

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

**SÍNTESE DE CATALISADORES DE Pt/C VISANDO À  
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS HIDROCARBÔNICOS  
PELA ROTA HEFA: INFLUÊNCIA DO PROCEDIMENTO DE  
IMPREGNAÇÃO E DA COMPOSIÇÃO DA SUPERFÍCIE DO  
SUPORTE DE CARBONO**

RUANA DOMINGOS BRANDÃO

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 DE Pt/C VISANDO À  
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS HIDROCARBÔNICOS  
PELA ROTA HEFA: INFLUÊNCIA DO PROCEDIMENTO DE  
IMPREGNAÇÃO E DA COMPOSIÇÃO DA SUPERFÍCIE DO  
SUPORTE DE CARBONO**

*Tese de Doutorado apresentada à  
Universidade de Brasília como parte das  
exigências do Programa de Pós-  
graduação em Química para obtenção  
do título de Doutora.*

*Orientador: Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner*

**RUANA DOMINGOS BRANDÃO**

Brasília-DF

2023

# **Folha de Aprovação**

*“Tudo aquilo que o homem ignora, não existe para ele. Por isso o universo de cada um se resume ao tamanho do seu saber.*

*(Albert Einstein)*

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*

*(Arthur Schopenhauer)*

## **Agradecimentos**

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida e por todas as bênçãos que me concedeu para que eu pudesse realizar este, e todos os demais, objetivos da minha vida. Ainda em primeiro lugar, agradeço a meus amados pais, Delson e Vera, que, em sua humildade me ensinaram, principalmente através de seus exemplos, o caráter, a força, a determinação e honestidade que devemos levar na busca de cada conquista. Agradeço por cuidarem de mim sempre com tanto amor e dedicação em cada momento da minha vida e por sempre acreditarem em minha capacidade! E agradeço também aos meus irmãos, Regina e Pedro, por serem os amigos de toda uma vida, por sempre me fazerem sorrir e por sempre estarem ao meu lado!

Agradeço à minha filha Diana, por ser minha maior fonte de força e determinação em tudo que faço. Por me chamar para brincar todos os dias, com seu sorrisinho sapeca, me lembrando qual deve ser o principal motivo de tudo que fazemos, que é ser feliz nessa passagem pela vida. Essa que apareceu em minha vida no meio desse curso, e me fez mudar e ressignificar tantas coisas, me fazendo experimentar o que é na verdade o amor incondicional e fazendo de mim uma pessoa muito melhor e mais forte que antes! Assim como agradeço ao pai da minha filha, Alisson, por ter estado presente em grande parte dessa jornada, além de cuidar sempre com muito amor, carinho e dedicação da nossa pequena.

Agradeço em especial ao meu admirável professor orientador, Marcos Juliano, por sempre estar disponível para nos ajudar em todas as etapas do trabalho, por nos ensinar o verdadeiro significado de excelência, por compartilhar sem reservas seus exímios conhecimentos. Agradeço pela paciência e pela compreensão extremas que teve conosco ao longo deste trabalho. Por ter se tornado um verdadeiro amigo, a quem muito admiro e que levarei de exemplo para toda a vida.

Agradeço ao amigo e grande parceiro de projeto, Antônio, “ou Toni”, que vivenciou cada uma das (muitas) dificuldades deste trabalho, sempre disposto a ajudar e sempre com uma história para descontrair as árduas horas de trabalho. Agradeço por compartilhar os longos trajetos na estrada, nas idas e vindas para UnB, além de ser companheiro nas filas no RU e nas reações infundáveis... Agradeço pelas aulas de mecânica na manipulação dos tantos cilindros de gás, válvulas, chaves, parafusos, etc. Agradeço por compartilharmos este período memorável de mestrado e doutorado. E agradeço muito pela sincera amizade formada ao longo desta caminhada, é um presente muito valioso que seguirá conosco.

Agradeço também à outra grande parceira de projeto, Silvia, por ajudar prontamente sempre que precisamos, sempre compartilhando seus conhecimentos e experiência com sua serenidade e bom humor. Agradeço aos demais colegas de laboratório, Bethânia, Carlos Magno, Victor Pacheco, Ana Caroline, Elton, Breno, Rômulo, Gleison, João Paulo, Daniel por muitos aprendizados, pela amizade e por tantas vezes ajudarem prontamente. Agradeço ainda aos professores Paulo Suarez, José Linhares, Fábio, Sarah, Andressa, Gesley, Zeca, Silvia, Júlio, por toda a ajuda prestada, por dividirem prontamente seus conhecimentos de diversas formas, contribuindo para o enriquecimento deste trabalho.

Agradeço ao meu companheiro e melhor amigo Eder, por todo o amor e carinho dedicados, por me ouvir, por compreender minhas ausências, por me apoiar sempre, por me incentivar sempre ao melhor, por me ajudar e por sempre cuidar de mim! Agradeço por me fazer crescer, por estar sempre ao meu lado, por ser meu porto seguro, por me fazer sorrir e, principalmente, por escolher compartilhar sua vida comigo!

Agradeço às melhores amigas que alguém pode ter nesse mundo, Camila, Priscila e Andressa, que estão presentes em todos os momentos importantes da minha vida, cujas amizades transcendem tempo ou distância. Agradeço por poder compartilhar minha vida com vocês, por tantas vezes me ouvirem, por me ajudarem sempre que precisei, por serem verdadeiros exemplos de mulheres fortes e maravilhosas pra mim!

Agradeço ao Instituto Federal de Goiás, Campus Formosa, do qual faço parte do quadro de servidores técnicos-administrativos, pelo apoio prestado ao longo deste trabalho, me permitindo executar todas as etapas do projeto em concomitância com a atuação enquanto servidora deste Campus, concedendo ainda um período de afastamento para cumprimento da parte experimental do trabalho. Agradeço em especial à minha colega de trabalho e amiga, Nayara Luiz, por dividir em paralelo comigo esta jornada tripla de servidoras, doutorandas e mães, por toda compreensão e ajuda prestadas, por toda palavra de força e incentivo!

Agradeço aos colaboradores da Universidade de Brasília que tanto nos auxiliaram ao longo deste trabalho, em especial ao Arthur, da mecânica, por sempre nos socorrer nos consertos do reator; ao Allan, Lenine e Arthur por todo o auxílio nas análises realizadas na Central Analítica; e ao Técnico Myller e ao Professor Jeremie Garnier da Geoquímica, pelo auxílio nas análises de ICP. Agradeço à Luciene e à Larissa por toda prestatividade em nos orientar e passar informações importantes ao longo dessa década de trabalhos entre o mestrado e o doutorado.

Aos exímios 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 contribuição nas discussões deste trabalho.

Agradeço aos membros da banca examinadora Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira, Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva, Prof. Dr. Vianney Oliveira dos Santos Junior e Prof<sup>a</sup>. Dra. Andressa Regina Vasques Mendonça pela aceitação do convite em compor este momento impar da minha vida e pelas sugestões à pesquisa realizada.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

**Sou muitíssimo e eternamente grata!!!**

## Sumário

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	18
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO.....	18
1.2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA .....	20
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS PARAFÍNICOS .....	22
2.2. HIDROTRATAMENTO (HDT).....	23
2.2.1. Hidrodesoxigenação (HDO).....	25
2.2.2. Hidrocraqueamento (HCC).....	29
2.3. CATÁLISE BIFUNCIONAL .....	30
2.4. CARBONOS ATIVADOS (CAs) .....	31
2.4.1. Utilização da casca de coco seco como matéria-prima na produção de carbonos ativados .....	33
2.4.2. Sínteses de carbonos ativados.....	35
2.4.2.1. Ativação física .....	35
2.4.2.2. Ativação química com agentes desidratantes .....	36
2.4.3. Composição química da superfície dos carbonos ativados .....	36
2.4.4. Modificação da química de superfície de CAs .....	39
2.4.4.1. Funcionalização ácida (tratamento oxidativo) .....	39
2.4.4.2. Remoção dos grupos de superfície via tratamento térmico (tratamento redutor) .....	40
2.5. HDT DE TRIGLICERÍDEOS VISANDO À OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS HIDROCARBÔNICOS.....	42
2.5.1. Precursores lipídicos .....	44
2.5.2. Catalisadores mais utilizados no HDT de triglicerídeos .....	46
2.5.3. Estado da Arte.....	47
<b>CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	52
3.1. MATERIAIS .....	52



3.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES .....	52
3.2.1. Síntese do suporte de carbono ativado .....	52
3.2.2. Funcionalizações e tratamentos do suporte de carbono ativado .....	53
3.2.2.1. Tratamento oxidativo com ácido nítrico .....	53
3.2.2.2. Tratamento redutor com hidrogênio .....	54
3.2.3. Deposição metálica .....	54
3.2.3.1. Impregnação pela via úmida (com excesso de solvente) .....	55
3.2.3.2. Impregnação por umidade incipiente.....	55
3.2.4. Tratamentos de calcinação e redução .....	56
3.2.5. Sistema de nomenclatura geral dos catalisadores sintetizados .....	57
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	58
3.3.1. Análise elementar.....	58
3.3.2. Análise da morfologia de poros por adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	58
3.3.3. Determinação da acidez pelo método de Boehm .....	58
3.3.4. Determinação dos grupos ácidos por TPD .....	60
3.3.5. Difração de raios-X.....	62
3.3.6. Determinação do teor de cinzas e teor de umidade.....	63
3.3.7. Análises de ICP-OES para determinação do teor metálico .....	63
3.3.8. Análises de XPS.....	65
3.3.9. Análise da distribuição do tamanho de partícula por EDX/TEM.....	65
3.4. REAÇÕES DE HIDROTRATAMENTO (HDT) .....	66
3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE HDT .....	67
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>69</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES .....	69
4.1.1. Caracterização do CA não modificado.....	69
4.1.1.1. Caracterização estrutural do CA não modificado.....	69
4.1.1.2. Caracterização da morfologia de poros do CA não modificado.....	70

4.1.1.3. Caracterização da composição química do CA não modificado .....	72
4.1.2. Caracterização do CA tratado com HNO <sub>3</sub> .....	75
4.1.3. Caracterização do CA tratado termicamente em atmosfera de H <sub>2</sub> .....	76
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	77
4.3. TESTES DE HIDROTRATAMENTO .....	83
4.3.1. Hidrotratamento não catalítico do ácido láurico .....	85
4.3.1.1. Estudo dos mecanismos reacionais proporcionados pelo efeito térmico e do perfil cromatográfico do produto obtido .....	87
4.3.2. Hidrotratamento catalítico: avaliação dos métodos de preparação dos catalisadores de Pt/C .....	93
4.3.2.1. Efeito da metodologia de impregnação .....	93
4.3.2.2. Efeito da composição da superfície do suporte .....	94
4.3.2.3. Efeito da acidificação da solução impregnante com HCl .....	98
4.3.3. Hidrotratamento catalítico do ácido láurico: comparação dos catalisadores de Pt/C preparados com outros catalisadores .....	101
4.3.4. Hidrotratamento catalítico do ácido láurico: efeito da reredução .....	105
4.3.5. Hidrotratamento catalítico do ácido láurico: efeito da atmosfera .....	106
4.3.6. Hidrotratamento do óleo de coco .....	107
4.3.6.1. Reusabilidade dos catalisadores .....	113
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>115</b>
5.1. CONCLUSÕES .....	115
5.1. PERSPECTIVAS .....	116
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>118</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Rotas para desoxigenação catalítica de derivados de biomassa a hidrocarbonetos. (Adaptado de Senol <i>et al.</i> ) <sup>34</sup> .....	25
<b>Figura 2</b> - Representação geral desbalanceada do craqueamento de um triglicerídeo (1), levando a formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. (Adaptada de Suarez <i>et. al.</i> ) <sup>38</sup> .....	29
<b>Figura 3</b> - Tipos de seletividade observadas em suportes porosos. ....	31
<b>Figura 4</b> - Tipos de poros de um carbono ativado (Adaptado de Siara <i>et al.</i> ) <sup>47</sup> .....	32
<b>Figura 5</b> - Representação da estrutura do coco verde (Adaptado de Marafon <i>et al.</i> ) <sup>56</sup> .....	34
<b>Figura 6</b> - Estruturas químicas representativas da celulose (a) e da lignina (b) .....	35
<b>Figura 7</b> – 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 $\pi$ em planos basais do carbono (Adaptado de Montes-Morán <i>et al.</i> ) <sup>64</sup> .....	38
<b>Figura 8</b> - Modelo proposto para a estabilização da superfície dos CAs mediante tratamento térmico com N <sub>2</sub> (gás inerte) e H <sub>2</sub> . As estruturas C e D são formadas com N <sub>2</sub> , enquanto as estruturas D e E são formadas em H <sub>2</sub> . A estrutura D é mais abundante em carbonos tratados com H <sub>2</sub> devido à maior concentração de radicais CH <sub>2</sub> . (Adaptada de Menéndez <i>et al.</i> ) <sup>63</sup> .....	41
<b>Figura 9</b> - Representação de injeção tardia devido a tamanho de gota maior no combustível (Adaptado de Teixeira <i>et al.</i> ) <sup>86</sup> .....	43
<b>Figura 10</b> - Esquema de reações para a rota HEFA .....	44
<b>Figura 11</b> - Procedimentos de calcinação/redução dos catalisadores. ....	56
<b>Figura 12</b> - Esquema representativo da nomenclatura dos suportes e catalisadores produzidos. ....	57
<b>Figura 13</b> - Grupos superficiais oxigenados e suas temperaturas de decomposição. (Figura elaborada com base nas ref. [ <sup>119,120,121,122,123,124</sup> ]).....	60
<b>Figura 14</b> - Grupos oxigenados na superfície de carbonos ativados e suas decomposições por TPD. (Adaptado de Figueiredo <i>et al.</i> ) <sup>116,118</sup> .....	61
<b>Figura 15</b> - Curvas de TPD de CO, CO <sub>2</sub> e O para o CaCO <sub>3</sub> . ....	62
<b>Figura 16</b> – Representação 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. ....	66
<b>Figura 17</b> - Difratoograma de raios-X do CA P54. ....	70

<b>Figura 18</b> - Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> do CA P54. O símbolo fechado corresponde à adsorção; e aberto, à dessorção.....	71
<b>Figura 19</b> - Espectro de XPS do CA P54.....	73
<b>Figura 20</b> - Espectro de XPS de alta resolução para (a) C1s e (b) O1s no CA P54.....	73
<b>Figura 21</b> - Curvas TPD para m/z 28 (CO) e 44 (CO <sub>2</sub> ) para o CA P54.....	74
<b>Figura 22</b> - Curvas TPD para m/z 28 (CO) e 44 (CO <sub>2</sub> ) dos CAs preparados.....	75
<b>Figura 23</b> - Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos CAs P54, P54Red e P54Ox. Símbolos fechados correspondem à adsorção; abertos, à dessorção.....	76
<b>Figura 24</b> - Mapeamento por EDX/TEM para alguns catalisadores selecionados: (a) Pt/P54-i; (b) Pt/P54-i,ac; (c) Pt/P54Ox-w; (d) Pt/P54Red-w,ac.....	79
<b>Figura 25</b> - Espectros de alta resolução de Pt4f de alguns catalisadores representativos.....	80
<b>Figura 26</b> - Análise de DRX do suporte P54 e de seus catalisadores bifuncionais derivados. (*Picos de difração da Pt).....	82
<b>Figura 27</b> - Espectros de FTIR, obtidos por ATR, do óleo de coco, do ácido láurico e do dodecano.....	85
<b>Figura 28</b> - Espectros de FTIR do ácido láurico, do produto do teste de hidrotratamento não catalítico da reação (branco) e do produto da reação com o CA P54.....	86
<b>Figura 29</b> - Cromatograma (GC/MS) do produto da reação do ácido dodecanoico (láurico) em ausência de catalisador.....	87
<b>Figura 30</b> -Região relativa aos alcanos ≥C14 do cromatograma (GC/MS) do produto da reação do ácido dodecanoico (ácido láurico) em ausência de catalisador. Os picos relativos aos n-alcanos com X átomos de carbono são identificados por CX; as cetonas, pelo número correspondente à <b>Tabela 12</b> .....	89
<b>Figura 31</b> - Região relativa aos compostos <C11 do cromatograma (GC/MS) do produto da reação do ácido dodecanoico (láurico) em ausência de catalisador.....	91
<b>Figura 32</b> - TPD de CO, CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O referentes à análise de simulação dos tratamentos de calcinação (atmosfera inerte) e de redução (atmosfera de H <sub>2</sub> ), para o suporte P54Ox, com saídas em função da temperatura (a) e do tempo dos procedimentos, em minutos (b).....	97
<b>Figura 33</b> - Cromatogramas de GC-FID dos produtos de HDO do ácido láurico com (a) Pt/P54Red-w,ac e com (b) Pt/SAPO-11.....	102
<b>Figura 34</b> - Espectros de FTIR comparativos para o ácido láurico puro, e para os respectivos produtos de sua HDO com os catalisadores Pt/SAPO-11, Pd/C e Pt/P54Red-i, ac.....	104
<b>Figura 35</b> - Espectros de FTIR do óleo de coco puro, do produto da reação do óleo de coco com Pt/SAPO-11 e do produto da HDO do óleo de coco com Pt/P54Red-w,ac.....	108

<b>Figura 36</b> - Cromatogramas de GC-FID dos produtos de HDO do óleo de coco com (a) Pt/SAPO-11 e com (b) Pt/P54Red-w,ac.....	110
<b>Figura 37</b> - Esquema proposto para as principais reações que ocorrem durante a hidrodessoxigenação de óleos e gorduras vegetais e animais.....	112
<b>Figura 38</b> - Cromatogramas GC-FID do (a) produto HDO do óleo de coco e (b) amostra de querosene de aviação comercial. ....	113

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Produção mundial de coco, área colhida e rendimento nos anos de 2018 a 2021. <sup>55,57</sup> .....	34
<b>Tabela 2</b> - Composição em ácidos graxos do óleo de coco. (Adaptada de Graboski e McCormick) .....	45
<b>Tabela 3</b> - Propriedades de catalisadores usados na conversão de óleos vegetais para biocombustíveis parafínicos (Adaptada de Khan et al <sup>105</sup> ).....	48
<b>Tabela 4</b> - Composição em ácidos graxos de vários óleos vegetais. (Adaptada de Khan et al. <sup>105</sup> ) .....	49
<b>Tabela 5</b> - Caracterização da morfologia de poros dos CAs sintetizados. ....	71
<b>Tabela 6</b> - Dados correspondentes ao teor de cinzas, análise elementar e titulação dos CAs preparados. ....	72
<b>Tabela 7</b> - Porcentagem de Pt nos catalisadores determinada por ICP/OES.....	78
<b>Tabela 8</b> - Caracterização das partículas de Pt para alguns catalisadores selecionados. ....	78
<b>Tabela 9</b> - Composição elementar por XPS para alguns catalisadores selecionados. ....	81
<b>Tabela 10</b> - Caracterização da morfologia de poros dos catalisadores bifuncionais sintetizados. .....	83
<b>Tabela 11</b> - IA para os produtos dos testes de hidrotratamento, por 8h, do ácido láurico puro, em presença do CA P54 ou de um catalisador preparado a partir da deposição da Pt sobre o CA P54 (a redução <i>in situ</i> foi realizada em todos testes e temperatura reacional de 375 °C).....	86
<b>Tabela 12</b> - Relação de alquilundecilcetonas identificadas no cromatograma (GC/MS) do produto da reação do ácido láurico em ausência de catalisador. ....	90
<b>Tabela 13</b> - IA para os produtos dos testes de hidrotratamento, por 5 h, do ácido láurico em presença de catalisadores preparados a partir da deposição da Pt sobre diferentes suportes (a redução <i>in situ</i> foi realizada em todos testes, com exceção do correspondente à Entrada 6c). .....	95
<b>Tabela 14</b> - Comparação da atividade para HDO do ácido láurico de diferentes catalisadores. .....	101
<b>Tabela 15</b> - Comparação de atividade para HDO do ácido láurico modificando as etapas de redução <i>in situ</i> e de pressão inicial (P <sub>i</sub> ) de H <sub>2</sub> aplicada.....	106
<b>Tabela 16</b> - Atividade de HDO do óleo de coco com modificações nos parâmetros: catalisador utilizado, tempo de reação, redução catalítica <i>in situ</i> e ciclos de reutilização do catalisador. .....	109

