, a ausência quase que total de compostos ramificados devido à baixa acidez dos suportes de carbono torna necessário o uso deste biocombustível em blendas com outros combustíveis com maior teor de alcanos ramificados e/ou cíclicos^{11, 118}, de forma a garantir que a mistura final tenha as propriedades a frio adequadas para o emprego na aviação. Outra alternativa, seria submeter a mistura a uma etapa adicional de HDT com um catalisador mais ativo para reações de hidroisomerização¹; entretanto, esta etapa adicional implica aumento de custo e diminui o rendimento do processo.

4.3.4. Reusabilidade dos catalisadores

A reusabilidade do catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400 foi testada utilizando-se a mesma amostra deste por quatro ciclos consecutivos de HDT do óleo de coco (duração de cada ciclo = 5h). Ao final de cada ciclo, o catalisador foi recuperado a partir do produto líquido por filtração e seco durante uma noite a 100 °C. Entre cada par de ciclos, houve uma pequena perda de catalisador (de 2 a 4%), a qual foi compensada reduzindo-se proporcionalmente a quantidade do substrato.

Em uma primeira série de ciclos, a etapa de sulfetação do catalisador foi realizada apenas antes do primeiro ciclo. Nesta condição, houve uma pequena, mas gradual perda de atividade para HDO a cada ciclo, a qual foi evidenciada por meio de aumentos do IA, que foram iguais a 0,0; 0,2; 1,1 e 2,0 para os testes consecutivos (Figura 34). Em uma segunda série de ciclos, a etapa de sulfetação do catalisador foi repetida antes de cada novo ciclo. Procedendo-se desta maneira, o IA do produto obtido manteve-se zero mesmo após o quarto ciclo, ou seja, a atividade para HDO do catalisador foi constante durante toda a série. Estes resultados revelam que, durante o HDT de precursores lipídicos com os catalisadores à base de Mo sulfetados suportados sobre CAs, uma pequena perda de atividade do catalisador acontece, o que pode ser atribuído a uma gradual oxidação da fase ativa devido à ação de compostos oxigenados formados no próprio processo (como H₂O e CO₂), com a substituição do enxofre por oxigênio (conforme mostrado na Subseção 4.3.2.6, óxidos de molibdênio não são ativos frente às reações de HDO). Entretanto, este efeito indesejado pode ser evitado assegurando-se que o grau de sulfetação do catalisador permaneça elevado realizando-se resulfetações periódicas.

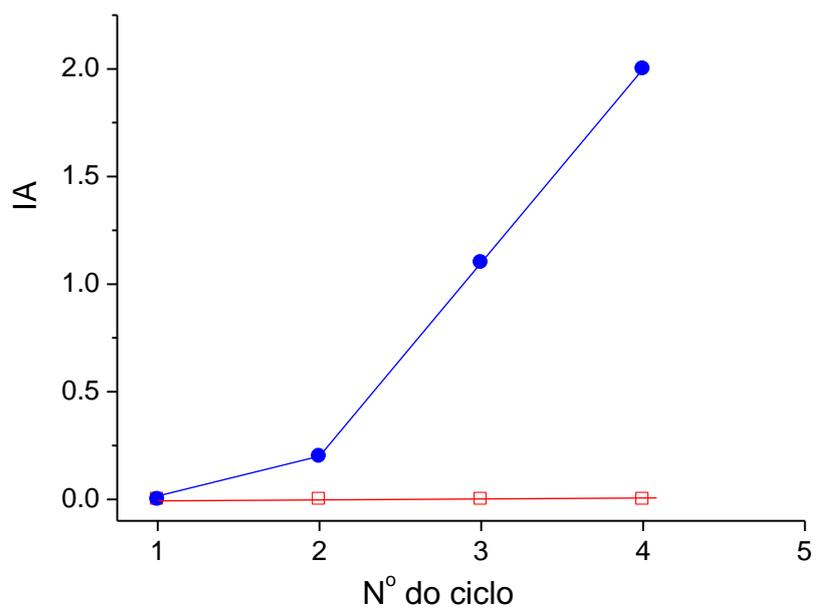


Figura 34. Gráfico do IA para os produtos do HDT (5 h) do óleo de coco com o catalisador Mo,Ni/P54-w,400 após sucessivos ciclos realizando-se a sulfetação do catalisador sulf-Mo,Ni/P54-w,400: (●) apenas antes do primeiro ciclo; (□) antes de cada novo ciclo.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente trabalho, foram sintetizados catalisadores de óxidos de Mo e Ni depositados sobre CA visando a seu emprego no HDT de precursores lipídicos para produção de biocombustíveis hidrocarbônicos (rota HEFA). Pela primeira vez, foi realizado um estudo sistemático acerca dos efeitos das condições de síntese sobre as propriedades e a performance dos catalisadores obtidos frente a reações de HDT. Especial atenção foi dada à investigação da influência da composição química da superfície do suporte sobre a dispersão dos metais ativos.

Como suporte, foram utilizados três CAs com diferentes graus de oxidação e acidez:

(i) um sintetizado via ativação química de casca de coco seca com H_3PO_4 , além de outros dois preparados pela modificação do CA original por meio de (ii) tratamento com solução de HNO_3 para aumento do teor de grupos superficiais ácidos e de (iii) tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 para remoção de grupos funcionais oxigenados (principalmente de grupos ácidos).

Os suportes apresentaram elevada área superficial específica, conforme requerido para a obtenção de uma elevada área de contato com os reagentes. Além disso, apresentaram significativo volume de mesoporos, o que é importante para permitir uma melhor difusão, por entre a rede de poros, das espécies contendo os metais ativos nas soluções impregnantes. Além disso, a presença de mesoporos favorece o acesso dos substratos aos sítios metálicos ativos no interior dos poros durante o emprego dos catalisadores.

A deposição dos metais foi feita a partir de soluções de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ empregando-se os métodos da impregnação incipiente e impregnação por via úmida. Após as deposições, os materiais foram secos e calcinados, gerando óxidos metálicos que, posteriormente, foram transformados *in situ* nos respectivos sulfetos antes de serem empregados em testes catalíticos de HDT, realizados com ácido láurico (um composto modelo) e óleo de coco.

Todos os catalisadores preparados apresentaram significativa atividade para HDO, em diferentes graus, sem propiciar ocorrência significativa de reações paralelas de hidrocraqueamento e hidroisomerização.

A adição do Ni como agente promotor estrutural do sulfeto de Mo melhorou a performance do catalisador (Ver explicação na Subseção 1.2.1.1). Entre todos os catalisadores produzidos, a maior atividade para HDO foi verificada para aquele preparado por meio de impregnações subsequentes do Mo e do Ni pelo método da via úmida, com a realização apenas de uma etapa intermediária de secagem entre as impregnações e procedendo-se a calcinação a 400 °C.

A atividade para HDO verificada foi muito similar àquela apresentada, sob condições idênticas, por um catalisador industrial de sulfeto de Ni e Mo depositado sobre alumina ($\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) empregado pela Petrobras no HDT de derivados de petróleo. Entretanto, é necessário destacar que este catalisador industrial apresenta um sério empecilho para seu emprego no HDT de derivados de biomassa: o suporte de alumina é facilmente hidrolisado pela água formada no processo, levando à degradação do

catalisador. Por sua vez, o suporte de carbono apresenta elevada resistência química, térmica e mecânica.

Diante do exposto, fica claro o potencial do catalisador desenvolvido e a importância dos trabalhos em desenvolvimento.

O trabalho realizado evidencia que os catalisadores preparados têm grande potencial de aplicação, por meio da rota HEFA, para o desenvolvimento de biocombustíveis com características similares aos tradicionais combustíveis de origem fóssil, contribuindo assim de forma significativa para a obtenção de uma matriz energética mundial mais sustentável.

A não ocorrência de reações de hidroisomerização das cadeias torna os catalisadores em questão mais indicados para a síntese de diesel verde com elevado índice de cetano. Para a produção de querosene para aviação, a mistura deve ser empregada misturada a outra fração, rica em compostos ramificados, de forma a garantir à mistura final propriedades a frio adequadas.