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

- AEA** - Associação Brasileira de Engenharia Automotiva
- ANFAVEA** – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
- ANP** – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASE** – Área Superficial Específica
- ASTM** – *American Society for Testing and Materials*
- ATR** – Reflexão Total Atenuada (do inglês, *Attenuated Total Reflectance*).
- BE** - *Binding Energy*
- BET** – Equação baseada no método matemático de *Brunauer, Emmett e Teller*
- CAIQ** – Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília
- CAs** – Carbonos Ativados
- DRX** – Difractometria de raios X
- EDX** – Espectroscopia de raios X de energia dispersiva
- FTIR** – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
- GC-FID** – Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama
- GC-MS** – Cromatografia gasosa com detector de espectrômetro de massa
- HCC** – Hidrocrackeamento
- HDO** – Hidrodesoxigenação
- HDT** – Hidrotratamento ou Hidroprocessamento
- HEFA** – Hidroprocessamento (ou hidrotratamento) de ésteres e ácidos graxos
- HIS** – Hidroisomerização
- IA** – Índice de Acidez
- ICP-MS** – Plasma indutivamente acoplado com detecção por espectrometria de massas
- Pd/C** – Catalisador comercial contendo 5% de paládio sobre carbono ativado
- QAV** – Querosene de Aviação
- STEM** – Microscopia eletrônica de transmissão de varredura
- SI** – Solução de Impregnação
- TDP** – Termodesorção à Temperatura Programada
- TG ou TGA** – Análise Termogravimétrica
- XPS** – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## Resumo

Este trabalho diz respeito a estudos sobre a preparação de catalisadores de Pt/C e sua aplicação na produção de biocombustíveis hidrocarbônicos por meio do hidrocessamento de precursores lipídicos (rota HEFA). É válido mencionar que, embora este tipo de catalisador seja amplamente empregado para diferentes propósitos, não existiam na literatura, até o momento, estudos sistemáticos acerca dos efeitos das condições de síntese sobre as propriedades e a performance dos catalisadores obtidos frente ao hidrocessamento. Neste contexto, os esforços deste trabalho foram direcionados à busca das condições mais adequadas para a preparação de catalisadores de Pt/C. Especial atenção foi dada à investigação da influência da composição química da superfície do suporte sobre a dispersão da Pt. Para isso, além de um CA sintetizado via ativação química de casca de coco com  $H_3PO_4$ , foram utilizados como suporte também dois CAs preparados pela modificação do CA original por meio de: (i) tratamento com solução de  $HNO_3$  para aumento do teor de grupos superficiais ácidos; (ii) tratamento térmico em atmosfera redutora de  $H_2$  para remoção de grupos funcionais oxigenados (principalmente de grupos ácidos). Catalisadores com elevadas atividades para HDO foram obtidos, os quais permitiram uma completa desoxigenação dos precursores, resultando em biocombustíveis constituídos basicamente por alcanos. Os melhores resultados foram verificados para o catalisador preparado usando o CA reduzido sob atmosfera de  $H_2$  e depositando-se a Pt pelo método da impregnação a úmido a partir de uma solução de  $H_2PtCl_6$  acidificada com HCl. Os catalisadores mais ativos foram aqueles que apresentaram dispersões da Pt mais elevadas. O tratamento redutivo do suporte em atmosfera de  $H_2$  permitiu aumentar a disponibilidade de grupos básicos, os quais são susceptíveis a serem protonados e, desta forma, estabelecer interações eletrostáticas fortes com as espécies negativamente carregadas contendo Pt, presentes na solução impregnante. Devido à baixa acidez dos suportes de carbono, a ocorrência de reações de HIS não foi significativa, de forma que os biocombustíveis obtidos foram constituídos basicamente por n-alcanos. A adição de HCl à solução impregnante foi benéfica porque favoreceu a protonação dos grupos superficiais básicos da superfície do suporte, intensificando assim a ocorrência das interações eletrostáticas com as espécies contendo platina e, dessa forma, melhorando a dispersão do metal. Os biocombustíveis produzidos apresentam grande potencial para ser usados como substitutos *drop-in* sustentáveis de derivados de petróleo como o óleo diesel e o kerosene de aviação.

**Palavras chave: Biocombustíveis hidrocarbônicos, HEFA, HDO, Catalisadores de Pt/C, Carbonos Ativados.**



## Abstract

This work concerns the preparation of Pt/C catalysts and their application in the production of hydrocarbon biofuels through the hydroprocessing of lipidic feedstocks (HEFA route). It is valid to mention that, although this kind of catalysts has been largely employed for different purposes, there was not in the literature, up to now, a systematic study about the effects of synthesis conditions upon the properties of the obtained catalysts and their performances for hydroprocessing reactions. In this context, the efforts in this work were focused on the search for the more adequate conditions to prepare Pt/C catalysts. Especial attention was given to the investigation of how the chemical composition of the support surface influences the Pt dispersion. For that, besides an AC synthesized through chemical activation of coconut shell with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , we employed two other ACs prepared by modifying the original one by means of: (i) treatment with  $\text{HNO}_3$  in order to increase the content of surface acidic groups; (ii) thermal treatment under a  $\text{H}_2$  atmosphere in order to remove oxygenated functional groups (mainly acidic groups). Catalysts with high activity were achieved, which promoted a complete deoxygenation of the precursors, resulting in biofuels constituted mainly by alkanes. The best results were verified for the catalyst prepared using the AC reduced under a  $\text{H}_2$  atmosphere and depositing Pt by wet impregnation from a  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  solution acidified with HCl. The best catalysts were those with the highest Pt dispersions. The reductive treatment of the support with  $\text{H}_2$  permitted to enhance the availability of basic groups that are prompted to be protonated and, therefore, to establish strong electrostatic interactions with the negatively charged Pt species present in the impregnating solution. The occurrence of HIS reactions was not significant due to the low acidity of the carbon supports. Therefore, the obtained biofuels were constituted mainly by n-alkanes. The addition of HCl to the impregnating solution was beneficial because it favored the protonation of the basic groups on the support surface, which intensified the occurrence of electrostatic interactions with the Pt containing species and, therefore, improved the metal dispersion. The produced biofuels present a great potential to be used as *drop-in* substitutes for fossil fuels like diesel and jet fuel.

**Key words:** Hydrocarbon biofuels, HEFA, HDO, Pt/C Catalysts, Activated Carbons.

# CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Atualmente, a principal fonte de energia utilizada no mundo ainda é o petróleo. Entretanto, vários fatores vêm incentivando a busca por alternativas energéticas. Além da histórica especulação acerca dos preços do petróleo devido às oscilações de mercado, recentemente vivenciamos o impacto que o conflito entre a Rússia e a Ucrânia gerou nos preços dos combustíveis do mundo todo, o que vem a reforçar a fragilidade deste mercado. Isso acontece pois o petróleo é considerado uma commodity (termo destinado a recursos finitos que têm origem na natureza e são comercializados).<sup>1</sup> Além disso, os acessos cada vez mais remotos das novas reservas e os efeitos ambientais advindos de sua utilização devem ser considerados.

O setor de transportes, incluindo a aviação, é responsável pela maior parte das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) - o gás de efeito estufa mais presente na atmosfera e grande responsável pelo aquecimento global. Por este motivo, o investimento em pesquisa, desenvolvimento e regulamentação do uso de biocombustíveis têm papel fundamental do ponto de vista ambiental.<sup>2,3</sup> O emprego de derivados da biomassa na produção dos biocombustíveis é de grande interesse por se tratar de uma matéria-prima renovável cujo emprego reduz os impactos ambientais da emissão de carbono. Além disso, os combustíveis derivados da biomassa apresentam teores reduzidos de nitrogênio e enxofre, formadores dos gases responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida.

Biocombustíveis como etanol e biodiesel já são largamente utilizados como substitutos totais ou parciais dos combustíveis derivados do petróleo. No entanto, as desvantagens destes biocombustíveis, como por exemplo, alto teor de oxigênio e propriedades de fluxo a frio inadequadas, limitam sua utilização. As gorduras e os óleos, que consistem principalmente em triglicerídeos, são considerados matérias-primas bastante promissoras para a produção de biocombustíveis, uma vez que possuem alto teor de carbono e menores teores de oxigênio, quando comparados a outros derivados de biomassa, como a celulose e a lignocelulose.

Por meio da rota denominada hidrocessamento (ou hidrotreatamento - HDT) de ésteres e ácidos graxos (HEFA), os triglicerídeos podem ser convertidos em compostos hidrocarbônicos, ou seja, com composição semelhante à dos combustíveis fósseis de utilização já consolidada. Com o ajuste das propriedades físico-químicas destes biocombustíveis é

possível obter produtos com boas propriedades de fluxo a frio, além de parâmetros de qualidade que atendem às exigências das agências reguladoras no Brasil e no mundo.<sup>4</sup>

O HDT consiste basicamente no tratamento termocatalítico realizado sob altas pressões de H<sub>2</sub> (g). Geralmente, os catalisadores utilizados são bifuncionais, ou seja, apresentam duas funções distintas dentro do mecanismo reacional. Muitos processos de HDT para a produção de biocombustíveis vêm sendo estudados com objetivos como: obter condições reacionais mais brandas; melhorar o rendimento nos produtos de interesse; aumentar o rol de potenciais matérias-primas; viabilizar o escalonamento e diminuir custos do processo.<sup>5</sup>

Os catalisadores mais utilizados na rota HEFA são os mesmos utilizados no HDT de derivados de petróleo: sulfetos de metais de transição do grupo 6, promovidos por metais de transição com maior número de elétrons d, depositados sobre um suporte óxido poroso. De modo geral, é dada ênfase especial ao uso de sulfetos de NiMo depositados sobre alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).<sup>6</sup> No entanto, estudos publicados têm mostrado que os catalisadores de HDT tradicionais não são ideais para o tratamento de derivados de biomassa, principalmente porque a água e outros compostos oxigenados que são abundantemente formados durante o HDT deste tipo de matéria-prima são propensos a atacar os sulfetos metálicos e os suportes oxidantes, levando à desativação do catalisador. Nesse sentido, Venderbosch *et al.*<sup>7</sup> e Laurent e Delmon<sup>8</sup> relataram que a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode se transformar parcialmente em boemita (AlO(OH)) na presença de água. Além disso, o oxigênio pode substituir o enxofre na fase ativa, de modo que a co-alimentação de H<sub>2</sub>S ou uma regeneração periódica do catalisador seja necessária para reter o estado sulfetado ativo da fase metálica durante a HDT.<sup>9,10</sup> Outro ponto em questão é que, uma vez que os derivados de biomassa são geralmente quase isentos de enxofre, o emprego de catalisadores contendo enxofre e a co-alimentação do sistema reacional com um agente de sulfetação são no mínimo preocupantes devido aos riscos de contaminação.

Como resultado das questões acima mencionadas, esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de novos catalisadores com melhor atividade e estabilidade para os processos HDT. Nesse sentido, a utilização de metais nobres (na forma reduzida) como fase ativa tem proporcionado resultados promissores.<sup>11,12,13</sup> Não obstante, o alto custo da Pt torna obrigatório otimizar a atividade do catalisador e reduzir os custos do suporte. De maneira geral, considera-se que uma alta atividade catalítica está diretamente relacionada a uma alta dispersão da fase metálica. Por sua vez, a dispersão depende de um grande número de fatores como as propriedades do suporte, o procedimento de impregnação empregado, o pH da solução de impregnação e as condições empregadas na redução do metal impregnado.

Em relação aos suportes, alguns autores avaliaram a substituição dos suportes oxidantes tradicionais por carbonos ativados (CAs), que apresentam elevada estabilidade química e térmica tanto em meio ácido quanto básico (o que inclui o ataque pela água).<sup>14</sup> Além disso, os CAs: possuem baixa acidez, o que contribui para reduzir o hidrocraqueamento (HCC) e a formação de coque<sup>11,15,16</sup>; apresentam áreas superficiais específicas (ASE) mais elevadas que os suportes inorgânicos; sua distribuição de tamanho de poro e química de superfície podem ser adaptadas de acordo com a aplicação para a qual se destinam<sup>17</sup>; podem ser obtidos a partir de precursores baratos e abundantes, como resíduos de biomassa, carvão e coque de petróleo; podem facilitar a recuperação da fase metálica pela queima do carbono. Eles também apresentam uma relativa inércia química, o que evita interações prejudiciais de metal/suporte<sup>16</sup>, além de facilitarem a ação dos promotores<sup>18</sup>.

## 1.2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Dentro do cenário descrito no texto introdutório, o presente trabalho teve como objetivo central a síntese de catalisadores constituídos por platina depositada sobre CA com performance otimizada para o hidrocessamento de matérias-primas lipídicas (rota HEFA) visando à produção de biocombustíveis hidrocarbônicos tais como diesel verde e bioquerosene para aviação.

É válido mencionar que a síntese e emprego de catalisadores de Pt suportada em carbono (Pt/C) já foi reportada por diversos autores e, inclusive, esse tipo de catalisador encontra-se disponível comercialmente. No entanto, não existiam na literatura, até o momento, estudos sistemáticos acerca dos efeitos das condições de síntese sobre as propriedades e a performance dos catalisadores obtidos frente ao hidrotreamento. De maneira geral, os estudos existentes apresentam a utilização de determinado catalisador Pt/C (comercial ou sintetizado), sendo investigadas as condições de hidrotreamento e a composição e características dos produtos gerados.

Neste contexto, os esforços deste trabalho foram direcionados à busca das condições mais adequadas para a preparação de catalisadores de Pt/C para o hidrotreamento de precursores lipídicos. Os suportes de CA foram sintetizados a partir de casca de coco, um resíduo de biomassa abundante, de baixo custo e que apresenta ótimas características para a síntese de CAs. No processo de síntese dos catalisadores, foram investigados os efeitos da metodologia de impregnação (impregnação por umidade incipiente ou a úmido) e da

acidificação de HCl à solução impregnante (o que modifica o mecanismo de deposição das espécies de Pt). Além disso, foi dada especial atenção à investigação da influência da composição química da superfície do suporte sobre a dispersão da Pt. Para isso, além do CA originalmente sintetizado, foram utilizados como suporte também dois CAs preparados pela modificação daquele por meio de: (i) tratamento com solução de HNO<sub>3</sub> para aumento do teor de grupos superficiais ácidos; (ii) tratamento térmico em atmosfera redutora de H<sub>2</sub> para remoção de grupos funcionais (principalmente de grupos ácidos). Os diferentes suportes e os catalisadores produzidos foram detalhadamente caracterizados. Os catalisadores foram testados, inicialmente, no hidrotreamento de um composto modelo, o ácido láurico, e, posteriormente, do óleo de coco, uma matéria-prima promissora para a produção de biocombustíveis para aviação.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS PARAFÍNICOS

Segundo a Lei 9478/97, que institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)<sup>19</sup>, biocombustíveis são substâncias derivadas de biomassa renovável, tal como biodiesel, etanol e outras substâncias estabelecidas em regulamento, que podem ser empregadas diretamente ou mediante alterações em motores a combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.<sup>20</sup> Pode ser considerado biomassa todo recurso renovável que provém de matéria orgânica de origem vegetal ou animal.<sup>21</sup>

No Brasil, os biocombustíveis etanol e biodiesel são realidades comerciais, com tecnologias de produção bastante consolidadas. Devido à composição oxigenada destes combustíveis (diferentes dos derivados de petróleo, os quais são constituídos basicamente por hidrocarbonetos), seu uso não possui a mesma eficiência nos motores, cujas tecnologias são voltadas para uso com combustíveis de petróleo. De modo geral o conteúdo oxigenado acarreta em uma menor estabilidade oxidativa, em propriedades desfavoráveis de fluxo a frio e problemas de compatibilidade com os motores convencionais, representando importantes limitações destes combustíveis.<sup>22</sup> Devido a estes problemas de eficiência, o biocombustível deve ser utilizado em maior quantidade, como é o caso do etanol; ou seu uso fica restrito a blendas com o combustível de origem fóssil, como é o caso do biodiesel.<sup>23</sup>

No caso dos biocombustíveis voltados para o setor de aviação, este cenário é ainda mais restrito. Somente é permitida a comercialização do biocombustível sintético à base de hidrocarbonetos, de forma a garantir uma perfeita compatibilidade com as turbinas já existentes. Como pode ser observado no texto extraído da seção sobre biocombustíveis de aviação do portal da ANP<sup>2</sup>:

*Atualmente, a American Society for Testing and Materials – ASTM – adota critérios rigorosos para a aceitação de misturas de biocombustíveis com o querosene de aviação (QAV) de origem fóssil. Estes critérios procuram garantir a qualidade do combustível antes e depois da mistura com o QAV, para que não haja necessidade de nenhuma alteração nos equipamentos e sejam atendidos os mesmos parâmetros de segurança na utilização em*

*aeronaves comerciais de grande porte. Quando necessário, as normas de controle incluem parâmetros diferentes dos comumente analisados no QAV derivado de petróleo. (ANP, 2022)*

Combustíveis com composição similar aos derivados de petróleo e que, portanto, podem ser empregados sem qualquer modificação dos motores existentes, puros ou em blends com o combustível original, utilizando-se a mesma rede de infraestrutura (tanques, bombas, dutos, etc), são denominados *drop-in*. Devido à maior facilidade de inserção de combustíveis com essas características no mercado, muitas pesquisas estão sendo realizadas no sentido de compreender e propor rotas e catalisadores para conversão de materiais graxos a hidrocarbonetos.<sup>23,24,25</sup>

Dessa forma, o desenvolvimento de biocombustíveis hidrocarbônicos viáveis supriria, além da demanda iminente de um biocombustível voltado para o setor de aviação, também a demanda de biocombustíveis melhorados voltados ao setor terrestre. Este seria o caso do diesel verde<sup>26</sup> e da biogasolina<sup>27</sup>, que poderiam ser aplicados diretamente nos motores sem qualquer perda de rendimento, como acontece atualmente com os biocombustíveis oxigenados.

Recentemente a Petrobras anunciou a venda do primeiro lote de Diesel R5 para testes comerciais, este combustível é composto de 5% de diesel hidrocarbônico, que é o chamado diesel verde, produzido por meio do coprocessamento de óleo de soja refinado. Estima-se que no caso do Diesel R5, evita-se, potencialmente, a emissão de uma tonelada de CO<sub>2</sub> a cada 9,5 mil litros produzidos e utilizados, aproximadamente, comparando-se com o diesel 100% fóssil.<sup>28</sup> Outro fator relevante que indica o interesse iminente no desenvolvimento deste tipo de biocombustíveis, é o Programa de BioRefino da petrolífera brasileira, que pretende instalar uma unidade destinada exclusivamente à produção de bioquerosene e de diesel 100% renovável nos próximos anos (2023-2027), estimando um investimento de US\$ 600 milhões para o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção dos combustíveis sustentáveis.<sup>29</sup>

## 2.2. HIDROTRATAMENTO (HDT)

O hidrotratamento, trata-se de um processo bastante utilizado nas indústrias de refino de combustíveis derivados do petróleo para eliminação de contaminantes. De acordo com as condições reacionais e os tipos de catalisadores utilizados, podem ocorrer reações de hidrocraqueamento, hidrodessulfurização, hidrodessnitrogenação, hidrodessoxigenação,

saturação de olefinas e, em menores proporções, saturação de aromáticos. Outra finalidade importante do HDT é a de converter cadeias normais em ramificadas (hidroisomerização), de forma a melhorar a octanagem e as propriedades a frio de combustíveis, a depender do tipo de motor em que será aplicado.<sup>30,31</sup>

Mais recentemente, o HDT tem sido estudado para a síntese de biocombustíveis hidrocarbônicos a partir de derivados de biomassa, como materiais lipídicos (óleos e gorduras animal e vegetal) e lignocelulósicos. Quando o tratamento é utilizado para esta finalidade, é denominado rota HEFA, ou seja, hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos. Nestes casos, destaca-se o papel da rota HEFA de promover a desoxigenação da biomassa, de maneira análoga à remoção de heteroátomos (S, O, N) a partir dos derivados de petróleo, no HDT.

Os catalisadores e as condições reacionais utilizados em HDT para a produção de biocombustíveis são semelhantes aos empregados no refino dos derivados de petróleo.<sup>30,31,25</sup>. Os catalisadores mais empregados 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 também atuam no mecanismo das reações.<sup>5,25</sup> As condições reacionais e as propriedades catalíticas podem ser ajustadas de acordo com os produtos de interesse e as propriedades dos substratos precursores.

Os mecanismos envolvidos nas reações de HDT são bastante complexos, envolvendo várias etapas e, geralmente, tem-se diferentes mecanismos 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.<sup>25</sup>

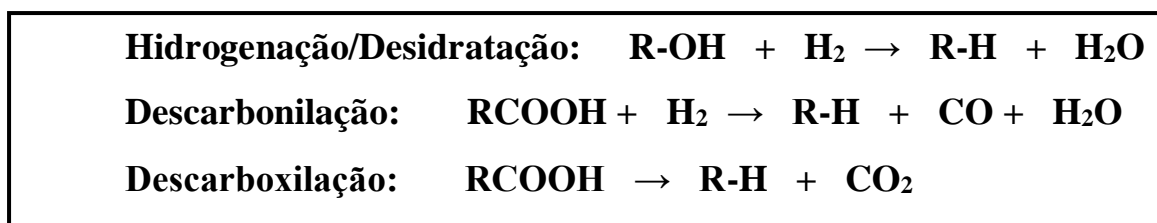
No HDT voltado para a obtenção de biocombustíveis hidrocarbônicos, a reação mais relevante é a hidredesoxigenação (HDO), uma vez que a biomassa é, em sua essência, composta por materiais oxigenados. Nos mecanismos do HDT são observadas outras reações paralelas, como a isomerização de compostos normais (HIS), além da ocorrência do hidrocraqueamento (HCC), que deve ser controlado a fim de evitar demasiada redução da massa molar média das cadeias carbônicas. Nas próximas sessões, serão abordados aspectos mais detalhados das reações de HDO e de HCC, cujo entendimento é necessário para os estudos realizados no presente trabalho.