Como sugestões para a continuidade do desenvolvimento do processo de utilização dos catalisadores de sulfeto de Ni e Mo depositado sobre CA para a produção de biocombustíveis hidrocarbônicos, destacam-se:

- (i) testar os catalisadores em um sistema contínuo de reação, o que inclui a avaliação do tempo de desativação dos mesmos;
- (ii) realizar teste de escalonamento, o que permitiria, além do desenvolvimento do sistema em si, a obtenção dos produtos em quantidades adequadas para a realização de uma melhor caracterização, principalmente em relação ao desempenho, pois existem ensaios que requerem quantidade relativamente grandes de combustível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Brandão, R. D.; Freitas Júnior, A. M.; Oliveira, S. C.; Suarez, P. A. Z.; Prauchner, M. J. **The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel.** *Biomass Conversion and Biorefinery*, **11** (2021) 837-847.
- 2 Gamal, M. S.; Asikin-Mijan, N.; Arumugam, M.; Rashid, U.; Taufiq-Yap, Y. H. **Solvent-free catalytic deoxygenation of palm fatty acid distillate over cobalt and manganese supported on activated carbon originating from waste coconut shell.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **144** (2019) 104690.
- 3 Cândido, N. R.; Prauchner, M. J.; Vilela, A. O.; Pasa, V. M. D. **The use of gases generated from eucalyptus carbonization as activating agent to produce activated carbon: an integrated process.** *Journal of Environmental Chemical Engineering* **8** (2020) 103925.
- 4 Kordulis, E.; Sygellou, L.; Kordoulis, C.; Bourikas, K.; Lycourghiotis, A. **Probing the synergistic ratio of the NiMo/ γ -Al₂O₃ reduced catalysts for the transformation of natural triglycerides into green diesel.** *Applied Catalysis B: Environmental* **209** (2017) 12-22.
- 5 Sun, Z.; Wang, X.; Duan, L.; Sun, Z. **Deoxygenation-based CO₂ mitigation: State-of-the-art, challenges, and prospects.** *Green and Sustainable Chemistry* **40** (2023) 100758.
- 6 Nawaz, S.; Ahmad, M.; Asif, S.; Klemes, J. J.; Mubashir, M.; Munir, M.; Zafar, M.; Bokhari, A.; Mukhtar, A.; Saqib, S.; Khoo, K. S.; Show, P. L. **Phyllosilicate derived catalysts for efficient conversion of lignocellulosic derived biomass to biodiesel: A review.** *Bioresource Technology* **343** (2022) 126068.
- 7 Navqi, S. R.; Khoja, A. H.; Ali, I.; Navqi, M.; Noor, T.; Ahmad, A.; Luque, R.; Amin, N. A. S. **Recent progress in catalytic deoxygenation of biomass pyrolysis oil using microporous zeolites for green fuels production.** *Fuel* **333** (2023) 126268.
- 8 Kordouli, E.; Pawelec, B.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A.; Fierro, J. L. G. **Hydrodeoxygenation of phenol on bifunctional Ni-based catalysts: Effects of Mo promotion and support.** *Applied Catalysis B: Environmental* **238** (2018) 147-160.
- 9 Borugadda, V. B.; Goud, V. V. **Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16** (2012) 4763-4784.
- 10 Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis de Aviação** (2018). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em 18/12/2022.
- 11 Prauchner, M. J.; Brandão, R. D.; de Freitas Júnior, A. M.; Oliveira, S. C. **Combustíveis Hidrocarbônicos Alternativos, com Ênfase para os Combustíveis Sustentáveis para Aviação.** *Revista Virtual de Química* (2023), no prelo, 1-21.
- 12 Karmakar, A.; Karmakar, S.; Mukherjee, S. **Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production.** *Bioresource Technology* **101** (2010) 7201–7210.
- 13 Singh, D.; Dilip Sharma, Soni, S. L.; Sharma, S.; Sharma, P. K.; Jhalani, A. **A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel.** *Fuel* **262** (2020) 116553.
- 14 Graboski, M. S.; McCormick, R. L. **Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines.** *Prog Energy Combust Sci.* **24** (1998) 124–164.
- 15 Iha, O. K. **Produção e análises de bio-óleo e biodiesel utilizando oleaginosas que possam contribuir para o aumento da matriz energética renovável brasileira.** Universidade de Brasília, Brasília, DF, Dissertação (Mestrado), 2010.
- 16 Garcia, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Dissertação (Mestrado), 2006.

- 17 Kubicka, D.; Simacek, P.; Zilkova, N. **Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts.** *Top. Catal.* **52** (2009) 161–168
- 18 Crabbe, E.; Nolasco-Hipolito, C.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K.; Ishizaki, A. **Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties.** *Process Biochem.* **37** (2001) 65–71.
- 19 Ranganaa, W. M. D.; Wickramasinghe, I. **Comparison of physicochemical characteristics of virgin coconut oils from traditional and hybrid coconut varieties.** *Journal of Agriculture and Food Research* **12** (2023) 100554.
- 20 Hartera, L. V. L.; Santos, D. Q.; Fabris, J. D. **Destilação atmosférica do biodiesel derivado do óleo de macaúba ou do palmiste para obtenção da fração de ésteres leves para uso como combustível de aviação.** *Química Nova* **2** (2019) 143-148.
- 21 Sítio do Portal Statista, **Leading countries based on biofuel production worldwide in 2020.** Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/274168/biofuel-production-in-leading-countries-in-oil-equivalent/>>. Acessado em 14 dezembro 2022.
- 22 Milanez, A. Y.; Maia, G. B. S.; Guimarães, D. D.; Ferreira, C. L. A. **Biodiesel and renewable diesel in Brazil: recent overview and perspectives.** *BNDES* **28** (2022) 41-71.
- 23 Chavarría-Hernández, J. C.; Falcón-Valdés, J. A.; Pedrero-Alvarez, A. E.; Toledano-Thompson, T.; Barahona-Pérez, L. F.; Alzate-Gaviria, L.; Tapia-Tusell, R.; Polanco-Lugo, E.; Valdez-Ojeda, R. **Obtaining liquid biofuels through hydrodeoxygenation and transesterification of lipid extracts from *Scenedesmus* sp. Cultivated in synthetic domestic wastewater.** *Fuel* **330** (2022) 125639.
- 24 Luo, Y.; Zhou, X.; Pu, H.; Pan, H.; Feng, X.; Ding, W.; Ding, C.; Dang, Y. **Single stage catalytic hydrodeoxygenation of pretreated bio-oil.** *Bio Resources* **16** (2) (2021) 2747-2755.
- 25 Soares, G. A.; Pinto, H. Q.; Martins, J. V. B.; **Arcabouço regulatório e diretrizes de políticas: os desafios para a regulamentação de combustíveis sustentáveis de aviação drop-in.** *Revista Brasileira de Energia* **27** (2021).
- 26 Agência Nacional de Aviação Civil. **Combustíveis Sustentáveis para a Aviação** (2019). Disponível em: <<https://www.anac.gov.br/assuntos/paginas-tematicas/meio-ambiente/combustiveis-sustentaveis-para-a-aviacao>>. Acessado em 14 dezembro 2022.
- 27 Wang, W-C. **Techno-economic analysis of a bio-refinery process for producing Hydro-processed Renewable Jet fuel from *Jatropha*.** *Renewable Energy* **95** (2016) 63-73.
- 28 Wang, F. *et al.* **Hydrotreatment of vegetable oil for green diesel over activated carbon supported molybdenum carbide catalyst.** *Fuel* **216** (2018) 738-746.
- 29 Farah, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, característica de qualidade.** Editora LTC (2015).
- 30 Figueiredo, J. L.; Ramôa, R. **Catálise Heterogênea.** Fundação Calouste Gulbenkian (2007).
- 31 Brandão, R. D. **Hidroisomerização de n-parafinas de cadeia longa catalisada por metais platinícos depositados em silicoaluminofosfatos para produção de biocombustíveis,** Universidade de Brasília, DF, Dissertação (Mestrado), 2015.
- 32 European Technology and Innovation Platform Bioenergy. **HVO/HEFA – Visão Geral** (2023). Disponível em: <<https://www.etipbioenergy.eu/value-chains/products-end-use/products/hvo-hefa>>. Acessado em 16 dezembro 2022.
- 33 Silva, L. N.; Fortes, I. C. P.; de Sousa, F. P.; Pasa, V. M. D. **Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C.** *Fuel* **164** (2016) 329-338.