### 2.2.1. Hidrodesoxigenação (HDO)

Os mecanismos das reações envolvidas no processo de desoxigenação de óleos e gorduras são complexos e consistem em uma série de etapas consecutivas, sendo a etapa mais rápida a conversão dos triacilglicerídeos em ácidos graxos, os quais são posteriormente desoxigenados.<sup>25</sup> Dados da literatura apontam que a hidrodesoxigenação ocorre prioritariamente por meio de mecanismos radicalares. A formação de radicais livres é favorecida por altas temperaturas e os radicais podem ser estabilizados por diferentes combinações entre eles. De modo geral, é favorecida a formação dos produtos cujos intermediários são provenientes de radicais mais estáveis.<sup>25,32</sup>

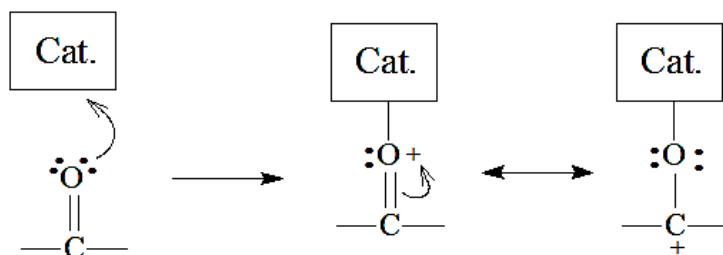
A desoxigenação propriamente dita acontece por meio de três principais rotas, sendo elas: desidratação/hidrogenação, descarbonilação e descarboxilação, suas reações são demonstradas na **Figura 1**. É válido destacar que, dos três caminhos possíveis, os da descarbonilação e da descarboxilação resultam na remoção de um átomo de carbono da cadeia original, enquanto que para a desidratação/hidrogenação o número de átomos de carbono permanece inalterado. 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.<sup>33</sup>



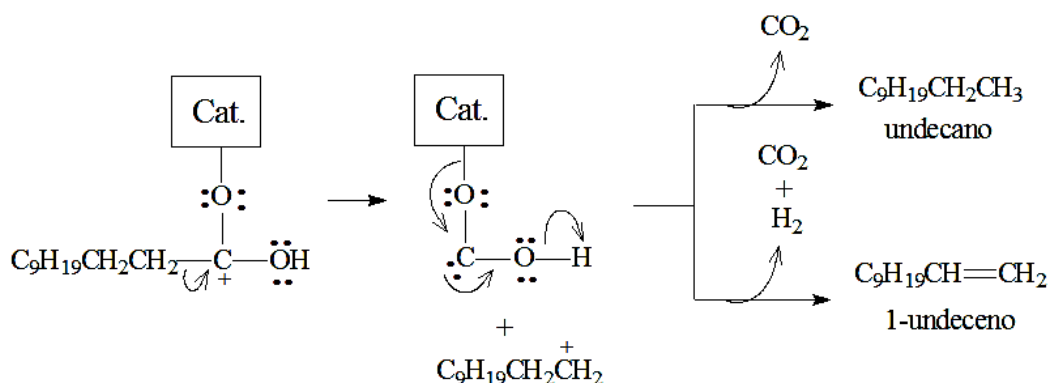
**Figura 1** - Rotas para desoxigenação catalítica de derivados de biomassa a hidrocarbonetos. (Adaptado de Senol *et al.*)<sup>34</sup>

A seguir é proposto um esquema para o mecanismo de reações de hidrodesoxigenação de ácidos graxos. Para fins de exemplo de cadeias precursoras, foi tomada como base a HDO do ácido láurico, que foi utilizado nos testes reacionais neste trabalho.

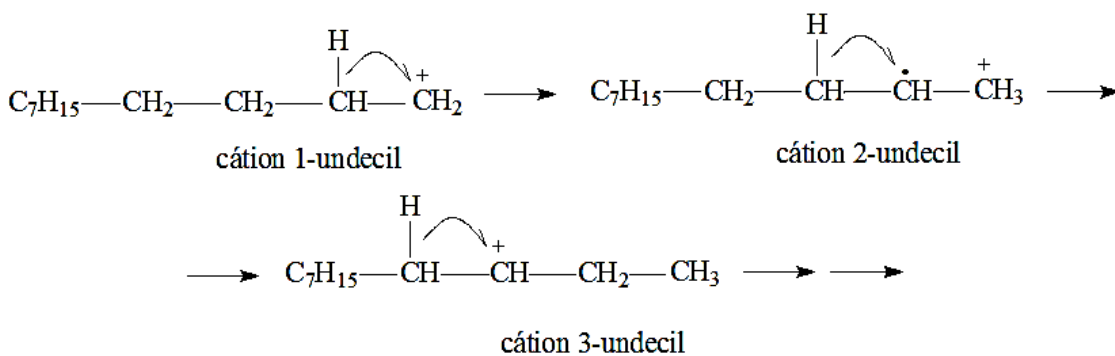
Em primeiro lugar, o oxigênio da carboxila se coordenaria ao catalisador, assim como sugerido por Chorkendorff e Niemantsverdriet<sup>35</sup> para o processo de hidrodessulfurização de combustíveis. Nas representações dos mecanismos a seguir, o ponto de ancoragem dos substratos ocorre nos sítios metálicos, e a difusão das moléculas ao longos dos mecanismos ocorrem prioritariamente nos poros do suporte ácido.



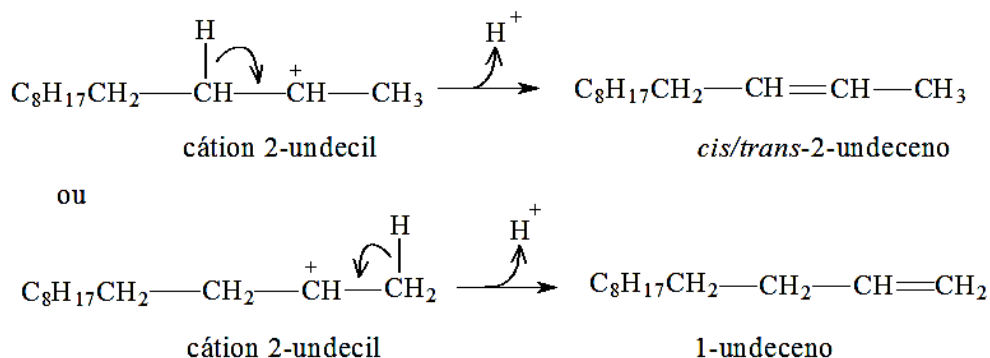
A estrutura formada poderia seguir então dois caminhos distintos. Em um deles, poderia haver a cisão heterolítica da ligação do carbono da carbonila, deficiente em elétrons, com o carbono alfa, havendo a formação de um carbocátion primário que, na sequência, poderia estabilizar-se pela formação de undecano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



Ainda, o carbocátion primário formado poderia sofrer rearranjos:

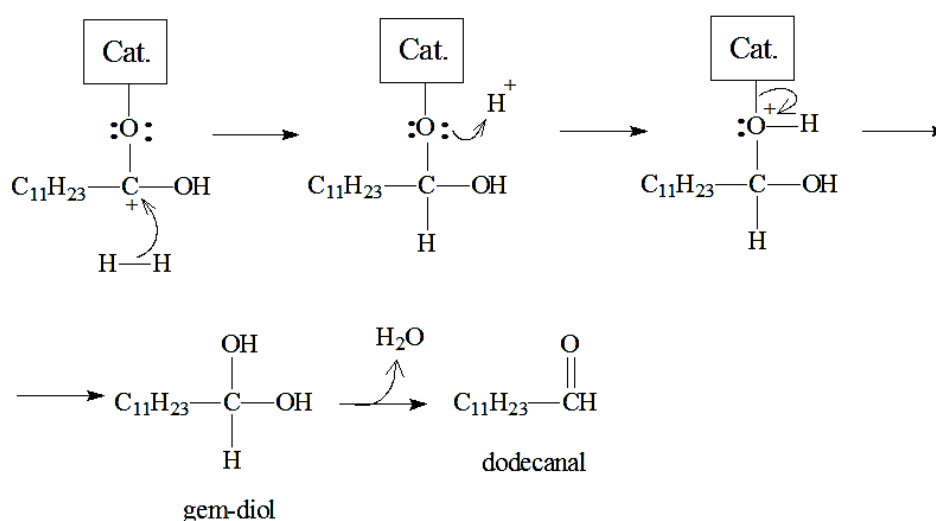


Os carbocátions secundários gerados a partir desse rearranjo, ao se estabilizarem, podem formar alquenos internos. Por exemplo, no caso do cátion 2-undecil, podem ser formados os isômeros geométricos do 2-undeceno:

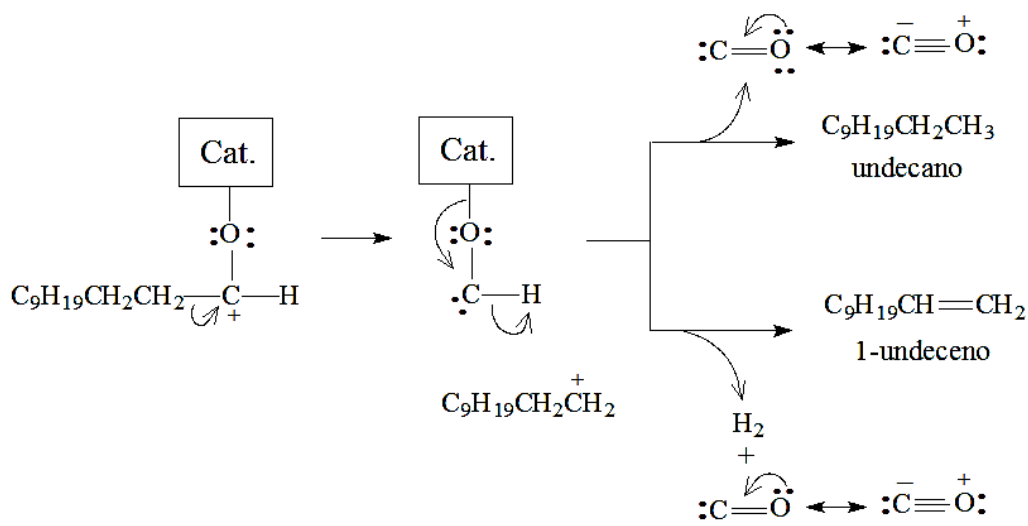


Acredita-se que, embora múltiplos rearranjos sejam possíveis, conforme indicado acima, apenas o primeiro ocorra com relativa intensidade, porque é o único em que se tem considerável ganho de estabilidade devido à transformação de um carbocátion primário em um carbocátion secundário. Isso então justificaria por que, entre os vários alquenos internos possíveis, apenas os isômeros geométricos do 2-undeceno têm ocorrência relativamente pronunciada.

Em um segundo caminho, a estrutura formada pela coordenação do oxigênio da carbonila ao catalisador poderia sofrer hidrogenólise, o que seria seguido pela formação de um diol geminal que, por sua vez, sofreria desidratação para gerar o dodecanal:

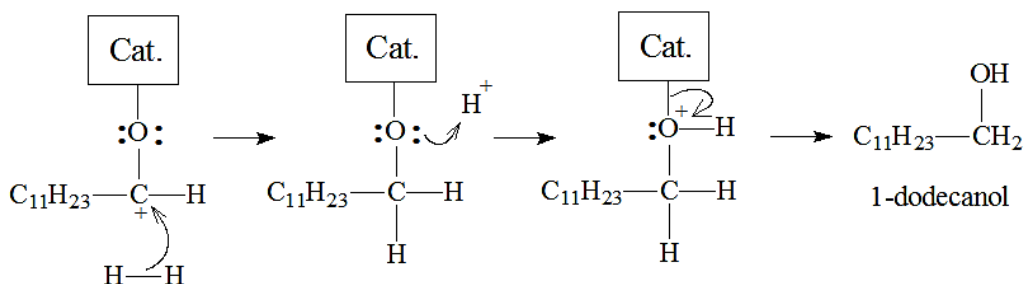


O dodecanal formado poderia, posteriormente, coordenar-se ao catalisador por meio do oxigênio de sua carbonila e, assim como no caso do ácido, a reação prosseguiria por dois caminhos distintos. No primeiro, haveria a cisão heterolítica da ligação do carbono da carbonila, deficiente em elétrons, com o carbono alfa, havendo a formação de um carbocátion primário que, na sequência, poderia estabilizar-se pela formação de undecano ou 1-undeceno:

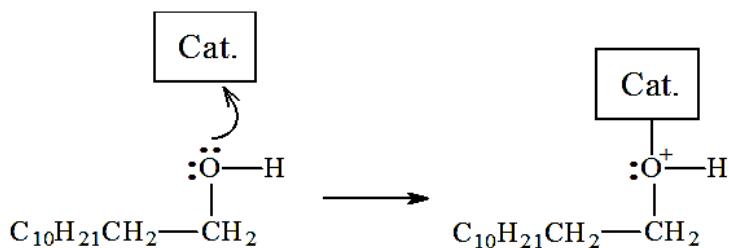


O carbocátion primário poderia sofrer rearranjo para gerar carbocátions secundários e, estes, ao se estabilizarem, poderiam formar alquenos internos, principalmente os isômeros geométricos do 2-undeceno.

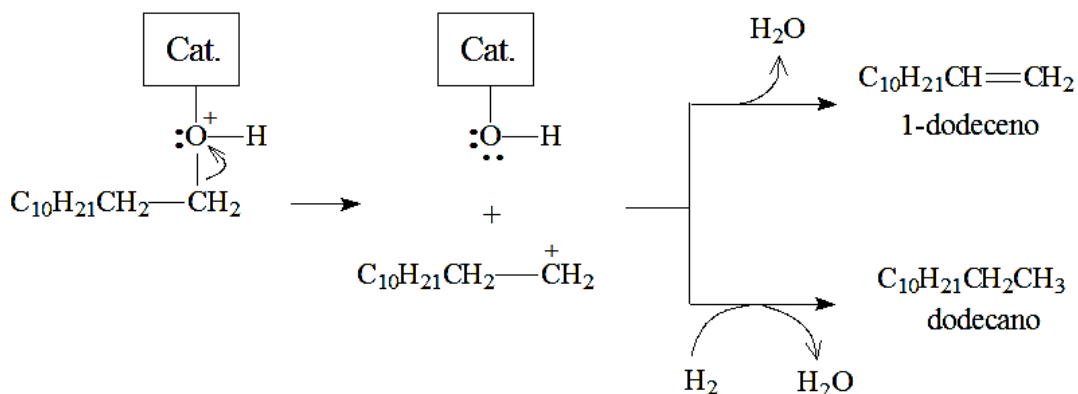
Em um segundo caminho possível, o aldeído coordenado ao catalisador sofreria hidrogenólise para formar o 1-dodecanol:



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:



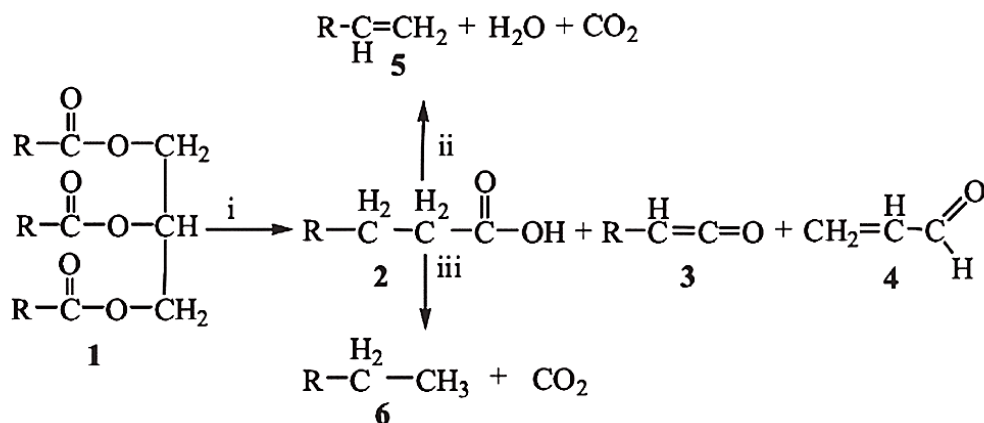
É claro que o carbocátion primário poderia sofrer rearranjo para gerar carbocátions secundários e, estes, ao se estabilizarem, poderiam formar alquenos internos, principalmente os isômeros geométricos do 2-dodeceno, de maneira similar ao descrito na reação de formação de 2-undeceno.

## 2.2.2. Hidrocraqueamento (HCC)

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), craqueamento é a decomposição térmica ou termocatalítica de um composto, tal como um hidrocarboneto, em espécies químicas de menor massa molar.<sup>36</sup> O craqueamento térmico de triglicerídeos ocorre em temperaturas acima de 350 °C, levando a formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos, monóxido e dióxido de carbono além de água.<sup>37,38</sup> Essa reação está exemplificada na **Figura 2**.

A quebra das moléculas em uma reação de craqueamento se deve ao fato de o aquecimento fornecer energia térmica que, em nível atômico, pode ser entendido como um aumento da energia cinética das partículas. Quando essa energia supera a energia potencial que mantêm os átomos unidos, a ligação se rompe. As reações de craqueamento são reações endotérmicas e, portanto, termodinamicamente favorecidas a temperaturas elevadas. O craqueamento de triacilglicerídeos em específico, que é o que será abordado nas discussões deste trabalho, ocorrem em duas etapas consecutivas. A primeira é conhecida como craqueamento primário. Nesta etapa ocorre o rompimento da ligação C-O e, na segunda etapa, ocorre a desoxigenação dos produtos do craqueamento primário.<sup>39,40</sup>

Quando da realização de craqueamento termocatalítico, os catalisadores empregados geralmente são sólidos ácidos termicamente estáveis. Geralmente estes catalisadores são compostos por sílica-alumina, aluminas modificadas ou zeólitas.<sup>23,40</sup>



**Figura 2** - Representação geral desbalanceada do craqueamento de um triglicerídeo (1), levando a formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. (Adaptada de Suarez et. al.)<sup>38</sup>

## 2.3. CATÁLISE BIFUNCIONAL

Os catalisadores bifuncionais são aqueles que executam duas funções distintas, porém dependentes entre si, nos mecanismos reacionais. Isto é, os materiais são capazes não apenas de ativar espécies químicas, mas também de propiciar reações em cadeia. Ou seja, múltiplos passos catalíticos são realizados em um único sistema reacional.<sup>41,42</sup>

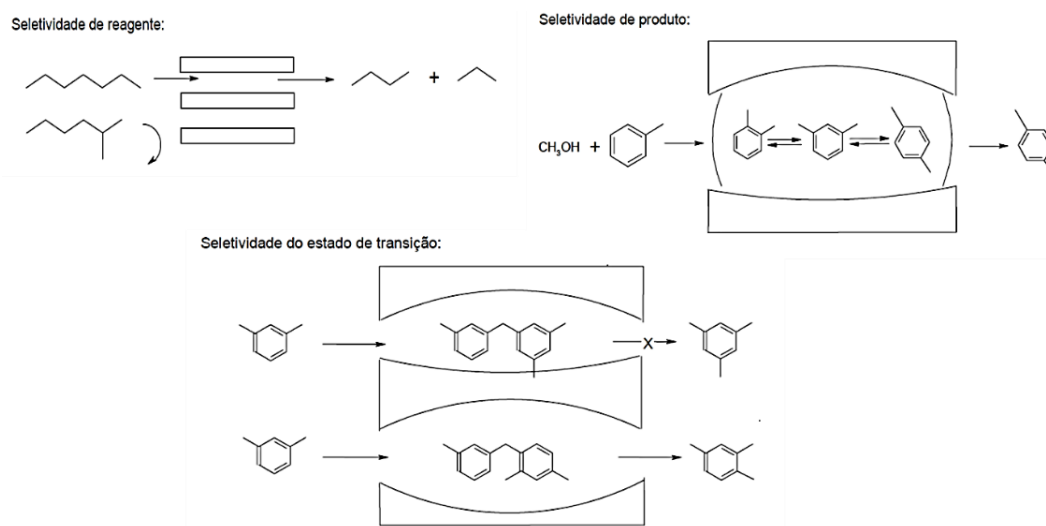
Como visto nas sessões anteriores, os mecanismos das reações da rota HEFA devem apresentar sítios ácidos e metálicos. Estes catalisadores consistem geralmente de um metal de transição, especialmente os do grupo VIII, depositados sobre a superfície de um suporte ácido poroso, geralmente alumina, zeólitas, óxidos mistos ou carbonos ativados. Entre as inúmeras aplicações destes catalisadores em hidrotreamento, destacam-se os processos industriais de refino do petróleo e processos usados na indústria petroquímica.<sup>41</sup>

Um dos principais objetivos na concepção de catalisadores suportados é obter uma dispersão elevada da fase metálica no suporte. Faz-se necessário, porém, manter uma estrutura porosa disponível para que não haja impedimento da difusão dos reagentes e produtos. Neste sentido, é importante garantir uma interação adequada entre a função metálica e o suporte.<sup>43,44</sup>

Geralmente, a maioria dos centros ativos dos suportes estão situados no interior de poros, de forma que a atividade reacional destes materiais depende diretamente da difusão das moléculas para o interior destes canais. Esta característica confere a estes suportes a propriedade definida como “seletividade de forma”, a qual permite conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado.<sup>5,44</sup>

A **Figura 3** demonstra os tipos de seletividade de forma que um suporte poroso pode apresentar: de reagente, de produtos e de estados de transição. Na seletividade de reagentes, determinados compostos não entram nos poros, prestando assim uma pré-seleção reacional. Na seletividade de produtos, as reações tendem a deslocar o equilíbrio em função das substâncias que saem com maior facilidade dos poros. Por fim, na seletividade de intermediários, somente saem dos poros os compostos com tamanho e formato similar aos canais, e o suporte age como uma peneira molecular. Este último tipo de seletividade possui o inconveniente de saturar os poros com os compostos intermediários que não conseguem sair.<sup>5,45</sup>

É importante ressaltar que a propriedade de seletividade de forma só ocorre na superfície interna destes materiais, ou seja, no interior dos canais, sendo que reações distintas podem ocorrer, em menor escala, na superfície externa.



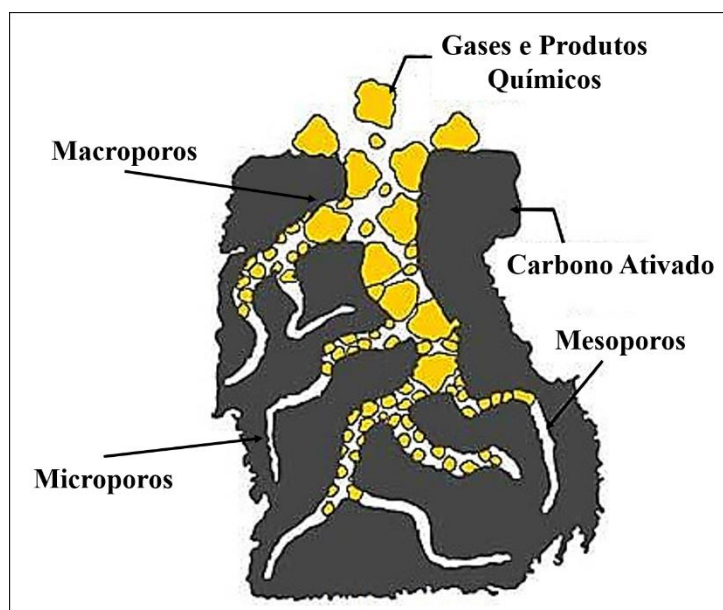
**Figura 3** - Tipos de seletividade observadas em suportes porosos.  
(Adaptado de Guisnet et. al.)<sup>45</sup>

## 2.4. CARBONOS ATIVADOS (CAs)

Carbonos ativados (CAs) são materiais de carbono que possuem elevadas áreas superficiais específicas e, conseqüentemente, elevadas capacidades de adsorção. As áreas podem variar de poucas dezenas a dois ou três mil metros quadrados por grama. Os carbonos ativados apresentam ampla distribuição de tamanho de poros, conforme ilustra a **Figura 4**. Os poros são classificados, de acordo com as suas dimensões, em: microporos, com  $d$  menor do que 2,0 nm; mesoporos, com  $d$  entre 2,0 e 50,0 nm; macroporos, com  $d$  maior do que 50,0 nm. A capacidade de adsorção de um CA está relacionada com sua área superficial, a distribuição de tamanho dos poros e a composição química da superfície.<sup>17</sup>

Os CAs têm uma estrutura formada por redes bidimensionais hexagonais de átomos de carbono  $sp^2$  (planos de carbono) que lembram um pouco a 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 os planos seja ligeiramente maior do que no caso do grafite (para os carbonos ativados, este espaçamento varia entre 0,34 e 0,35 nm, sendo 0,335 nm no grafite). Ainda, diferentemente do grafite, no qual o ordenamento é tridimensional, nos CAs o ordenamento entre os átomos de carbono na direção perpendicular às camadas aromáticas é quase inexistente.

Os CAs costumam conter heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, dando origem a diferentes tipos de grupos de superfície. No entanto, a composição elementar de um CA pode variar muito, dependendo do tipo de matéria-prima empregada e das condições do processo de ativação.<sup>46</sup>



**Figura 4** - Tipos de poros de um carbono ativado (Adaptado de Siara *et al.*)<sup>47</sup>.

Os carbonos ativados são amplamente utilizados em diversas aplicações, como, por exemplo, como adsorventes na purificação de água e ar, na separação de gases, como catalisadores ou suporte de catalisadores, como eletrodos em supercondensadores, entre outras aplicações.<sup>48</sup> Contribuem para esta versatilidade a estabilidade química e térmica dos CAs, sua alta área superficial, a possibilidade de moldar o tamanhos de poros de acordo com aplicações específicas, a capacidade de ser funcionalizado, além de eles poderem ser preparados com diferentes formas físicas (grânulos, pellets, fibras, etc.)<sup>48,49</sup>

No caso particular das reações de HDT, os materiais de carbono tendem a ser suportes mais adequados para os catalisadores em comparação com materiais à base de sílica ou alumina, uma vez que suportam melhor o ataque da água, subproduto abundante das reações de HDO.<sup>43</sup> Por fim, vale ressaltar a facilidade da recuperação da fase metálica ativa suportada por meio da queima do material de carbono quando da inativação do catalisador. É válido destacar que este processo usualmente faz-se necessário apenas após vários ciclos de reutilização do catalisador, uma vez que tratamentos térmicos redutivos costumam ser eficazes na reativação dos catalisadores suportados em CAs.<sup>50</sup>

De modo geral, um CA pode ser preparado a partir de praticamente qualquer material orgânico rico em carbono e, preferencialmente, com baixo conteúdo em matéria inorgânica, tais como carvões, derivados de biomassa, piches, polímeros, resinas e borrachas. Considerando o grande volume de carbonos ativados necessários para atender à crescente demanda mundial, os



derivados de biomassa se apresentam como matérias-primas muito interessantes por serem abundantes e de baixo custo (geralmente resíduos agrícolas), além de serem obtidos a partir de fontes renováveis.<sup>51</sup> Além disso, eles geralmente exibem: (i) baixo teor de material inorgânico, o que é desejável, pois o rendimento de carbono é geralmente baixo e a presença de matéria inorgânica pode afetar as propriedades de adsorção dos materiais resultantes; (ii) conteúdo volátil relativamente alto, que permite gerar, durante a carbonização, uma estrutura porosa rudimentar que pode ser facilmente desenvolvida posteriormente por gaseificação; e (iii) densidade relativamente alta, que influencia positivamente as propriedades mecânicas dos materiais resultantes.<sup>52</sup>

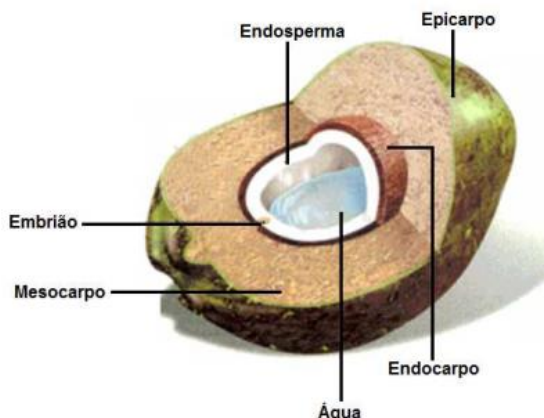
#### **2.4.1. Utilização da casca de coco seco como matéria-prima na produção de carbonos ativados**

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 seco é uma das mais empregadas para fins industriais, principalmente devido à sua grande disponibilidade em diversas regiões do mundo.<sup>52,53,54</sup>

O coqueiro é uma espécie monocotiledonea, da família *Palmae*, conhecido como *Cocus nucífera*, L., é uma planta arbórea com altura de aproximadamente 25 m. O fruto é uma drupa formada por uma epiderme lisa ou epicarpo, que envolve o mesocarpo espesso e fibroso e situa-se no interior de uma camada muito dura, o endocarpo. Na sua parte interna encontra-se a amêndoa (endosperma) e a água de coco, na **Figura 5** é apresentada a estrutura do coco verde. Destaca-se que o coco seco e o coco fresco são a mesma fruta, a diferença entre elas está no tempo de maturação de cada uma. Quando colhido com sete meses é o coco verde, quando a água pode ser aproveitada, enquanto o coco maduro fica até dez meses no coqueiro.

Conforme dados fornecidos pela FAOSTAT (Banco de Dados Estatísticos Corporativos da *Food and Agriculture Organization of United Nations*), a área mundial colhida com coco é de 11,8 milhões de hectares, produzindo 62,9 milhões de toneladas.<sup>55</sup> Conforme é apresentado na **Tabela 1**, sobre os dados de produção de coco no mundo, apenas três produtores (Indonésia, Filipinas e Índia) ocupam 73,0% dessa área, e participam com 74,1% da produção. Estando entre os cinco maiores produtores mundiais, o Brasil é quem possui o maior rendimento (13.114 kg/ ha)<sup>55</sup>, que está relacionado à tecnologia empregada na cultura, como condução e manejo

dos coqueirais, sistemas intensivos de cultivo e variedades melhoradas dos coqueiros, que promoveram o aumento da produtividade e propiciaram a expansão do cultivo.



**Figura 5** - Representação da estrutura do coco verde (Adaptado de Marafon *et al.*<sup>56</sup>).

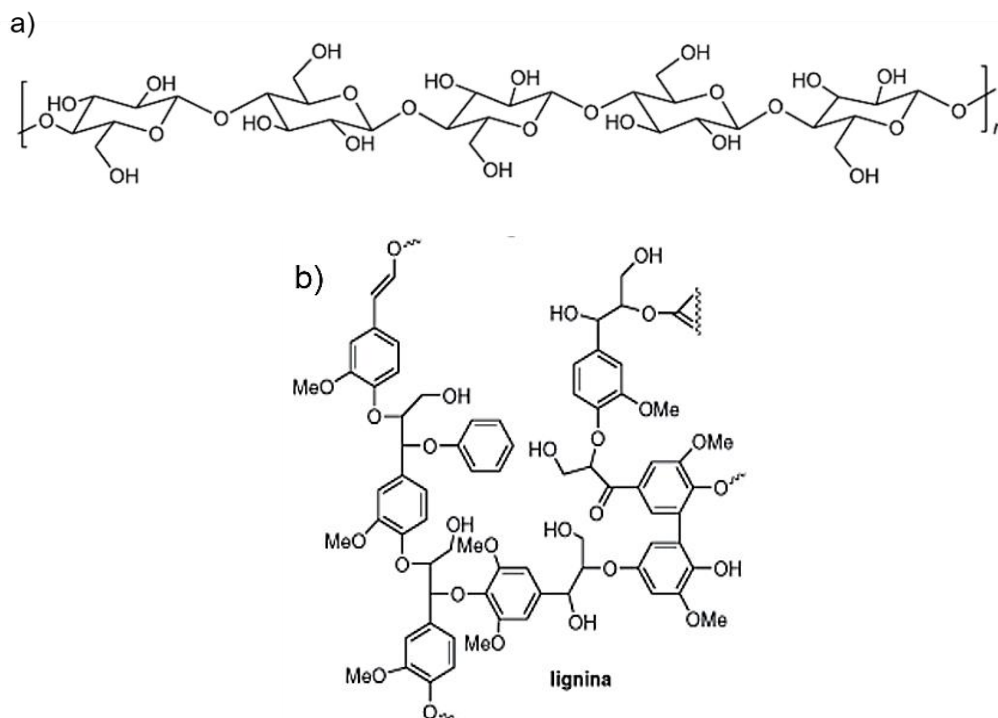
O coqueiro é cultivado em quase todo o Brasil, cuja área atual estimada em 2021 foi de 187,5 mil hectares com produção de 1,6 bilhão de frutos. Na região Nordeste, principal produtora nacional, concentram-se 80,9% da área colhida de coco do País e 73,5% de sua produção.<sup>57</sup>

**Tabela 1** - Produção mundial de coco, área colhida e rendimento nos anos de 2018 a 2021.<sup>55,57</sup>

Países	Área colhida (mil ha)				Produção (mil t)				Rendimento (kg/ha)			
	2018	2019	2020	2021	2018	2019	2020	2021	2018	2019	2020	2021
Indonésia	2.800	2.800	2.812	2.778	17.100	17.129	16.882	16.812	6.107	6.117	6.003	6.052
Filipinas	3.628	3.652	3.595	3.610	14.726	14.765	14.420	14.357	4.059	4.043	4.011	3.977
Índia	2.097	2.151	2.100	2.102	16.413	14.682	12.963	13.314	7.827	6.826	6.173	6.333
Sri Lanka	455	503	463	463	2.098	2.469	2.276	2.242	4.609	4.904	4.913	4.843
Brasil	199	187	187	194	2.345	2.349	2.459	2.447	11.806	12.540	13.114	12.588
Vietnã	155	159	151	152	1.572	1.677	1.531	1.550	10.161	10.550	10.152	10.204
México	212	204	202	205	1.342	1.288	1.285	1.302	6.337	6.309	6.370	6.354
Papua Nova Guiné	192	189	198	196	1.186	1.193	1.188	1.188	6.167	6.317	6.004	6.071
Tailândia	121	124	150	141	858	806	847	835	7.078	6.481	5.659	5.914
Malásia	75	77	75	75	496	537	512	513	6.601	6.989	6.842	6.829
Demais	1.764	1.800	1.699	1.720	6.052	5.999	5.939	5.957	3.430	3.332	3.496	3.464
<b>Total mundial</b>	<b>11.698</b>	<b>11.847</b>	<b>11.631</b>	<b>11.637</b>	<b>64.188</b>	<b>62.893</b>	<b>60.301</b>	<b>60.518</b>	<b>5.487</b>	<b>5.309</b>	<b>5.184</b>	<b>5.201</b>

Dentre os componentes apresentados na **Figura 5**, destaca-se que o endocarpo do fruto (casca do coco seco) é bastante rico em conteúdo carbônico, sendo composto por, aproximadamente 40% de lignina e 35% de celulose, cujas estruturas estão representadas na **Figura 6**; e, em menor proporção, hemicelulose.<sup>58</sup> Considerando que a casca de coco é tida basicamente como um resíduo e que não há atualmente demandas comerciais substanciais para

seu destino, ela se torna um precursor ideal na fabricação de carbonos ativados a serem utilizados na catálise de produtos industriais.



**Figura 6** - Estruturas químicas representativas da celulose (a) e da lignina (b) (Adaptado de Brandão)<sup>5</sup>.

## 2.4.2. Sínteses de carbonos ativados

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 superficial específica (ASE), distribuição de tamanho e volume de poros. Em particular, o processo de ativação é determinante para as propriedades superficiais do material a ser obtido. No caso dos derivados de biomassa, dois processos principais são empregados na síntese de CAs: ativação física com gases parcialmente oxidantes ou ativação química com agentes desidratantes. Maiores detalhes de cada um destes tipos de ativação são abordados nas próximas subseções.

### 2.4.2.1. Ativação física

Durante a carbonização, a maior parte do hidrogênio e dos heteroátomos (principalmente oxigênio e nitrogênio) presentes no precursor são eliminados como espécies gasosas voláteis. Os átomos de carbono, por sua vez, em sua maioria se agrupam na forma de

anéis aromáticos que se condensam para forma estruturas planares (folhas ou tiras) dispostas irregularmente. Entre estas estruturas formam-se interstícios que dão origem a uma estrutura porosa rudimentar pouco desenvolvida e que pode estar parcialmente bloqueada. Entretanto, esta estrutura porosa rudimentar pode ser desenvolvida e aprimorada pelo processo de ativação física (também chamada de ativação térmica), que permite desobstruir os poros existentes e aumentar seu tamanho, além de criar novos poros. O processo consiste na gaseificação do material carbonizado por uma atmosfera parcialmente oxidante (geralmente vapor de água ou dióxido de carbono) a temperaturas na faixa de 700 - 900 ° C.<sup>59,52,46</sup>

#### 2.4.2.2. *Ativação química com agentes desidratantes*

Na ativação química com agentes desidratantes, o precursor é previamente impregnado com o agente químico (geralmente  $H_3PO_4$  ou  $ZnCl_2$ ) e o material impregnado é então carbonizado (temperaturas entre 400 e 500 °C) sob atmosfera inerte, de forma que a estrutura de carbono é formada ao redor do agente químico. Após a carbonização, o material obtido é lavado para a remoção do produto químico, criando-se então espaços vazios que correspondem à estrutura porosa. É interessante destacar que o emprego de quantidades relativamente elevadas do agente químico permite a formação de estruturas porosas altamente desenvolvidas dotadas de considerável teor de mesoporos, os quais são particularmente importantes para permitir o acesso de moléculas de tamanho mais avantajado e também para facilitar a difusão quando a adsorção ocorre em fase líquida.<sup>17,52</sup>

#### 2.4.3. **Composição química da superfície dos carbonos ativados**

Nos materiais de carbono os átomos são agrupados em camadas de anéis aromáticos fundidos, com um certo grau de planaridade, que depende do grau de grafitação dos carbonos. Assim, materiais de carbono exibem um alto índice de carbono híbrido  $sp^2$ , que é responsável por pelo menos uma ordem bidimensional na estrutura de carbono. Embora os carbonos ativados sejam compostos majoritariamente por carbono, eles usualmente contêm heteroátomos em sua composição (oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, etc), os quais dão origem a diversos grupos funcionais superficiais que afetam as características adsorptivas do material.

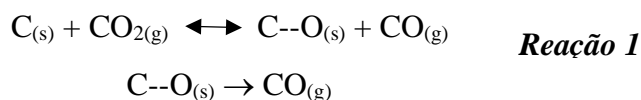
Entre eles, os grupos oxigenados são, de longe, os mais comuns. Isso se deve à alta estabilidade destes grupos na superfície dos materiais de carbono.<sup>60</sup> A **Figura 7** apresenta um

esquema das estruturas propostas de grupos funcionais de oxigênio que podem ser encontrados na superfície de carbonos ativados.

Estes heteroátomos podem ter diferentes origens:

a) Podem ser resquícios da composição do precursor. Por exemplo, derivados de biomassa apresentam elevado teor de oxigênio; polímeros nitrogenados têm sido empregados para gerar carbonos ativados ricos em grupos nitrogenados. Quanto maior a temperatura empregada na ativação, menor o percentual destes heteroátomos residuais.

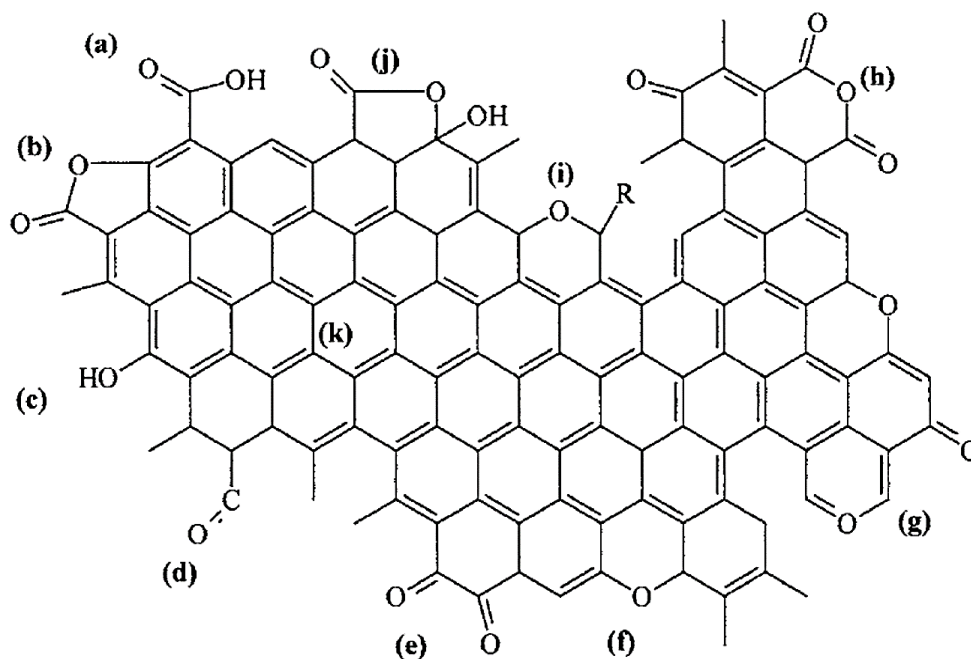
b) Podem ser inseridos durante o próprio processo de ativação. Por exemplo, durante a ativação física, tem-se um equilíbrio entre a quimissorção de oxigênio, formando grupos funcionais de superfície (denominados na Reação 1 por C--O<sub>(s)</sub>), e a perda do mesmo (principalmente na forma de CO):



c) Finalmente, os CAs possuem imperfeições, como vagas estruturais de carbono, carbonos com elétrons desemparelhados e valências incompletas. Estas imperfeições 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 provocada por meio de um tratamento. Por exemplo, a inserção de grupos ácidos oxigenados pode ser intensificada por meio do tratamento, por exemplo, com ácido nítrico ou uma atmosfera de ozônio. Por outro lado, o tratamento térmico com atmosfera de hidrogênio, tende a aumentar a basicidade da estrutura carbônica<sup>61,62,63</sup>.