- 34 Reyna, E. A. R **Hidrotreatmento de aceite vegetal jatropha curcas I. para la producción de diesel verde**. Instituto Politécnico Nacional, México – DF (Tese), 2013.
- 35 Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W.; **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. (Wiley, 2003).
- 36 Haber, J.; Block, H.; Delmon, B. **Manual of methods and procedures for catalyst characterization**. *Pure Appl. Chem.* **67** (1995) 1257–1306.
- 37 Ramesh, A.; Shanthi, K.; Nguyen-Le, M-T. **NiMoS over Ti-incorporated mesoporous silicates for the hydrotreating of non-edible oils to bio-jet fuels**. *Molecular Catalysis* **518** (2022) 112113.
- 38 Wypych, F. **Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente**. *Quim. Nova* **25** (1) (2002) 83-88.
- 39 Grilc, M.; Veryasov, G.; Likozar, B.; Jesih, A.; Levec, J. **Hydrodeoxygenation of solvolysed lignocellulosic biomass by unsupported MoS₂, MoO₂, Mo₂C and WS₂ catalysts**. *Applied Catalysis B: Environmental* **163** (2015) 467–477
- 40 Ding, S.; Parlett, C. M. A.; Fan, X. **Recent developments in multifunctional catalysts for fatty acid hydrodeoxygenation as a route towards biofuels**. *Molecular Catalysis* **523** (2022) 111492.
- 41 Villarreal, A.; Ramírez, J.; Caero, L. C.; Villalón, P. C.; Gutiérrez-Alejandre, A. **Importance of the sulfidation step in the preparation of highly active NiMo/SiO₂/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts**. *Catalysis Today* **250** (2015) 60–65.
- 42 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**. *Appl. Catal. B* **98** (2010) 213–223..
- 43 Topsøe, H.; **The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, **322** (2007) 3-8.
- 44 Tuxen, A.; Gøbel, H.; Hinnemann, B.; Li, Z.; Kim, G. K.; Topsøe, H.; Lauritsen, J. V.; Besenbacher, F.; **An atomic-scale investigation of carbon in MoS₂ hydrotreating catalysts sulfide by organosulfur compounds**. *Journal of Catalysis* **281** (2011) 345-351.
- 45 Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E. **Hydrotreating Catalysis – Science and Technology**, Vol.11, Ed. Anderson, J.R and Boudart, M.; Springer Verlag Berlin, 1996.
- 46 Lauritsen, J. P.; Kibsgaard, J.; Olesen, G. H.; Moses, P. G.; Hinnemann, B.; Helveg, S.; Nørskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Lægsgaard, E.; Besenbacher, F. **Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts**. *Journal of Catalysis*. **249** (2007) 220–233.
- 47 van Haandel, L.; Bremmer, G.M.; Hensen, E. J. M.; Weber, Th. **Influence of sulfiding agent and pressure on structure and performance of CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts**. *Journal of Catalysis* **342** (2016) 27-39.
- 48 Furimsky, E. **Catalytic hydrodeoxygenation**. *Applied Catal. Gen.* **199** (2000) 147–190.
- 49 Cheng, S.; Wei, L.; Zhao, X.; Kadis, E.; Cao, Y.; Julson, J.; Gu, Z. **Hydrodeoxygenation of Prairie cordgrass bio-oil over Ni based activated carbon synergistic catalysts combined with different metals**. *New Biotechnology* **33** (4) (2016) 440-448.
- 50 E. Kordouli, E.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A.; Cole, R.; Vasudevan, P. T.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G. **HDO activity of carbon-supported Rh, Ni and Mo-Ni catalysts**. *Molecular Catalysis* **441** (2017) 209–220.