A concentração, o tipo e a distribuição relativa dos grupos de superfície presentes no carbono podem variar enormemente 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 da superfície dos materiais de carbono é muito mais complexa do que as propriedades químicas superficiais de sólidos orgânicos ou de outros sólidos inorgânicos.



**Figura 7** – 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  $\pi$  em planos basais do carbono (Adaptado de Montes-Morán *et al*<sup>64</sup>).

Geralmente, 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 altas temperaturas..<sup>65,66,67</sup> Por outro lado, os óxidos básicos são formados quando uma superfície de carbono é liberada de seus compostos superficiais por aquecimento a altas temperaturas.

O conceito de óxidos de superfície ácidos e básicos foi introduzido pela primeira vez por Steenberg<sup>68</sup> em 1944, e ainda atualmente a natureza ácida ou básica dos grupos de superfície dos materiais de carbono tem recebido bastante atenção por muitos pesquisadores.

Dentre os grupos apresentados na **Figura 7**, se destacam como grupos ácidos: grupos carboxila, lactona, hidroxila, carbonila, quinona, éter, anidrido carboxílico e lactol. Enquanto que os grupos cromeno e pirona possuem características básicas. Cada classe de grupo ácido possui valores de acidez bastante diferente uns dos outros, o que permite que eles sejam diferenciados por volumetria ácido-base<sup>69</sup>. A força ácida dos grupos diminui na seguinte ordem: carboxílicos > lactônicos > fenólicos<sup>70</sup>. Por fim vale ressaltar que, além dos grupos oxigenados mencionados, os elétrons  $\pi$  dos planos hexagonais do carbono (representados em “k” na **Figura 7**) também podem agir como bases de Brønsted-Lowry, gerando pontos de protonação e/ou ancoramento de espécies positivas.

Os grupos funcionais de carbonos ativados podem ser determinados por meio de métodos de análises úmidos ou secos. As técnicas úmidas envolvem titulações, como o método de Boehm ou titulações potenciométricas. Os métodos secos incluem geralmente espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (TGA) e de termodessorção à temperatura programada (TPD).<sup>71</sup> Entretanto, vale ressaltar a dificuldade envolvida na aplicação da técnica de FTIR na caracterização de materiais de carbono, uma vez que precisam ser muito diluídos em pastilhas de KBr, além de necessitar de equipamentos com tecnologias mais avançadas para que as leituras de absorvância e transmitância sejam efetivamente realizadas, já que se tratam de materiais escuros.

#### **2.4.4. Modificação da química de superfície de CAs**

A indústria moderna requer carvões ativados não apenas com propriedades físicas ideais (por exemplo, área superficial, porosidade, distribuição de tamanho de poros, dureza, etc.), mas também com propriedades químicas especificadas. Pelo uso de diferentes tratamentos, as propriedades químicas de um carbono podem ser adaptadas para aplicações específicas.

Por exemplo, há uma variedade de tratamentos oxidativos direcionados para produzir carvões ativados ácidos com diferentes distribuições de grupos ácidos contendo oxigênio. Da mesma forma, métodos para criar carvões ativados com propriedades básicas, que são estáveis em condições ambientais vem sendo aprimorados.<sup>62</sup> Tais carbonos são de grande interesse em inúmeras aplicações, portanto, as técnicas para modificar e caracterizar as propriedades químicas de superfície de materiais de carbono ativado são de interesse há décadas.<sup>63</sup> Nas sessões seguintes serão abordados alguns métodos de modificação de grupos de superfície em CAs que serão relevantes para os estudos realizados no presente trabalho.

##### *2.4.4.1. Funcionalização ácida (tratamento oxidativo)*

A oxidação de carbonos ativados por meio de tratamentos com soluções de ácido nítrico é bastante utilizada uma vez que as propriedades oxidantes podem ser controladas pela temperatura do procedimento e da concentração da solução de ácido utilizada.<sup>72,73</sup> Este tratamento possui efeitos diferentes na área superficial específica (ASE) de cada tipo de carbono ativado, a depender da matéria prima com a qual foi sintetizado. Estudos mostram que tratamentos com ácido nítrico tendem a elevar a área superficial de carbonos ativados preparados a partir de carvão vegetal<sup>74</sup> e bagaço de cana-de-açúcar<sup>75</sup>, por exemplo. Por outro

lado, tende a diminuir a área de superfície de materiais de carbono preparados a partir de cascas de coco<sup>75</sup> ou de carvões minerais.<sup>76</sup>

A redução da  $S_{\text{BET}}$  após a oxidação com  $\text{HNO}_3$  está relacionada com o bloqueio da entrada de poros por grupos funcionais oxigenados inseridos<sup>77</sup> e, principalmente, com a destruição das paredes dos poros pela ação do ácido.<sup>76,77</sup>

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.<sup>78,79</sup>

Além de inserir novos grupos ácidos, o  $\text{HNO}_3$  pode reagir com agrupamentos básicos (como pirona e cromeno) já presentes na superfície do material de carbono, formando grupos ácidos por abertura dos heterociclos.<sup>80,81</sup>

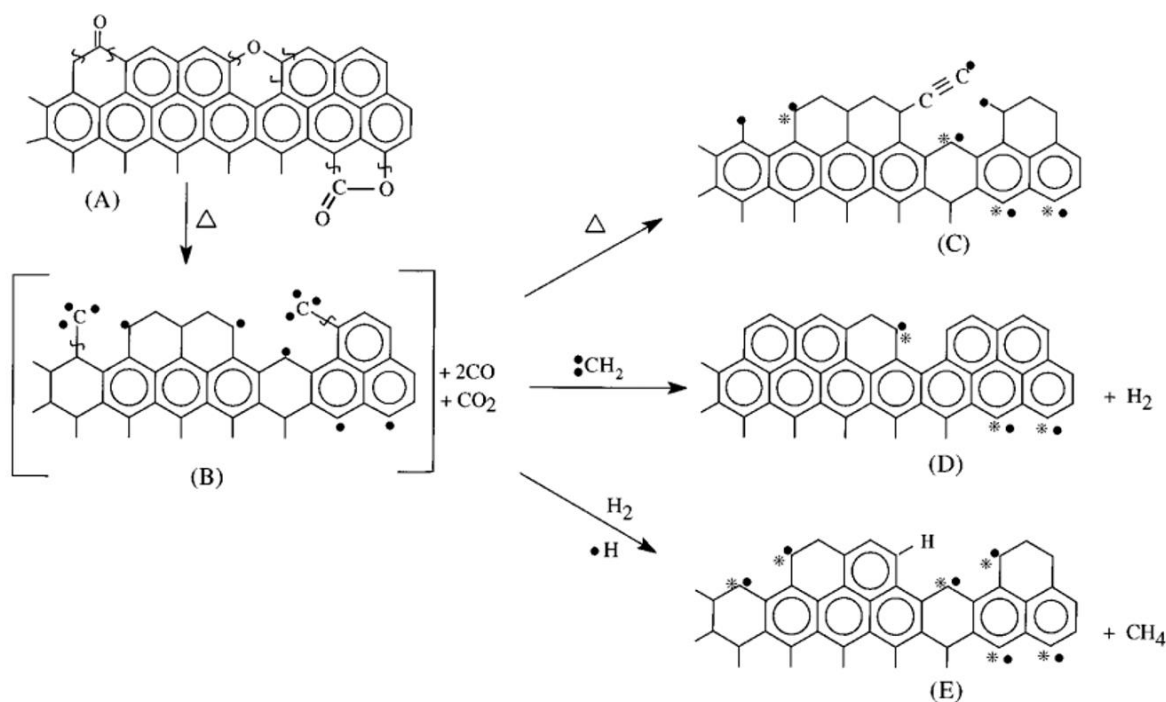
#### 2.4.4.2. *Remoção dos grupos de superfície via tratamento térmico (tratamento redutor)*

Alguns trabalhos na literatura demonstram métodos para criar CA mais estáveis por meio de tratamento com hidrogênio em alta temperatura (> 700 °C).<sup>62,63</sup> Os carbonos ativados submetidos a estes tratamentos apresentaram elevada estabilidade oxidativa em condições ambientais por vários meses. Este tratamento se mostra eficaz na remoção de oxigênio na forma de CO e CO<sub>2</sub>, removendo assim grupos funcionais ácidos da superfície.<sup>61</sup> Sugere-se que os átomos de carbono mais reativos, resultantes da remoção do oxigênio, sejam estabilizados pelo hidrogênio, diminuindo consideravelmente a tendência do carbono de reabsorver oxigênio e reacidificar.<sup>51,63</sup>

A **Figura 8** mostra um modelo proposto por Menéndez *et al.*<sup>63</sup> para o mecanismos de estabilização de carbonos ativados por meio de tratamentos térmicos com N<sub>2</sub> (gás inerte) e H<sub>2</sub>. Para simplificar, apenas dois tipos de grupos de superfície de oxigênio (pirona e lactona) e três tipos de sítios ativos de carbono foram mostrados. A estrutura A mostra as principais características de interesse nas bordas de um cristalito de carbono. Grupos de superfície de oxigênio ácidos adicionais (carboxila, fenólica, etc.) não são mostrados porque seu destino é considerado idêntico ao mostrado aqui para os grupos lactona e pirona. A estrutura B faz a representação resultante de tratamento térmico que remove o oxigênio na forma de CO<sub>2</sub>



(predominantemente em temperaturas mais baixas) e CO (predominantemente em temperaturas mais altas), deixando átomos de carbono insaturados nas bordas.



**Figura 8** - Modelo proposto para a estabilização da superfície dos CAs mediante tratamento térmico com  $N_2$  (gás inerte) e  $H_2$ . As estruturas C e D são formadas com  $N_2$ , enquanto as estruturas D e E são formadas em  $H_2$ . A estrutura D é mais abundante em carbonos tratados com  $H_2$  devido à maior concentração de radicais  $CH_2$ . (Adaptada de Menéndez *et al.*)<sup>63</sup>

Na estrutura C, resultante do tratamento térmico com  $N_2$ , podem ser observados os três tipos de sítios ativos do carbono: (i) sítios de borda de elétrons desemparelhados (radicais livres) isolados, (ii) sítios de borda formados a partir de átomos de carbono de borda adquirindo um caráter de ligação tripla, e (iii) sítios de borda formando um par  $\sigma$  no plano, com hibridização  $s^2p^2$ . Obviamente, os sítios dos tipos I e II tornam essa superfície muito reativa e, após a exposição subsequente ao ar em temperatura ambiente, o  $O_2$  seria prontamente quimisorvido nela.<sup>61</sup> As estruturas D e E na **Figura 8** ilustram os dois mecanismos pelos quais a estabilização da superfície é alcançada na presença de  $H_2$ . No mais direto, levando à estrutura E, o tratamento com hidrogênio remove os átomos de carbono menos saturados das bordas (provavelmente como metano) e também forma ligações C-H estáveis com os sítios ativos de carbono. O mecanismo que leva à estrutura D é sugerido devido à condensação das camadas de grafeno na presença dos radicais transitórios  $CH_2$ , uma vez que estas espécies são abundantes na presença de  $H_2$ .

É importante ressaltar que mesmo com a estabilização da superfície por meio do hidrogênio após a remoção dos grupos, algum conteúdo de oxigênio pode ser quimissorvido novamente na superfície em decorrência dos sítios ativos restantes nas bordas da estrutura.

## 2.5. HDT DE TRIGLICERÍDEOS VISANDO À OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS HIDROCARBÔNICOS

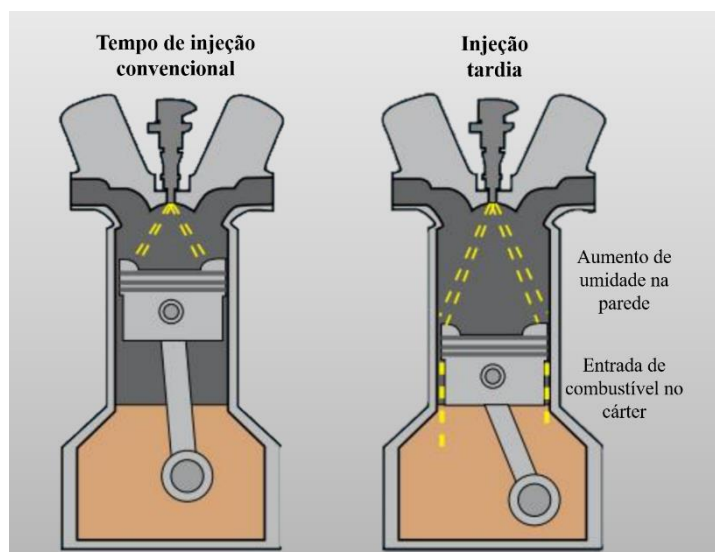
Conforme relatado nas seções anteriores, existe uma tendência promissora na conversão de triacilglicerídeos, provindos de óleos ou gorduras, em combustíveis. A literatura apresenta uma série de trabalhos com esta abordagem, sendo discutida sobre diversos aspectos.<sup>82,83,84</sup>

Existem atualmente várias tecnologias utilizadas nesta conversão: a transesterificação e a pirólise são duas das mais consolidadas. No entanto, como já citado anteriormente, os produtos obtidos destas rotas, apresentam propriedades que diminuem seu rendimento e desempenho nos motores em que serão aplicados, dado seu conteúdo oxigenado. A exemplo desta propriedades podemos citar: alta viscosidade, alto ponto de fulgor e baixo poder calorífico.<sup>85</sup>

Além disso, já existem relatos contundentes de problemas substanciais relacionados ao uso de biodiesel nos motores de combustão interna existentes. Uma das problemáticas apontadas está no comprometimento da ação dos lubrificantes com o uso do biodiesel. Propriedades como a tensão superficial, a massa específica e a viscosidade são maiores no biodiesel do que no diesel. Essas diferenças podem afetar o tamanho das gotas na pulverização do combustível, uma vez que os sistemas de injeção são projetados com base nas propriedades do diesel.<sup>86</sup> Um spray com gotas maiores pode causar maiores níveis de diluição do combustível no lubrificante devido à maior passagem de combustível para o cárter, conforme ilustrado na **Figura 9**. A presença do biodiesel no lubrificante pode prejudicar seu desempenho e durabilidade no motor, além de acelerar sua oxidação. Por ser um produto biodegradável, higroscópio e instável a variações de temperatura e umidade o biodiesel pode ainda ocasionar a formação de borras no cárter.

Outro fator relevante relaciona-se à baixa estabilidade oxidativa do biodiesel<sup>87</sup>, sua oxidação danifica os componentes dos motores devido ao caráter ácido dos produtos formados, este processo avança até o que combustível esteja impróprio para consumo. Dessa forma, o combustível não pode ser armazenado por longos períodos antes da sua utilização, além de

continuar oxidando enquanto permanece nos componentes dos motores e nos tanques dos veículos após o abastecimento.

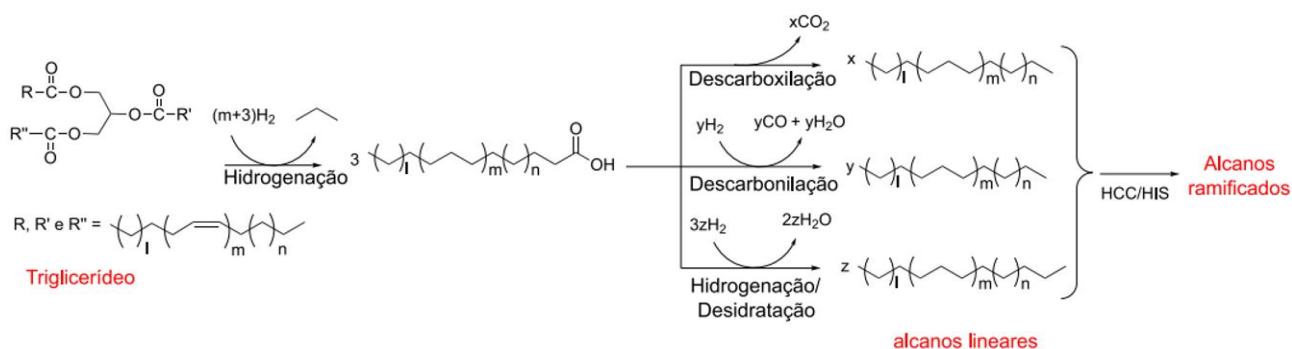


**Figura 9** - Representação de injeção tardia devido a tamanho de gota maior no combustível (Adaptado de Teixeira *et al.*<sup>86</sup>).

Todos estes fatores vem gerando insegurança e uma relutância cada vez maior no que se refere ao aumento da porcentagem de biodiesel no diesel no Brasil e no mundo. Um relatório realizado pelo Ministério de Minas e Energias, para avaliação da liberação de maiores teores de biodiesel no diesel Brasileiro, compila estudos de diversas montadoras relacionadas ao uso do biodiesel e de misturas com o diesel.<sup>88</sup> Em suas conclusões e recomendações, muitas destas montadoras manifestam-se contrárias ao aumento da blenda alegando, entre outros fatores, o comprometimento dos componentes dos motores e o aumento do custo com manutenções e lubrificantes devido à utilização do biodiesel.

A Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) e a Associação Brasileira de Engenharia Automotiva (AEA) são incisivas em suas conclusões em não recomendar o aumento da blenda, e pautam suas justificativas em: i. Impactos ambientais, já que apesar do biodiesel reduzir a emissão de material particulado, há aumento da emissão de compostos  $\text{NO}_x$ <sup>89</sup>; ii. Segurança para o usuário, já que há um aumento no entupimento de filtros e de injetores; iii. Custo operacional relacionado ao aumento da periodicidade da troca de óleo e filtros, do consumo de combustível e ao desgaste excessivo dos componentes metálicos do motor e iv. Qualidade do combustível testado em relação à baixa estabilidade à oxidação, ocasionando rápida degradação do combustível.<sup>88</sup>

Dentro de todo o contexto apresentado verifica-se a importância do estudo de rotas viáveis para produção de biocombustíveis que atendam ao conceito *drop in*. Entre estas rotas destaca-se a aplicação dos processos de hidrotratamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA), cujas etapas principais são ilustradas na **Figura 10**. Em especial destaca-se o fato de o HDT de triglicerídeos ocorrer sob condições de operação similares às aplicadas em unidades de refinarias de petróleo, de modo que as infraestruturas existentes nestas refinarias poderiam vir a ser aplicadas também nesta rota de produção de biocombustíveis.<sup>82,85</sup>



**Figura 10** - Esquema de reações para a rota HEFA  
(Fonte: Prauchner *et al.*)<sup>31</sup>

Diferentes catalisadores e condições experimentais são encontrados na literatura para hidrotratamento de materiais graxos, entretanto há um consenso sobre a relevância da utilização de pressões elevadas de gás hidrogênio.<sup>82,90,91,92</sup> De modo geral, nos trabalhos revisados, foram utilizados metais nobres e suas ligas, principalmente Pd, Pt e materiais à base de molibdênio – estes últimos mais especificamente para a hidrodessulfurização e hidrodessoxigenação. Nestas reações é comum a utilização de óxidos de alumínio como suportes nos catalisadores bifuncionais. As reações envolvem a clivagem de ligações C – C, C – H e O – H, processos que ocorrem prontamente sobre metais do Grupo VIII, como Pt e Ni. Em geral, condições severas de temperatura e pressão são necessárias para a obtenção dos compostos hidrocarbônicos.

### 2.5.1. Precursores lipídicos

Os precursores lipídicos englobam a gordura animal e os óleos vegetais e de algas, além de óleos e gorduras residuais. Estes materiais são formados principalmente por acilglicerídeos, além de pequenas quantidades de ácidos graxos livres (ácidos carboxílicos de cadeia longa). Acilglicerídeos são ésteres glicerólicos de ácidos graxos, com predominância dos triglicerídeos,

conforme estrutura apresentada na **Figura 10**, com menores proporções de di e monoglicerídeos.<sup>31</sup>

O emprego dos precursores lipídicos na síntese de biocombustíveis enfrenta alguns desafios, como o fato de a maior parte dos óleos vegetais apresentar elevado custo e ser largamente empregada pelo setor alimentício. Além disso, a maioria das matérias-primas lipídicas existentes são constituídas principalmente por cadeias graxas C18, de modo que os produtos do processo HDO correspondente sejam principalmente alcanos C17 e C18. Portanto, etapas subsequentes de craqueamento e fracionamento são necessárias para ajustar o produto final dentro da faixa de comprimento de combustíveis mais leves. Essas etapas adicionais aumentam os custos do processo e reduzem a economia de carbono. Além disso, as reações de craqueamento aumentam a proporção de saídas que correspondem a subprodutos de baixo valor, como nafta e gás liquefeito de petróleo.<sup>93</sup>

O óleo escolhido como substrato para os testes de hidrotreamento realizados no presente trabalho foi o óleo de coco. A escolha pelo óleo de coco foi realizada porque, conforme consta na **Tabela 2**, este tem como principal componente cadeias graxas com 12 átomos de carbonos, ou seja, os compostos principais do produto de HDO do óleo são os alcanos C11 e C12, que se situam no centro da faixa de composição do querosene de aviação, um dos alvos do presente trabalho.

**Tabela 2** - Composição em ácidos graxos do óleo de coco. (Adaptada de Graboski e McCormick)

ÁCIDOS GRAXOS	Estrutura*	Valores de Referência (%)
Ácido Caprílico	C8:0	5-9
Ácido Cáprico	C10:0	4-10
Ácido Láurico	C12:0	44-51
Ácido Mirístico	C14:0	13-18
Ácido Palmítico	C16:0	7-10
Ácido Esteárico	C18:0	1-4
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	5-8
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	1-3

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

Ao longo da avaliação das referências acerca do assunto, verificamos que a equipe de Hancsók é a única que já relatou o uso de óleo de coco como matéria-prima para a produção de biocombustível para aviação<sup>94,95</sup>. No entanto, enquanto esses autores focaram seus trabalhos na caracterização físico-química dos biocombustíveis obtidos e suas misturas com combustível de

aviação tradicional, nosso trabalho dá atenção especial aos aspectos envolvidos nas sínteses dos catalisadores e no aprimoramento do processo de conversão.

Neste ponto, vale ressaltar que: (i) o coco é amplamente produzido em áreas costeiras tropicais<sup>96,97</sup> como já apresentado na Subseção 2.4.1; (ii) o preço do óleo de coco está atualmente abaixo do preço do óleo de soja<sup>98</sup>, que é uma das principais matérias-primas empregadas na produção de biocombustíveis; (iii) Karmakar *et al.*<sup>3</sup> relataram uma produção anual de óleo de coco de 2.689 kg/ha, que é mais de seis vezes a relatada pelos mesmos autores para o óleo de soja; (iv) o coco é geralmente plantado em solos pobres e impróprios para outras culturas; (v) os coqueiros não requerem grandes quantidades de agroquímicos. Portanto, é possível vislumbrar que a utilização do óleo de coco como matéria-prima para a produção de biocombustíveis seria economicamente viável, não prejudicaria a produção de alimentos e poderia trazer benefícios socioeconômicos para regiões desfavorecidas.

Conforme visto nessa seção, os óleos e gorduras vegetais consistem de acilglicerídeos variados e, dessa forma, seu hidrotreamento resulta em complexas misturas de moléculas. Assim, com o intuito de facilitar o entendimento das reações ocorridas durante o processo, foram realizados inicialmente testes 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 carbono são as principais componentes do óleo de coco.

### **2.5.2. Catalisadores mais utilizados no HDT de triglicerídeos**

Catalisadores ácidos heterogêneos, como óxidos de alumínio e aluminossilicatos, como as zeólitas, são geralmente os mais utilizados como suportes em catalisadores para reações de hidrotreamento de óleos e gorduras. Em resumo, as principais propriedades destes suportes são: estrutura microporosa, alta capacidade de adsorção, estrutura de canais regulares e uniformes e alta acidez em fase sólida.<sup>5,45</sup>

Entretanto existem inconvenientes que envolvem a utilização destes suportes em catalisadores industriais, dentre eles se destaca o alto custo de aquisição destes materiais, o que elevaria consideravelmente o custo de produção e, conseqüentemente, dos produtos formados. Outro inconveniente relevante é o elevado grau de dificuldade que envolve a produção destes materiais, dadas as condições extremamente minuciosas e relativamente longas de cada etapa da síntese de óxidos de alumínio e aluminossilicatos de modo geral.<sup>96,99,100</sup> Em se tratando das

zeólitas, a dificuldade é acentuada já que as condições de síntese devem ser ainda mais criteriosas para que haja reprodutibilidade dos parâmetros ácidos, em termos de força e de quantidade dos sítios.<sup>101,102</sup>

Diante deste contexto surge a motivação do desenvolvimento de materiais alternativos a serem aplicados como suportes nos catalisadores bifuncionais em hidrotratamento de triglicerídeos. Neste sentido, estudos relativamente recentes apontam que os carbonos ativados podem ter desempenho promissor neste tipo de aplicações devido à sua estabilidade química, alta área superficial, tamanho de poros que pode ser moldado de acordo com reações específicas, além de sua capacidade de ser funcionalizado e preparado com diferentes formas físicas (grânulos, pellets, fibras, etc.).<sup>49,103,104</sup>

A inércia relativamente elevada dos CAs em meios altamente ácidos e básicos é outra propriedade importante para o emprego dos carbonos ativados em processos catalíticos. A severidade das condições de reação (em termos de pressão e temperatura) necessárias nas reações de HDT faz com que os materiais de carbono sejam suportes mais adequados em comparação com materiais à base de sílica e/ou alumina.<sup>43</sup> Outra vantagem atribuída aos carbonos ativados é a da possibilidade de serem sintetizados a partir de resíduos de biomassa, diminuindo consideravelmente os custos de produção, além disso, os métodos de síntese são bastante consolidados, relativamente simples e de alta reprodutibilidade.<sup>50</sup>

### 2.5.3. Estado da Arte

Em um trabalho revisional acerca da desoxigenação de triglicerídeos para produção de hidrocarbonetos, Khan e colaboradores<sup>105</sup> apresentam que a grande maioria dos estudos realizados para estas reações se baseiam ainda em suportes de alumina e zeólitas, com metais nobres suportados. Na **Tabela 3**, baseada nos trabalhos destes autores, são apresentadas as principais propriedades de superfície destes catalisadores. Outro dado importante extraído deste trabalho se refere ao espectro de matérias-primas lipídicas mais utilizadas nestes estudos, sendo majoritariamente referente aos óleos vegetais: óleos de soja, de dendê, de pinhão-manso, de canola, de palma, de milho e de girassol. Como pode ser observado na **Tabela 4**, a composição destes óleos citados se concentram nos ácidos oleico e linoleico, ambos com cadeias carbônicas de C18, e apresentam insaturações em suas cadeias.

**Tabela 3** - Propriedades de catalisadores usados na conversão de óleos vegetais para biocombustíveis parafínicos (Adaptada de Khan et al<sup>105</sup>).

<b>Tipo de catalisador</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Raio de poros (Å)</b>	<b>Sítios ácidos (mmol/g)</b>
<b>Zeólitas</b>	HZSM-5	419	0,28	NM	0,58
	Ni/HZSM-5	386-451	0,36-0,44	39	0,27
	SAPO-11	85,6	0,096	10,2	NM
	Ni/SAPO-11	169-224	0,10-0,14	20-23	NM
	HMCM-41	925	0,73	NM	0,99
	Zeolita HY	620	0,40	NM	1,71
	Pd/zeolita	27,3	0,0139	9,9	NM
	NiMoC/ZSM-5	446,8	0,13	3-90	NM
	NiMoC/zeolite β	466,7	0,09	3-90	NM
	NiMoC/USY	475,6	0,25	3-90	NM
	Ni/Y	518	NM	39	4,55
	Ni/HBeta	368	NM	37	2,58
	NiMoC/Al-SBA	711,5	0,71	3-90	NM
<b>Alumina</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	181-272	0,510	7,5	NM
	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	171-187	0,47-0,50	75	NM
	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	148-222	0,48-0,63	75	0,14-0,21
	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	194-214	0,50-0,58	75	NM
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196-217	0,51-0,58	75	NM
	NiMoC/γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	216,0	0,21	NM	NM
	Ni-MoS <sub>2</sub> /γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	156	0,306	7,0	NM

Em um trabalho mais recente, Goh e colaboradores<sup>3</sup> compilaram dados acerca das rotas de conversão para combustível de aviação sintético a partir de biorrecursos. Em seus estudos acerca da rota HEFA, apresentam que matérias primas insaturadas elevam o consumo de hidrogênio, bem como o custo total do processo, dada a necessidade de hidrogenação destas cadeias. Além disso, relatam que matérias-primas com maiores comprimento de cadeia de carbono e maior concentração de ácidos graxos insaturados também favorecem reações de oligomerização, dimerização, aromatização e ciclização, tornando o processo de HDO mais lento.

Após exaustiva comparação das três principais rotas de conversão de biomassa em combustíveis de aviação sintéticos (*Fisher-Tropsch*, FT, *Alcohol-to-Jet*, ATJ e HEFA), Goh *et al.*<sup>3</sup> concluem que, atualmente, a tecnologia de produção via HEFA apresenta-se como a rota mais madura para esta conversão. Por fim, apontam que as pesquisas em andamento apresentam resultados mais promissores com catalisadores de maior área superficial e acidez controlada. Além disso ressaltam a necessidade do desenvolvimento de catalisadores com alto potencial de



reutilização, resistentes a envenenamentos e que tornem o processo economicamente mais competitivo com o mercado atual.

**Tabela 4** - Composição em ácidos graxos de vários óleos vegetais. (Adaptada de Khan *et al.*<sup>105</sup>)

Ácido Graxo	*Estrutura	Típica composição de ácidos graxos dos óleos (em %)						
		Soja	Dendê	Pinhão-manso	Canola	Palma	Milho	Girassol
Cáprico	C10:0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Láurico	C12:0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
Mirístico	C14:0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,7	0,0	0,0
Palmítico	C16:0	11,13	11,6	15,9	5,1	36,7	6,5	6,2
Palmitoleico	C16:1	0,1	1,0	0,9	0,0	0,1	0,6	0,1
Estearico	C18:0	3,6	3,1	6,9	20,1	6,6	1,4	3,7
Oleico	C18:1	24,9	75,0	41,1	57,9	46,1	65,6	25,2
Linoleico	C18:2	53,0	7,8	34,7	24,7	8,6	25,2	63,1
Linolênico	C18:3	6,1	0,6	0,3	7,9	0,3	0,1	0,2
Araquídico	C20:0	0,3	0,3	0,0	0,2	0,4	0,1	0,3
Eicosanóico	C20:1	0,3	0,0	0,2	1,0	0,2	0,1	0,2
Behênico	C22:0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	0,7
Erúcido	C22:1	0,3	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1
Lignocérico	C24:0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2
Nervônico	C24:1	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

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

Farooqui *et al.*<sup>106</sup> realizaram um estudo de combinação de catalisadores de HDO (NiMoS/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e de HIS (Pt encapsulada na zeólita sodalita) para produção de biocombustíveis de aviação via hidroprocessamento do óleo de pinhão-manso. Nesta tentativa, os autores encapsularam a Pt no suporte zeolítico como forma de proteger o metal do ataque do enxofre presente no catalisador de HDO. Em seus resultados os autores concluem que, embora a porcentagem de produto convertido tenha apresentado qualidade (alcanos isomerizados), a combinação dos catalisadores diminui consideravelmente a atividade de ambos para suas respectivas reações em termos de rendimento, caindo pela metade, aproximadamente. Além disso, a de se considerar o elevado custo da produção e combinação destes catalisadores, além dos problemas já citados acerca dos suportes alumínicos e zeolíticos.

Outro trabalho revisional recente realizou estudos acerca dos mecanismos e cinética das reações de hidrocrackeamento, hidrogenação e hidrodessoxigenação de ácidos graxos, ésteres e glicerídeos<sup>107</sup>. Em consonância com os dados mais atuais da literatura, os autores apresentam que os metais mais utilizados para catalisar estas reações são Ni, Pt, Mo e Co e que os suportes aplicados nestas sínteses são baseados principalmente em alumina, sílica, dióxido de zircônio

e aluminosilicatos. Neste trabalho realizado por Zula *et al.*<sup>107</sup>, os autores definem a Pt como sendo o catalisador mais popular e confiável, com maior estabilidade de e capacidade de hidrogenação em relação aos outros metais estudados. De modo geral, a carga de platina de 1% em peso é usada na maioria dos estudos revisados, bem como a maioria dos estudos pré-reduziu a Pt a 400 °C sob atmosfera de hidrogênio antes dos testes reacionais. Os autores avaliaram ainda, por meio da compilação de dados dos trabalhos estudados, o efeito de impurezas na estabilidade do catalisadores. A água, aparece como principal agente desativador, tendo ação mais acentuada em suportes mais ácidos, já que pode se ligar aos sítios ácidos fortes do catalisador e neutralizá-los.

Como pode ser observado nos relatos até aqui, a Pt já é bem estabelecida na utilização em catalisadores para HDT de biomassa. Já em relação aos suportes de carbonos ativados, sua utilização vêm se tornando crescente em relatos na literatura. Alguns autores realizaram testes de HDT ainda com os metais NiMoS, mas trocando os suportes alumínicos por CAs. Hita *et al.*<sup>103</sup>, por exemplo, realizaram testes de hidrossulfurização com catalisadores de NiMoS suportados em um carbono ativado fisicamente a partir de coque de petróleo. Embora as conclusões apresentem bons resultados em termos de conversão, suas discussões foram confusas na correlação da atividade do catalisador com os métodos de preparo. Os autores testaram o CA funcionalizado com HNO<sub>3</sub> e o CA não funcionalizado e atribuíram uma melhor atividade catalítica com o CA funcionalizado, alegando o incremento da acidez. Entretanto os dados do trabalho mostram um conteúdo menor de acidez para o CA funcionalizado.

Em outro trabalho o CA foi testado na HDO do ácido esteárico utilizando com os catalisadores de Pd/C (5% em Pd) comercial e de Ni/C (20% em Ni), preparado por impregnação via úmida com um carvão ativado comercial.<sup>22</sup> Os autores relatam boas conversões a alcanos para ambos os catalisadores em seus resultados, entretanto verificaram que o Ni/C propiciou um elevado craqueamento das cadeias, e atribuíram à elevada acidez deste catalisador tanto em termos de quantidade de sítios ácidos, quanto à força dos mesmos. Neste trabalho, Santillan-Jimenez *et al.*<sup>22</sup> também relatam preocupações acerca da desativação dos catalisadores, entretanto não relatam qualquer estudo acerca da reutilização dos catalisadores trabalhados. Além disso, ressalta-se que não é possível correlacionar a atividade apresentada para o Pd/C com seus métodos de preparo e tratamento, já que se trata de catalisador comercial.

Cordero-Lanzac e colaboradores<sup>49</sup> realizaram o estudo da atividade, na HDO de bio óleo, de catalisadores bimetálicos de Pt e Pd suportados em: i. um CA preparado a partir de caroço de azeitona e ii. um suporte comercial industrialmente utilizado em craqueamento fluído

catalítico (FCC). Os catalisadores foram preparados com impregnação úmida incipiente para o CA e, impregnação via úmida para o suporte comercial. Os autores relatam que, para a estabilização dos catalisadores foi necessária uma temperatura reacional de 450 °C, atribuindo que, nesta temperatura, o coque, que provoca o bloqueio dos sítios ativos, é simultaneamente formado e craqueado. Neste trabalho, quando utilizado Pt-Pd/AC, são relatados como produtos principais obtidos: uma elevada fração de gás (metano, GLP e CO), de 77%, e 20% de uma fase orgânica líquida, composta por 49% em aromáticos, 15% em compostos naftênicos e, aproximadamente, 4% em parafinas e iso-parafinas leves.

O estudo aprofundado na literatura apontou que, mesmo os trabalhos robustos e revisões bibliográficas, há uma tendência no foco da avaliação da atividade de catalisadores já estabelecidos para estes tipos de reações. Entretanto, são pouco abordadas modificações nos métodos de preparação dos catalisadores, desde a síntese dos suportes, combinadas aos métodos de impregnação dos metais, de forma a otimizar suas atividades na aplicação de interesse direcionada à este trabalho, o HDT de materiais lipídicos com boas conversões em parafinas na faixa hidrocarbônica de combustíveis de aviação (C12 a C16), como já citado anteriormente. Além disso, não foram encontrados trabalhos que combinassem estes estudos aprofundados da síntese de catalisadores de Pt, em suportes de carbono ativado advindos de um resíduo de biomassa, e sua aplicação específica no HDT do óleo de coco, ou compostos derivados deste, como o ácido láurico.

## CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. MATERIAIS

Para a síntese dos carbonos ativados foi utilizada casca de coco (endocarpo) como material precursor. O material utilizado neste trabalho foi retirado de frutos coletados na Região Centro-Oeste. A casca de coco foi moída em um moinho de facas e foi selecionada para emprego a granulometria entre 40 e 80 mesh. Os reagentes envolvidos na síntese e tratamento do catalisador bifuncional incluíram ácido fosfórico PA, ácido nítrico PA, ácido clorídrico PA, amônia e ácido cloroplatínico PA, todos da Sigma-Ahldrich.

Para as reações de hidrotreatamento foram utilizados os substratos: ácido láurico (Sigma-Aldrich, 98% de pureza) e óleo de coco extravirgem (Dr. Orgânico). Também foram utilizados os gases: Hidrogênio (White Martins, 99,99% de pureza) e Nitrogênio (White Martins, 99,99% de pureza). Foram realizadas algumas reações com o catalisador comercial Pd/C (Sigma-Ahldrich, 5% de paládio em carbono).

Para o tratamento dos produtos obtidos das reações foram utilizados: sulfato de magnésio anidro (Vetec, 98 – 102% de pureza) para secagem dos produtos em que houve formação de água, e hexano (99,9% de pureza) para a diluição das amostras para análise de cromatografia gasosa.

Para a síntese do catalisador de Pt/SAPO-11 o suporte zeolítico foi obtido comercialmente pela *ACS Material*<sup>®</sup>.

### 3.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES

#### 3.2.1. Síntese do suporte de carbono ativado

A preparação dos suportes utilizados na síntese dos catalisadores deste trabalho foram baseadas nos trabalhos realizados por Prauchner e col.<sup>52</sup> Uma amostra de carbono ativado foi preparada por meio da ativação química com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A princípio, utilizou-se uma proporção de 0,54g de fósforo por cada grama de material precursor. Em cada ciclo de ativação foram utilizadas 60 g da casca de coco moída com granulometria de 40 a 80 mesh (a limitação da quantidade relaciona-se ao tamanho recipiente utilizado no forno na etapa de carbonização).

Uma vez consideradas: a massa molar do ácido fosfórico ( $98 \text{ g.mol}^{-1}$ ), a pureza e a densidade do ácido utilizado (85% e  $1,71 \text{ g.ml}^{-1}$ , respectivamente); foi calculado o volume de ácido fosfórico necessário para alcançar a proporção desejada de fósforo, por grama de amostra. Conforme sugerido na literatura<sup>52</sup> é necessária a proporção de 2 ml de solução do ácido para cada grama de precursor. Portanto, foi adicionada água destilada ao volume de ácido aferido (70,47 mL), de modo a se obter 120 ml total de solução.

Para a impregnação com o agente químico, o precursor foi colocado em um béquer de 500 mL, onde foi adicionada a solução de ácido fosfórico. A mistura foi colocada em banho-maria, a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação, por 2 h. Transcorrido este tempo, a temperatura do sistema foi deixada aumentar até a temperatura de ebulição da solução e assim mantida até a completa evaporação. Em seguida, o material obtido foi deixado para secagem em estufa, a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ , por aproximadamente 12 h.

Para a etapa de carbonização, o material seco foi aquecido em um forno tubular, numa razão de  $2^\circ\text{C.min}^{-1}$ , até  $450^\circ\text{C}$  (2 h), sob fluxo de gás  $\text{N}_2$ . Após esta etapa, o material foi lavado exaustivamente com água destilada a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  para a retirada do excesso de ácido, até que a água de lavagem atingisse pH entre 6,0 e 7,0. Em seguida, o material foi deixado para secagem a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h. O carbono ativado obtido deste procedimento foi denominado P54.

### **3.2.2. Funcionalizações e tratamentos do suporte de carbono ativado**

A fim de avaliar os efeitos da química da superfície do suporte, tanto nas deposições metálicas, quanto na atividade catalítica em geral, o suporte de carbono ativado (P54) foi porcionado, e cada parte foi submetida a um tratamento específico, sendo estes: i. Oxidação com ácido nítrico e ii. Tratamento térmico redutor com gás hidrogênio. A descrição de cada tratamento segue nas próximas sessões.