- 51 Elliott, D. C.; Hart, T. R. **Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil.** *Energy Fuels* **23** (2009) 631–637.
- 52 Prauchner, M. J.; Rodríguez-Reinoso, F. **Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study.** *Microporous and Mesoporous Materials* **152** (2012) 163–171.
- 53 Rodríguez-Reinoso, F. **The role of carbon materials in heterogeneous catalysis.** *Carbon* **36** (3) (1998) 159-175.
- 54 Mahdi, H. I.; Barzagan, A.; McKay, G.; Azelee, N. I. W.; Meili, L. **Catalytic deoxygenation of palm oil and its residue in green diesel production: A current technological review.** *Chemical Engineering Research and Design* **174** (2021) 158–187.
- 55 Şenol, O. I.; Ryymin, E. M.; Viljava, T. R.; Krause, A. O. I. **Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts.** *Journal. Mol. Catal. A Chem.* **268** (2007) 1-8.
- 56 Freitas Júnior, A. M. **Reações de hidrodessoxigenação aplicadas à produção de biocombustíveis parafínicos de cadeia longa a partir de óleos e gorduras,** Universidade de Brasília, DF, Dissertação (Mestrado), 2015.
- 57 Tiwari, R.; Rana, B. S.; Kumar, R.; Verma, D.; Kumar, R.; Joshi, R. K.; Garg, M. O.; Sinha, A. K. **Hydrotreating and hydrocracking catalysts for processing of waste soya-oil and refinery-oil mixtures.** *Catalysis Communications* **12** (2011) 559–562
- 58 Hita, I.; Palos, R.; Arandes, J. M.; Hill, J. M.; Castaño, P. **Petcoke-derived functionalized activated carbon as support in a bifunctional catalyst for tire oil hydroprocessing.** *Fuel Processing Technology* **144** (2016) 239–247.
- 59 Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. **Activated Carbon.** (Elsevier, 2006). doi:10.1016/B978-008044463-5/50015-7.
- 60 Strand, G. **Activated carbon for purification of alcohol.** Box 502221, 202, 12, Malmoe, Sweden, (2001).
- 61 Bansal, R. C.; Goyal, M. **Activated Carbon Adsorption.** (Taylor & Francis Group, LCC, 2005).
- 62 Kim, D. W.; Kil, H. S.; Nakabayashi, K.; Yoon, S. H.; Miyawaki, J. **Structural elucidation of physical and chemical activation mechanisms based on the microdomain structure model.** *Carbon N. Y.* **114** (2017) 98-105.
- 63 Cordero-Lanzac, T. *et al.* **Stability of an acid activated carbon based bifunctional catalyst for the raw bio-oil hydrodeoxygenation.** *Appl. Catal. B Environ.* **203** (2017) 389-399.
- 64 Neme, I.; Gonfa, G.; Mais, C. **Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review.** *Heliyon* **8** (2022) e11940.
- 65 Madela, P. M. **Carbeto de molibdênio suportado em carvões sulfonados como catalisador bifuncional para a hidrogenação do ácido levulínico a gama-valerolactona,** Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Doutorado (Tese), 2015.
- 66 Rosas, J. M.; Ruiz-Rosas, R.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero-Lanzac, T. **Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons.** *Carbon* **50** (2012) 1523-1537.
- 67 Badosz, T. J.; Ania, C. O. **Surface chemistry of activated carbons and its characterization.** *Activated Carbon Surfaces Environ. Remediat.* **7** (2006) 159-229.
- 68 Soudani, N.; Souissi-Najar, S.; Ouederni, A. **Influence of nitric acid concentration on characteristics of olive stone based activated carbon.** *Chinese J. Chem. Eng.* **21** (2013) 1425-1430.
- 69 Gokce, Y.; Aktas, Z. **Applied Surface Science Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol.** *Applied. Surf. Sci.* **313**

(2014) 352-359.

70 Shafeeyan, M. S.; Daud, W. M. A. W.; Houshmand, A.; Shamiri, A. **A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption.** *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **89** (2010) 143–151.

71 B. Steenberg. **Adsorption and Exchange of Ions on Activated Charcoal.** (1944).

72 Bandosz, T. J. **Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide.** *Carbon* **37** (3) (1999) 483-491.

73 Polovina, M.; Babic, B. B. K.; Dekansky, A. **Characterization of oxidized carbon cloth.** *Carbon N. Y.* **35** (1997) 1047-1052.

74 Guimarães, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm.** Universidade Federal da Paraíba, Dissertação (Mestrado) 2006).

75 Kalijadis, A. M. *et. al.* **Characterisation of surface oxygen groups on different carbon materials by the Boehm method and temperature-programmed desorption.** *Journal Serbian Chemical Society*, **76** (5) (2011) 757-768.

76 Tamon, H.; Okazaki, M. **Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics.** *Carbon N. Y.* **34** (1996) 741-746.

77 Mazet, M.; Farkhani, B.; Baudu, M. **Influence d'un traitement thermique ou chimique des charbons actifs sur l'adsorption de composés organiques.** *Water Res.* **28** (1994) 1609-1617.

78 Fernandes, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto.** Universidade Federal da Paraíba, Tese (Doutorado) 2008.

79 Strelko, V.; Malik, D. J. **Characterization and Metal Sorptive Properties of Oxidized Active Carbon.** **220** (2002) 213–220.

80 Ania, C. O.; Parra, J. B.; Pis, J. J. **Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds.** *Fuel Processing Technology* **79** (2002) 265-271.

81 Shim, J.; Park, S.; Ryu, S. **Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers.** *Carbon* **39** (2001) 1635–1642.

82 Julien, F.; Baudu, M. **Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon.** *Water Research* **32** (1998) 3414-3424.

83 Schmal, M. **Heterogeneous Catalysis and Its Industrial Applications.** Springer. Berlim, 2018.

84 Prauchner, M. J.; Oliveira, S. C.; Rodríguez-Reinoso, F.; **Tailoring Low-Cost Granular Activated Carbons Intended for CO₂ Adsorption.** *Frontiers in Chemistry* **8** (2020) 581133.