#### *3.2.2.1. Tratamento oxidativo com ácido nítrico*

Parte da amostra P54 foi funcionalizada com ácido nítrico visando ao incremento de sua acidez. Os parâmetros do procedimento de funcionalização foram definidos de acordo com dados obtidos da literatura, de modo a propiciar uma acidez moderada ao material.<sup>66,108,109</sup>

O procedimento foi realizado com uma solução de  $\text{HNO}_3$  a  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , na proporção de 10 mL de solução ácida para cada grama de carbono ativado. A mistura carbono ativado mais

solução ácida foi deixada a aproximadamente 75 °C por 1 hora sob agitação e refluxo. Após a finalização do procedimento, o material obtido foi lavado com água destilada para a retirada do excesso de ácido, sendo os ciclos de lavagem repetidos até que a água de lavagem atingisse um pH entre 5,0 e 6,0. Neste ponto, o sistema foi deixado em repouso para a decantação do material e a eliminação da solução de lavagem e posteriormente secado a 105 °C por 12 horas.

Os suportes tratados com este procedimento oxidativo serão denominados P54Ox na nomenclatura dos catalisadores, conforme descrito na Subseção 3.2.5.

### *3.2.2.2. Tratamento redutor com hidrogênio*

A princípio foi realizado o tratamento térmico em atmosfera inerte (gás nitrogênio) em um forno tubular com tubo de quartzo. O objetivo nesta etapa foi de retirar os grupos funcionais presentes no material. Para esta etapa o suporte foi aquecido até o patamar de 850 °C, em razão de aquecimento de 5 °C/ min, e mantido por 2 h.

O tratamento seguinte, realizado no mesmo sistema, utilizando gás hidrogênio, possui o objetivo de completar as valências dos carbonos dos quais foram retirados os grupos funcionais, deixando o material estável (conforme discutido na Subseção 2.4.4.2). Antes do início desta etapa é necessário o resfriamento do sistema a pelo menos 300 °C para que o fluxo do gás hidrogênio seja iniciado a uma temperatura segura, abaixo do seu ponto de autoignição, que é de aproximadamente 550 °C, conforme verificado na ficha técnica do gás utilizado. Em seguida foram inseridos ao sistema banhos de gelo nas conexões de saída do gás, tanto na saída imediata do tubo de quartzo, quanto na ponta da mangueira, onde o gás é liberado. O objetivo destes banhos de gelo é impedir que o gás entre em contato com o ar ainda sob alta temperatura. Neste ponto o fluxo de H<sub>2(g)</sub> foi iniciado, o aquecimento retomado com razão de 5 °C / min até o patamar de 850 °C, e mantido por 2 h.

Os suportes tratados com este procedimento redutor serão denominados P54Red na nomenclatura dos catalisadores, conforme descrito na Subseção 3.2.5.

### **3.2.3. Deposição metálica**

Ao longo deste trabalho foram testados diferentes métodos de deposição de platina sob os suportes de carbono ativado. Para o estudo do método mais eficiente foram avaliados: i. os procedimentos de impregnação; ii. a adição, ou não adição, de solução de ácido clorídrico na

solução metálica e iii. a deposição sobre suportes com propriedades de superfície diferentes com relação aos grupos ácidos. Quanto aos procedimentos, foram testados os métodos de impregnação com excesso de solvente<sup>110</sup> e o método por umidade incipiente<sup>110</sup>, descritos nas sessões seguintes. Ambos os procedimentos foram realizados utilizando o ácido cloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) como precursor em solução aquosa.

O volume da solução e a massa do carbono ativado foram ajustadas de forma a resultar em uma proporção de platina/carbono ativado de 1,0% em massa.

A adição de ácido clorídrico às soluções tem por objetivo o deslocamento de equilíbrio em reações envolvendo os precursores metálicos, de modo que seja possível avaliar quais espécies propiciarão uma melhor deposição da platina nos suportes de carbono ativado. A quantidade de HCl adicionada foi calculada de forma a se obter um acréscimo de quatro vezes em relação ao número de mol do HCl na reação de dissociação do ácido cloroplatínico:



Os catalisadores os quais sofreram esta acidificação em seus métodos de impregnação metálica serão caracterizados pela inscrição “ac” ao final da nomenclatura, conforme descrito na Subseção 3.2.5.

### 3.2.3.1. *Impregnação pela via úmida (com excesso de solvente)*

No método de impregnação via úmida os suportes são deixados em contato com a solução metálica, numa proporção de 10 ml de solução por grama de suporte. Os sistemas contendo os suportes e as soluções metálicas são deixados fechados sob agitação e aquecimento (50°C) por 48 horas. Após o término do procedimento, os sistemas são abertos para a evaporação do excesso de solvente. Uma vez observada a evaporação da maior parte do solvente, o material é levado à estufa para secagem 105 °C por 12 horas, e, em seguida, encaminhado os tratamentos de calcinação e redução.

Os catalisadores preparados por este método apresentarão a denominação “w”, do inglês, “wet” em sua nomenclatura, conforme descrito na Subseção 3.2.5.

### 3.2.3.2. *Impregnação por umidade incipiente*

No método de impregnação por umidade incipiente o material deve ser entumecido com um volume de solução ligeiramente menor do que seu volume total, de modo que a solução

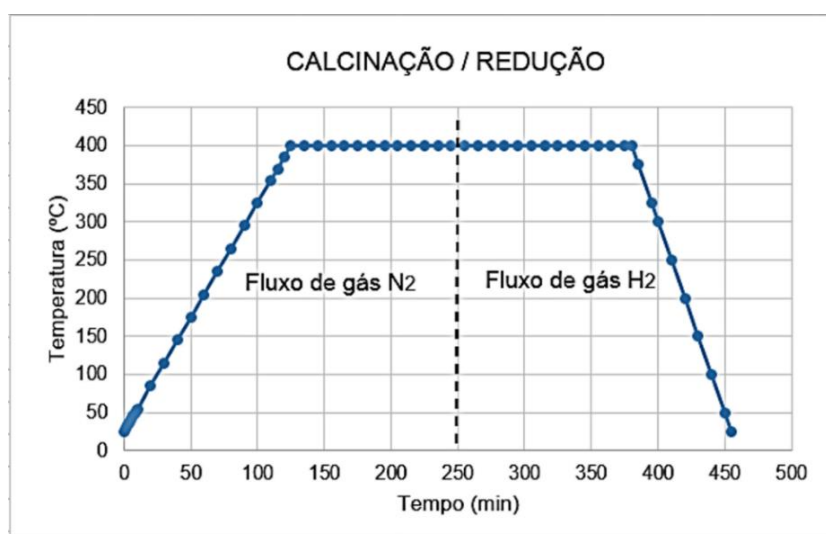
metálica entre nos poros do suporte por capilaridade. Dessa forma se faz necessário verificar o volume da quantidade de suporte que será impregnado com o metal. Este volume pode ser verificado por meio de análises de adsorção/dessorção de  $N_{2(g)}$  ou pode ser aferido por meio de um teste de gotejamento de água destilada em uma quantidade conhecida do material.<sup>110</sup>

Neste método a solução metálica é lentamente gotejada sobre o suporte poroso, em um sistema que permite que o gotejamento de toda a solução seja lento e constante, numa inclinação de, aproximadamente,  $45^\circ$  entre o fluxo do gotejamento e o suporte a ser molhado. Em seguida o sistema é deixado aberto, em repouso a temperatura ambiente, por 24 h para lenta evaporação do solvente. Posteriormente o material resultante é seco em estufa ( $105^\circ\text{C}$  por 12 h), e, em seguida, encaminhado para os tratamentos de calcinação e redução.

Os catalisadores preparados por este método apresentarão a denominação “i” em sua nomenclatura, conforme descrito na Subseção 3.2.5.

### 3.2.4. Tratamentos de calcinação e redução

Após as etapas de deposição dos metais os catalisadores foram calcinados a  $400^\circ\text{C}$  por 2 h, com razão de aquecimento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , sob fluxo de  $N_{2(g)}$  e, em também reduzidos pelos mesmos tempo e temperatura, com fluxo de  $H_{2(g)}$ . Como as etapas de calcinação e de redução foram realizadas a mesma temperatura, os procedimentos foram realizados seguidamente, conforme o gráfico da **Figura 11**, de modo a minimizar o tempo de aquecimento dos catalisadores, e possíveis comprometimentos estruturais.



**Figura 11** - Procedimentos de calcinação/redução dos catalisadores.

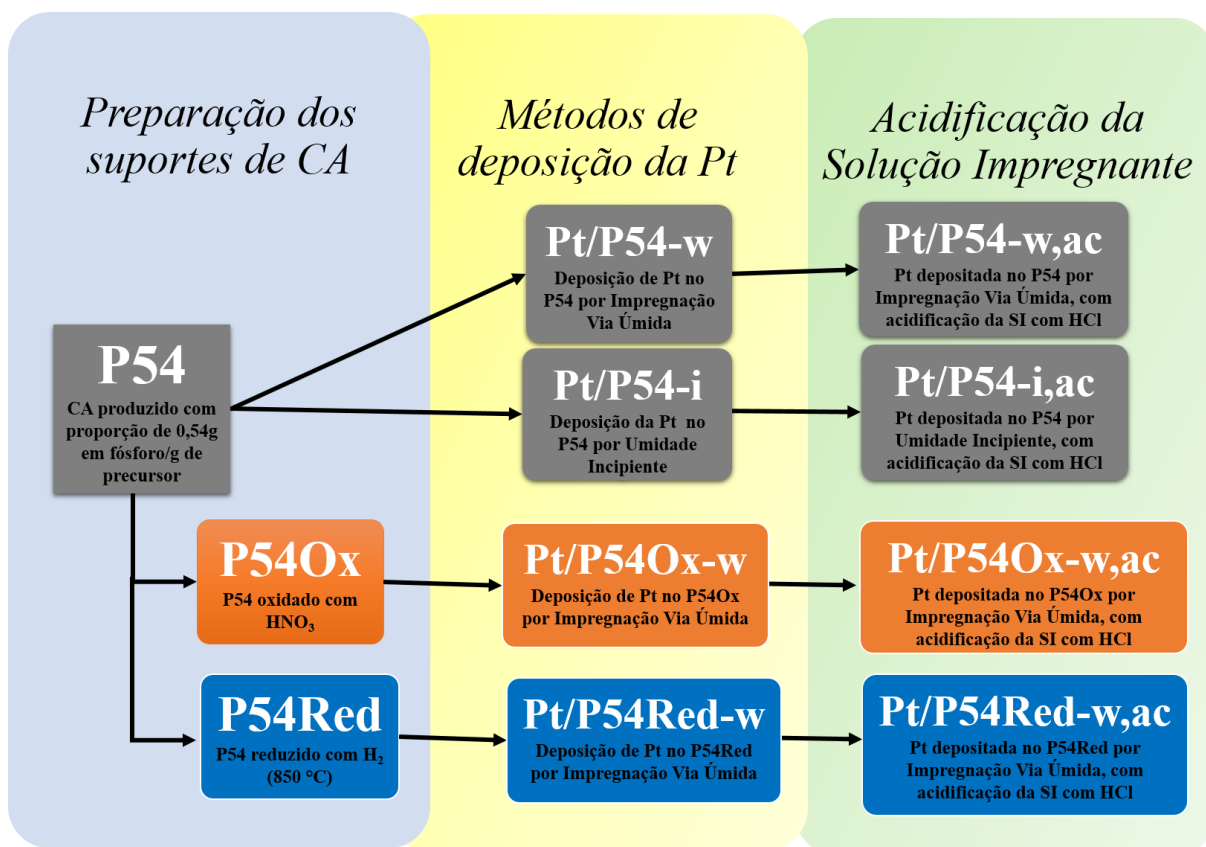


Os tratamentos foram realizados em um forno tubular de quartzo, vedado, que permite a passagem de fluxo de gás. Após a redução, os catalisadores foram armazenados em frascos com atmosfera de  $N_2(g)$ , e armazenados em dessecador a vácuo, de modo a evitar o contato com o ar e a oxidação dos mesmos.

### 3.2.5. Sistema de nomenclatura geral dos catalisadores sintetizados

Os catalisadores sintetizados no presente trabalho foram rotulados da seguinte forma: o símbolo elementar do metal, Pt; separados por uma barra, o suporte empregado (P54, P54Red ou P54Ox); separados por hífen, a letra “i” ou “w” indicando se foi utilizado o método de impregnação por umidade incipiente ou via úmida, respectivamente e; finalmente, se HCl foi adicionado à solução de impregnação, indicado pelo termo “ac”.

A **Figura 12** apresenta um esquema da nomenclatura dos materiais produzidos de forma a facilitar a visualização dos procedimentos adotados na síntese de cada suporte e/ou catalisador, e sua respectiva nomenclatura final.



**Figura 12** - Esquema representativo da nomenclatura dos suportes e catalisadores produzidos.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 3.3.1. Análise elementar

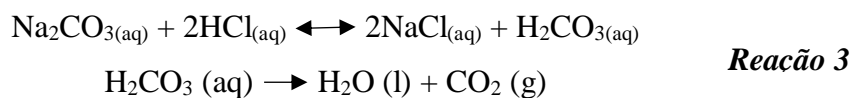
A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada usando um Analisador Elementar CHN da Parkin Elmer, modelo EA 2400 Series II, equipado com ultra microbalança AD6 (Perkin Elmer). As análises foram realizadas em triplicata na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (CAIQ). Os valores considerados foram da média das três análises.

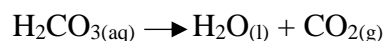
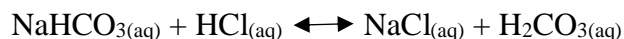
#### 3.3.2. Análise da morfologia de poros por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

As verificação da morfologia dos poros realizada neste trabalho foi avaliada a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (-196 °C) registradas até 1 bar em um sistema volumétrico automático Quantachrome NovaWin 2200e. A área superficial específica (ASE) e o volume de microporos (V<sub>mic</sub>) foram determinados a partir das isotermas de adsorção aplicando as equações BET e DR, respectivamente. O volume de N<sub>2</sub> líquido adsorvido a p/p<sub>0</sub> 0,95 foi denominado V<sub>0,95</sub> e foi considerado a soma de V<sub>mic</sub> e o volume de mesoporos (V<sub>mes</sub>). Portanto, V<sub>mes</sub> foi calculado como a diferença entre V<sub>mic</sub> de V<sub>0,95</sub>.

#### 3.3.3. Determinação da acidez pelo método de Boehm

Os conteúdos de grupos ácidos e básicos dos suportes de CA foram determinados por meio de um procedimento adaptado da metodologia de titulação de Boehm.<sup>72</sup> Para determinar os grupos ácidos, aproximadamente 0,5 g de CA foram adicionados a erlenmeyers contendo 50 ml de soluções básicas de NaOH, NaHCO<sub>3</sub> ou NaCO<sub>3</sub> (todas a 0,1 M). Após agitação por 24 h 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 M). Durante a titulação com as soluções remanescentes de NaHCO<sub>3</sub> e NaCO<sub>3</sub>, o sistema foi continuamente aquecido suavemente para garantir uma decomposição quantitativa de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> e CO<sub>2(g)</sub> de acordo com as Reações 3 e 4 apresentadas abaixo:





#### **Reação 4**

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 o acréscimo das amostras de CA correspondeu à quantidade de grupos ácidos na superfície do CA que foram neutralizados pela solução com amostra.

Para interpretar os dados, assumiu-se que: a solução de NaOH neutraliza todos os grupos ácidos na superfície do CA; a solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutraliza grupos ácidos fortes e médios; a solução de NaHCO<sub>3</sub> neutraliza apenas ácidos fortes. Portanto, (i) a quantidade de HCl consumida no teste com NaHCO<sub>3</sub> correspondeu ao teor de ácidos fortes. Além disso, a diferença entre a quantidade de HCl consumida nos testes com: (ii) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub> correspondeu ao teor de grupos ácidos de força média; (iii) NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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<sup>111,112,113</sup>. No entanto, como enfatizado por Schönherr *et al.*<sup>114</sup>, 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.*<sup>114</sup> relataram que, em solução aquosa básica, os anidridos são hidrolisados para formar dois ácidos carboxílicos, que são neutralizados por NaOH, NaHCO<sub>3</sub> ou NaCO<sub>3</sub>. Conseqüentemente, Okhlopkova *et al.*<sup>115</sup> 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.

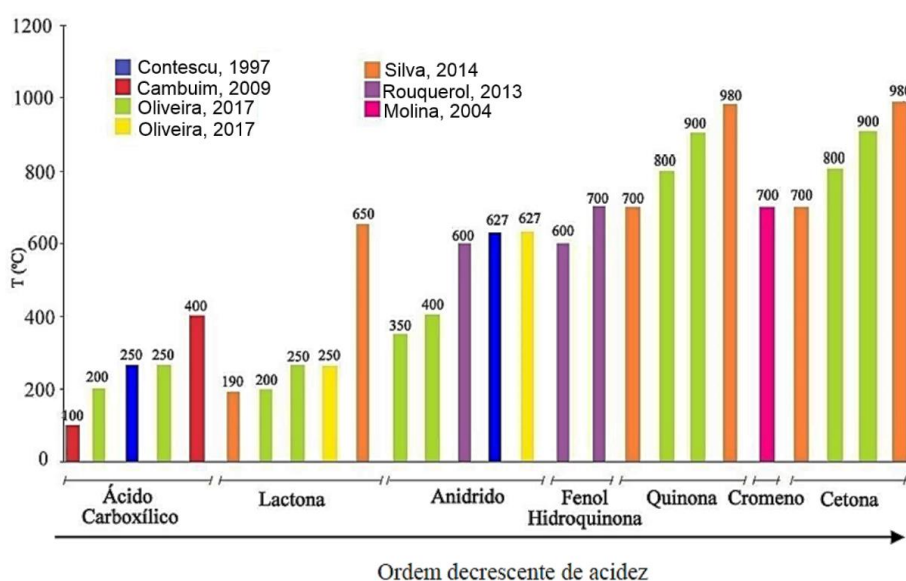
O conteúdo total de grupos básicos foi determinado por meio de um procedimento semelhante ao descrito acima para grupos ácidos, com algumas modificações óbvias: o CA foi colocado em contato com uma solução ácida (HCl 0,1 M); após a filtração, as alíquotas foram tituladas com solução básica padronizada (NaOH 0,1 M). Assumiu-se que o HCl neutraliza

todos os grupos básicos da superfície AC. 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.

### 3.3.4. Determinação dos grupos ácidos por TPD

Os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais de carbono se decompõem com o aquecimento, liberando pequenas moléculas tais como CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, etc. A natureza destas moléculas e a temperatura em que são liberadas podem ser utilizadas então para identificar os grupos funcionais por meio da técnica denominada termodessorção à temperatura programada (TPD). É válido dizer, no entanto, que existe certa divergência na literatura em relação à atribuição dos picos de TPD a grupos de superfície específicos, uma vez que as temperaturas dos picos podem ser afetadas pela textura do material, pela taxa de aquecimento e pela geometria do sistema experimental utilizado.<sup>43,116</sup>

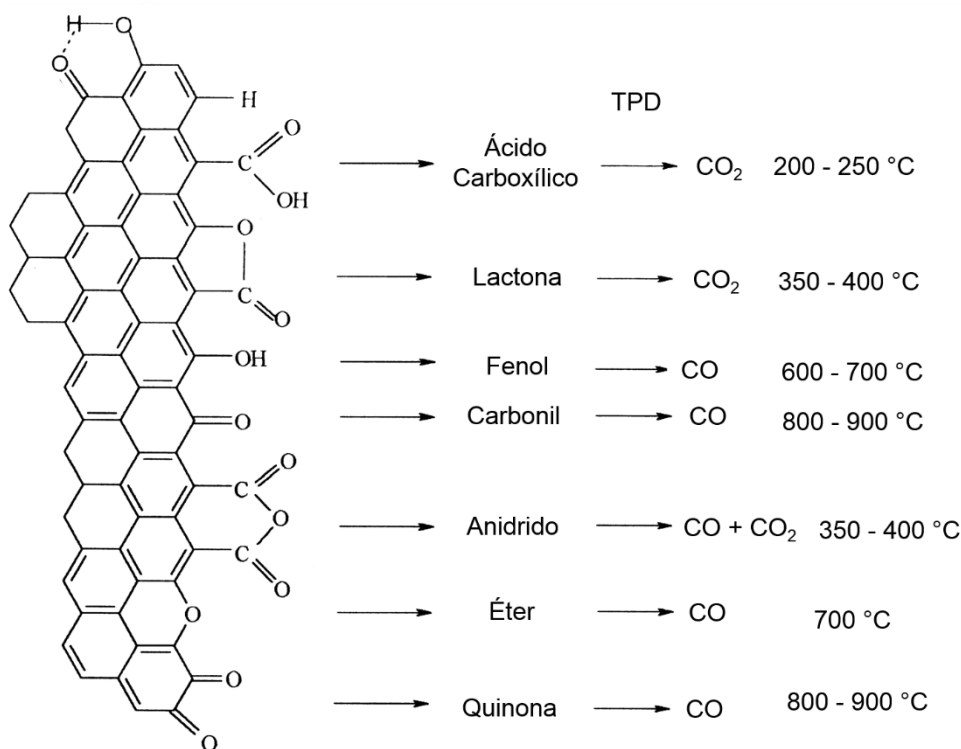
No caso dos grupos funcionais oxigenados, as principais moléculas liberadas são o CO e o CO<sub>2</sub>. Conforme mostra a **Figura 13** e segundo dados compilados por Shen *et al.*<sup>117</sup>, existe uma tendência de que, quanto maior a acidez, menor a temperatura de decomposição do grupo e vice-versa: a temperaturas baixas (< 650 °C), são removidos grupos ácidos fortes (carboxil, anidrido, e lactona); em temperaturas mais elevadas, entre 650 e 700 °C, são removidos grupos ácidos mais fracos (fenol e hidroquinona); finalmente em temperaturas mais elevadas, entre 700 e 980 °C são removidos grupos oxigenados básicos (cromeno, pirona, quinona e cetona).