85 Schmal, M. **Catálise Heterogênea.** Synergia Editora. Rio de Janeiro, 2018.

86 Singh, Y. D.; Mahanta, P.; Bora, U. **Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production.** *Renew. Energy* **103** (2017) 490–500.

87 Brum, S. S. *et al.* **Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café.** *Quim. Nova* **31** (2008) 1048–1052.

88 Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G. **An overview of the chemical composition of biomass.** *Fuel* **89** (2010) 913–933.

- 89 Fernandes, S. *et al.* **Pt/carbon materials as bi-functional catalysts for n-decane hydroisomerization.** *Microporous Mesoporous Mater.* **163** (2012) 21–28.
- 90 Okhlopkova, L. B. **Properties of Pt/C catalysts prepared by adsorption of anionic precursor and reduction with hydrogen. Influence of acidity of solution.** *Appl. Catal. A Gen.* **355** (2009) 115–122.
- 91 Figueiredo, J.; Pereira, M. F.; Freitas, M. M.; Órfão, J. J. **Modification of the surface chemistry of activated carbons.** *Carbon N. Y.* **37** (1999) 1379–1389.
- 92 Li, N.; Ma, X.; Zha, Q.; Kim, k.; Chen, Y.; Song, C. **Maximizing the number of oxygen containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry,** *Carbon N. Y.* **49** (2011) 5002–5013.
- 93 Razdyakonova, G. I.; Kokhanovskaya, O.A.; Likholobov, V. A. **Influence of environmental conditions on carbon black oxidation by reactive oxygen intermediates.** *Procedia Eng.* **113** (2015) 43–50.
- 94 Boehm, H. P. **Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment.** *Carbon N. Y.* **40** (2002) 145–149.
- 95 Zielke, U.; Hüttinger, K. J.; Hoffman, W. P. **Surface-oxidized carbon fibers: III. Characterization of carbon fiber surfaces by the work of adhesion/pH diagram.** *Carbon* **34** (1996) 1007–1013.
- 96 Schönherr, J.; Buchheim, J. R.; Scholz, P.; Adelhelm, P. **Boehm Titration Revisited (Part II): A Comparison of Boehm Titration with Other Analytical Techniques on the Quantification of Oxygen-Containing Surface Groups for a Variety of Carbon Materials.** *Journal of Carbon Research* **4** (2) (2018) 22.
- 97 Tonhá, M. S.; Garnier, J. **Dinâmica dos metais em ambiente costeiro contaminado por atividade metalúrgica (Baía de Sepetiba - RJ).** (Universidade de Brasília, 2021).
- 98 Thommes, M. *et al.* **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** *Pure Appl. Chem.* **87** (2015) 1051–1069.
- 99 Jaramillo, J.; Álvarez, P. M.; Gómez-Serrano, V. **Oxidation of activated carbon by dry and wet methods surface chemistry and textural modifications.** *Fuel Process. Technol.* **91** (2010) 1768–1775.
- 100 Janus, P. *et al.* **Chemically activated poly(furfuryl alcohol)-derived CMK-3 carbon catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene.** *Catal. Today* **235** (2014) 201–209.
- 101 Gokce, Y.; Aktas, Z. **Applied Surface Science Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol.** *Appl. Surf. Sci.* **313** (2014) 352–359.
- 102 Vivo-Vilches, J. F.; Bailón-García, E.; Pérez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F.; Maldonado-Hódar, F. J. **Tailoring the surface chemistry and porosity of activated carbons: Evidence of reorganization and mobility of oxygenated surface groups.** *Carbon N. Y.* **68**, 520–530 (2014).
- 103 Aburub, A.; Wurster, D. E. **Phenobarbital interactions with derivatized activated carbon surfaces.** *J. Colloid Interface Sci.* **296** (2006) 79–85).
- 104 Song, X.; Liu, H.; Cheng, L.; Qu, Y. **Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption.** *Desalination* **255** (2010) 78–83.
- 105 Rambabu, N.; Badoga, S.; Soni, K. *et al.* **Hydrotreating of light gas oil using a NiMo catalyst supported on activated carbon produced from fluid petroleum coke.** *Front. Chem. Sci. Eng.* **8** (2014) 161–170.

- 106 Alam, U.; Kumar, S.; Bahnmann, D.; Koch, J.; *et. al.* **Harvesting visible light with MoO₃ nanorod modified by Fe (III) nanocluster for effective photocatalytic degradation of organic pollutants.** *Physical Chemistry Chemical Physics* **20(6)** (2018).
- 107 Rathnasamy, R.; Thangamuthu, R.; Alagan, V. **Sheet-like orthorhombic MoO₃ nanostructures prepared via hydrothermal approach for visible-light-driven photocatalytic application.** *Research Chemical Intermediates* **44** (2018) 1647–1660.
- 108 Liu, H.; Hu, H.; Wang, J.; Niehoff, P.; He, X.; Paillard, E.; Eder, D.; Winter, M.; Li, J. **Hierarchical Ternary MoO₂/MoS₂/Heteroatom-Doped Carbon Hybrid Materials for High-Performance Lithium-Ion Storage.** *ChemElectroChem*, **3(6)** (2016), 922 - 932.
- 109 Zhang, H.; *et. al.* **Synthesis of micro-mesoporous materials ZSM-5/FDU-12 and the performance of dibenzothiophene hydrodesulfurization.** *RSC Advances* **7** (2017) 28038-28047.
- 110 Samaniego-Benitez, J. E.; *et. al.* **Synthesis and structural characterization of MoS₂ micropiramids.** *Journal of Materials Science* **55** (2020) 12203–12213.
- 111 Shukla, A.; Bhat, S. D.; Pillai, V. K. **Simultaneous unzipping and sulfonation of multi-walled carbon nanotubes to sulfonated graphene nanoribbons for nanocomposite membranes in polymer electrolyte fuel cells.** *Journal of Membrane Science* **520** (2016) 657-670.
- 112 Cant, D. J. H.; *et. al.* **Surface Properties of Nanocrystalline PbS Films Deposited at the Water–Oil Interface: A Study of Atmospheric Aging.** *Langmuir* **31** (2015) 1445–1453.
- 113 Basha, I. K.; El-Monaem, E. M.; Khalifa, R. E.; Omer, A. M.; Eltaweil, A. S. **Sulfonated graphene oxide impregnated cellulose acetate floated beads for adsorption of methylene blue dye: optimization using response surface methodology.** *Scientific Reports* **12** (2022) 9339.
- 114 Silva, C. A. A.; Silva, C. F.; Matos, J. M. E. **Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético** *Cerâmica* **64** (2018) 454-465.
- 115 Medeiros, S. A. S. L.; Farias, A. F. F.; Santos, I. M. G. **Síntese de Trióxido de Molibdênio com Diferentes Estruturas e Microestruturas pelo Método Pechini Modificado: Uma Nova Proposta Metodológica.** *Rev. Virtual Quim.* **13 (2)** (2021) 494-508.
- 116 Rojas, S.; Roble, M.; Morales-Ferreiro, J. O.; Diaz-Droguett, D. E. **Comparative study on the hydrogen storage capacity of crystalline and amorphous nanomaterials of MoO₃: effect of a catalytic Pd capping.** *Ionics* **24** (2018) 3101–3111.
- 117 Firestone, D. **Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes** (Third Edition. ed. AOCS press, Urbana, USA, (2013).
- 118 Prauchner, M. J.; Brandão, R. D.; de Freitas Júnior, A. M.; Oliveira, S. C. **Combustíveis Derivados do Petróleo: Obtenção, Propriedades e Usos.** *Rev. Virtual Quim.* **15 (1)** (2023) 43-60.
- 119 Laurent, E.; Delmon, B. **Deactivation of a Sulfided NiMo/γ-Al₂O₃ during the Hydrodeoxygenation of Bio-Oils: Influence of a High Water Pressure.** *Stud. Surf. Sci. Catal.* **88** (1994) 459–466.
- 120 Soni, K. *et. al.* **3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental*, **90** (2009), 55-63.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 09 de maio de 2023.

 Documento assinado digitalmente
ANTONIO MARTINS DE FREITAS JUNIOR
Data: 09/05/2023 23:42:16-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Assinatura do discente: _____

Programa: Pós-graduação em Química (PPGQ)

Nome completo: Antônio Martins de Freitas Júnior

Título do Trabalho: Síntese de catalisadores à base de molibdênio suportado sobre carbono e seu emprego na produção de biocombustíveis hidrocarbônicos por meio do hidrocessamento de precursores lipídicos

Nível: () Mestrado (X) Doutorado

Orientador: Marcos Juliano Prauchner