**Figura 13** - Grupos superficiais oxigenados e suas temperaturas de decomposição. (Figura elaborada com base nas ref. [<sup>119,120,121,122,123,124</sup>]).

De acordo com a **Figura 14**, a decomposição de ácidos carboxílicos e lactonas causa a liberação de CO<sub>2</sub>, enquanto a decomposição de fenóis, éteres, e carbonilas (incluindo quinonas) originam um pico de CO. Por sua vez, anidridos geram picos tanto de CO quanto de CO<sub>2</sub>.<sup>43,116,118</sup>

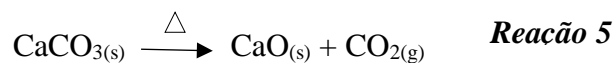
As atribuições realizadas, no presente trabalho, para os picos de CO<sub>2</sub> e CO nas análises de TPD, foram realizadas de acordo com o proposto por Shafeeyan *et al.*<sup>125</sup>, Li *et al.*<sup>126</sup> e Razdyakonova *et al.*<sup>127</sup> em seus trabalhos. As análises foram realizadas em um sistema automatizado para caracterização de materiais (Altamira Instruments, EUA) modelo AMI-90R, acoplado a um espectrômetro de massas (EM) *Dycor Dymaxion* com faixa de 1-100 AMU, disponível na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. As análises foram conduzidas sob um fluxo de 10 mL/min de gás argônio, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até a temperatura final de 950 °C.



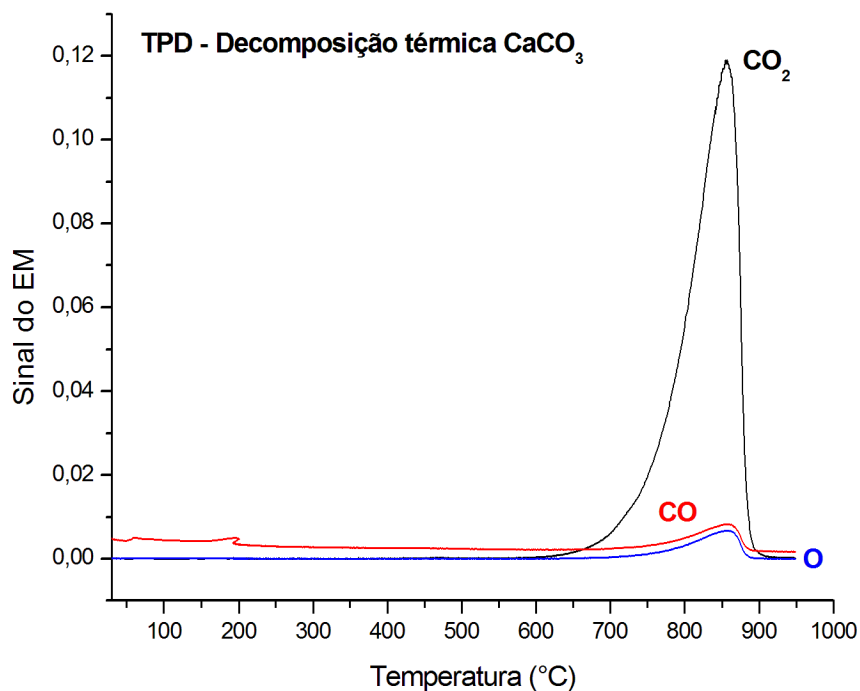
**Figura 14** - Grupos oxigenados na superfície de carbonos ativados e suas decomposições por TPD. (Adaptado de Figueiredo et al)<sup>116,118</sup>

Uma vez que é possível que parte do CO liberado seja proveniente da decomposição do CO<sub>2</sub> já livre no meio e não propriamente de grupos funcionais específicos das amostras, foi necessária a realização de um estudo visando verificar a relevância desta ocorrência. Para tanto, foi realizada a termodessorção de um sal cuja decomposição térmica resultasse em liberação de

CO<sub>2</sub>, e não de CO. Neste estudo foi utilizado o carbonato de cálcio, sua decomposição térmica é expressa na Reação 5 apresentada a seguir:



A **Figura 15** apresenta as curvas de termodessorção de CO, CO<sub>2</sub> e O para o referido sal. Como pode ser observado, a quantidade liberada de CO, derivada da decomposição sucessiva do CO<sub>2</sub>, é pouco significativa e não necessita ser considerada quando da utilização da técnica de TPD para caracterização de grupos ácidos. Foi considerado pertinente apresentar este resultado neste ponto do trabalho pois foi uma etapa de complementação da metodologia, por este meio foi possível comprovar a validade da técnica para uma caracterização concisa da química de superfície dos CAs preparados, em termos de agrupamentos ácidos.



**Figura 15** - Curvas de TPD de CO, CO<sub>2</sub> e O para o CaCO<sub>3</sub>.

### 3.3.5. Difração de raios-X

A difração de raios-X é baseada no fenômeno de interferência de ondas que são espalhadas pelo cristal, determinando-se a relação entre a radiação utilizada de comprimento de onda ( $\lambda$ ), e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância ( $d$ ) funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem ( $n$ ) para os ângulos ( $\theta$ ) que atendam à Lei de Bragg, conforme a equação a seguir:

$$\lambda = 2d(hkl)\text{sen}\theta$$

Onde:

$\lambda$  = comprimento de onda

$d$  = distância entre os planos cristalinos

$\theta$  = ângulo de Bragg

Esta equação leva em consideração a distância interplanar entre os planos do cristal (hkl) que formam o ângulo com o feixe incidente e que é igual à do feixe espalhado. É um método adequado para determinar parâmetros de rede, identificar fases e quantificar o grau de organização ou cristalinidade.

A análise de difração de raios X dos catalisadores sintetizados e do P54 foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex 300. No método adotado, o ângulo  $\theta$  foi varrido de 0 a 50° com incrementos de 0,05° e uma velocidade de 1°/min.

### 3.3.6. Determinação do teor de cinzas e teor de umidade

Para determinação do teor de cinzas, cerca de 3,50 g da amostra de P54, previamente seca em estufa a 110 °C por 24 h, foi acondicionada em um cadinho de sílica e calcinada em um forno tipo mufla a 600 °C por 6 h na presença de ar atmosférico (a porta do forno permaneceu aberta durante todo o procedimento). Terminada a calcinação, 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:

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = m_2/m_1 \times 100, \text{ onde:}$$

$m_1$  – 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.

### 3.3.7. Análises de ICP-OES para determinação do teor metálico

A técnica de análise multielementar ICP-OES (acrônimo do inglês para espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado), tem por principal característica o uso de plasma indutivo de argônio como fonte de ionização ( $\approx 10000$  °C)<sup>128</sup>, 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 24 h a 130 °C e evaporados até a secura entre cada etapa: (1) HF (40%, v/v); e (2) HNO<sub>3</sub> (65%, v/v). Em seguida, a solução foi seca, o restante do material foi redissolvido em 12 mL de HNO<sub>3</sub> (0,2 mol/L) 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 MΩ) 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 mol/L), HNO<sub>3</sub> (2 mol/L) 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*). 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 µg.L<sup>-1</sup> para as análises ICP-OES.



### 3.3.8. Análises de XPS

A técnica de XPS, 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 $\alpha$  (1253,6 eV) ou Al K $\alpha$  (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.<sup>129</sup>

O mapeamento por XPS permite identificar quantitativamente, em profundidades da ordem de dezenas de nanômetros e com incerteza de fração centesimal de camada atômica, todos os elementos químicos na superfície da amostra, suas concentrações relativas, o ambiente químico dos elementos (seus estados de oxidação) e, em casos específicos, permite inclusive inferir a morfologia da superfície em análise.

As medições de XPS realizadas no presente trabalho foram realizadas com um espectrômetro (modelo *Physical Electronics 5700*), utilizando uma fonte de Mg-K $\alpha$  (1253,6 eV) (modelo 04-548 *Dual Anode X-rays Source*). 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  $5 \times 10^{-8}$  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 C 1s 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.

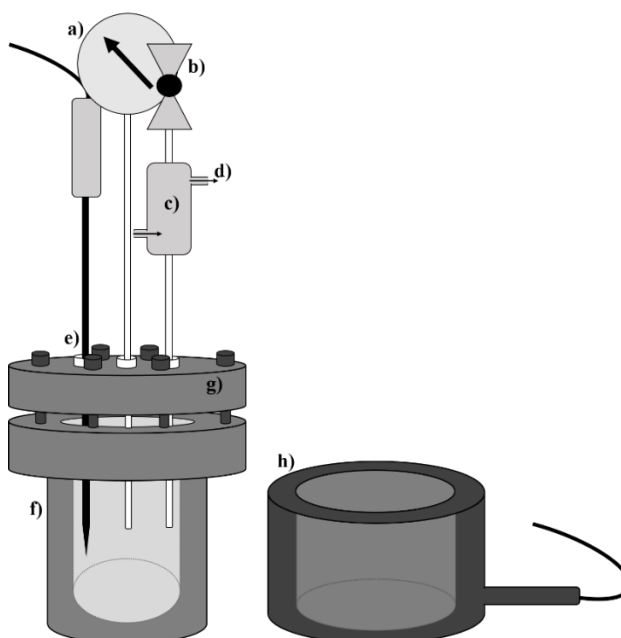
### 3.3.9. Análise da distribuição do tamanho de partícula por EDX/TEM

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.

### 3.4. REAÇÕES DE HIDROTRATAMENTO (HDT)

As reações de hidrotratamento foram realizadas em um reator cilíndrico de aço inox com volume interno de 100 cm<sup>3</sup>, a representação de seus componentes é apresentada na **Figura 16**. Na execução de cada reação, este foi vedado por meio de um anel de bronze e cola adesiva utilizada para vedação de motores a diesel, e fechado com seis parafusos. Acoplado ao cilindro, há uma válvula para inserção de gases e um manômetro para controle da pressão. Há, ainda, uma entrada para o termopar, que permite o monitoramento da temperatura interna. Em torno dos tubos de conexão do manômetro e da válvula para inserção de gases, há um sistema de resfriamento. Como fonte de calor foi utilizada uma resistência confeccionada de acordo com as medidas exatas do reator.

Para a realização de cada uma das reações, 10 g do substrato eram adicionados ao reator, contendo o respectivo catalisador reduzido. O sistema era então purgado e pressurizado com pressão inicial ( $P_1$ ) de H<sub>2(g)</sub> a 20 bar. Após selado, o reator era aquecido até a temperatura desejada de 375 °C, e mantido pelo patamar pré-definido em cada reação. A medida que o sistema ia sendo aquecido, o aumento da pressão era monitorado até atingir a estabilização, quando atingido o patamar de temperatura. É válido destacar, também, que o tempo de reação só era iniciado a partir do momento em que esse patamar era atingido.



**Figura 16** – Representação 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.

Após o término de cada reação, o sistema era resfriado e o produto líquido recolhido e seco com sulfato de sódio anidro. Então, a mistura era centrifugada para separação do sulfato e também de partículas sólidas (coque) eventualmente formadas durante a reação.

De modo geral, quando da utilização dos catalisadores bifuncionais, os mesmos passavam por uma segunda redução, *in situ*, como forma de garantir que todo o metal estivesse presente na forma reduzida durante os testes reacionais. Este procedimento foi padronizado nas seguintes condições: pressão inicial de gás H<sub>2</sub> de 20 bar, patamar de 400 °C por 1 hora. Em algumas etapas do trabalho esta etapa de pré-tratamento foi eliminada para a realização de estudos específicos. Após esta pré-etapa, o reator era resfriado à temperatura ambiente para a adição do substrato. De modo a evitar o contato do catalisador com o ar, o substrato era adicionado, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, através da abertura do termopar, enquanto um pequeno fluxo de N<sub>2(g)</sub> era passado pelo reator.

A princípio foram realizadas reações de hidropirólise não catalíticas do composto modelo ácido láurico, de modo a identificar os compostos formados somente pelo efeito da temperatura. Em seguida foram realizadas reações somente com o suporte P54, de forma a comparar com a atividade dos catalisadores bifuncionais preparados. Posteriormente foram realizados testes reacionais catalíticos com o composto modelo ácido láurico visando a busca dos catalisadores preparados com melhores atividades para a HDO. Uma vez definidos os melhores catalisadores, os mesmos foram utilizados nos testes de aprimoramento das condições reacionais (pressão de H<sub>2</sub> e tratamentos pré-reacionais de redução *in situ*). Posteriormente foram realizados os testes reacionais com o óleo de coco e ajustados os parâmetros reacionais.

Também foram realizadas reações com o catalisador comercial Pd/C (5% de paládio depositado sobre carbono ativado), com o catalisador zeolítico Pt/SAPO-11 e com os catalisador de NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizado pela Petrobrás, e NiMoS/CA com o objetivo de comparar a atividade catalítica de catalisadores com propriedades similares na reação de interesse. Por fim foram realizados testes de reutilização do catalisador com melhor atividade reacional para o óleo de coco.

### 3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE HDT

Antes da realização das análises de caracterização, os produtos líquidos das reações foram centrifugados para a remoção dos catalisadores e também de partículas sólidas (coque), eventualmente formadas durante a reação. Posteriormente foram secados com sulfato de

magnésio anidro e centrifugados novamente para separação do sulfato úmido. Os produtos foram então analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID) para a análise quantitativa dos compostos, utilizando o equipamento GC-2010 da Shimadzu com uma coluna de polidimetilsiloxano Rtx – 5MS (30 m; 0,25 mm). Os parâmetros da análise são: temperatura inicial de 50 °C (5 min), com razão de aquecimento de 5 °C/min até 295 °C (15 min).

Os produtos também foram analisados por cromatografia gasosa (equipamento GC-17a da Shimadzu) com acoplamento de um espectrômetro de massa (GC-MS-QP5050A) para a análise qualitativa dos compostos. A coluna utilizada foi a mesma empregada nas análises GC-FID, assim como os parâmetros de análise.

Para as análises dos primeiros testes reacionais, cujo objetivo foi de identificação do perfil cromatográfico dos produtos formados, as amostras foram analisadas puras, sem diluições. Para as demais análises as amostras foram diluídas numa proporção de 1:100 com hexano, uma vez que não é recomendada a realização de várias análises com amostras não diluídas pois podem comprometer o funcionamento da coluna utilizada, bem como do detector.

A identificação dos compostos foi realizada por meio dos cromatogramas gerados comparados aos da biblioteca digital *Wiley Library CLASS-5000*, da Shimadzu e do cálculo dos índices de Kovats<sup>130</sup>, com posterior comparação a dados disponíveis na literatura.<sup>131,132</sup> Os índices de Kovats são calculados por meio do tempo de retenção de cada componente e os valores são comparados aos disponíveis na literatura. Quando se utiliza, na análise, um gradiente de temperatura, como foi empregado neste trabalho, utiliza-se a seguinte equação:

$$I_A = 100N + \frac{t'_{R_A} - t'_{R_N}}{t'_{R_{(N+1)}} - t'_{R_N}}$$

Nessa equação,  $I_A$  é o índice de Kovats do componente A,  $t'_{R_A}$  é o tempo de retenção do componente A, e  $t'_{R_N}$  e  $t'_{R_{N+1}}$  são os tempos de retenção dos hidrocarbonetos saturados com N e (N+1) átomos de carbono, respectivamente.

Além disso, os produtos foram também caracterizados por meio da determinação do índice de acidez (método AOCS Cd-3d-63-O) e por análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento Shimadzu IR Prestige-21 usando um detector DLATGS. Nesta caracterização as amostras foram todas analisadas em suas formas líquidas, pela técnica de reflexão total atenuada (ATR, do inglês, *Attenuated Total Reflectance*).

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES

#### 4.1.1. Caracterização do CA não modificado

Conforme descrito na Subseção 3.2.1, o suporte de carbono ativado utilizado na preparação de todos os catalisadores do presente trabalho foi sintetizado via ativação química utilizando casca de coco moída como fonte de carbono. Cada ciclo de preparação foi iniciado com 60g do material de partida.

A cada ciclo de síntese, foram obtidas, em média, 24 gramas de carbono ativado P54, dessa forma foi possível verificar uma rentabilidade de, aproximadamente, 40% em relação à massa do material de partida.

##### 4.1.1.1. Caracterização estrutural do CA não modificado

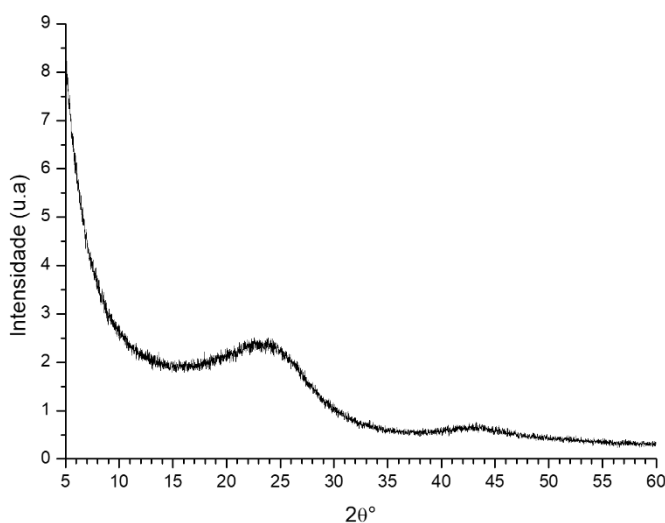
Como falado anteriormente, as condições empregadas na síntese do CA utilizado como material de partida para a preparação dos suportes usados na síntese dos catalisadores (o CA P54) baseou-se em trabalho realizado por Prauchner e col.<sup>52</sup> Neste trabalho, os autores obtiveram, tendo endocarpo seco de casca de coco como precursor, três séries de CAs preparados por meio das ativações física com CO<sub>2</sub> e química com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou ZnCl<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub>; 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 os 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; e no hidroprocessamento, aumentam a difusão dos substratos através da rede de poros e o acesso dos substratos (moléculas de dimensões elevadas) aos sítios ativos do catalisador.

Optou-se por utilizar o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como agente químico porque este possibilitou o desenvolvimento de uma estrutura de poros um pouco mais ampla do que o ZnCl<sub>2</sub>. Finalmente,

a proporção de 54% de fósforo em relação ao precursor foi escolhida porque os resultados apresentados por Prauchner e col.<sup>52</sup> 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.

O difratograma do CA não modificado (P54) apresentou somente duas bandas muito largas em  $2\theta = 25^\circ$  e  $43^\circ$  (**Figura 17**), 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.

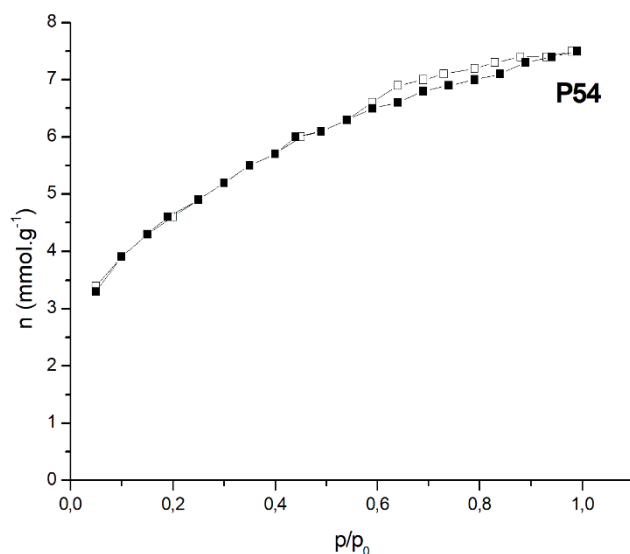


**Figura 17** - Difratograma de raios-X do CA P54.

#### 4.1.1.2. Caracterização da morfologia de poros do CA não modificado

A **Figura 18** apresenta a isoterma de adsorção de  $N_2$  para o CA P54. Nela, 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 bar, 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.<sup>17</sup> 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 IUPAC<sup>133</sup>, típicas de adsorventes micro e mesoporosos, respectivamente.



**Figura 18** - Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> do CA P54. O símbolo fechado corresponde à adsorção; e aberto, 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 0,62 e 0,55 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Como resultado da elevada porosidade (principalmente da microporosidade, a qual contribui de maneira mais efetiva para a área superficial), o material apresenta elevada área superficial específica (ASE), 1643 m<sup>2</sup>/g.

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

Catalisador	ASE (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mes</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>0,98</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Raio de poros (Å)
P54	1649	0,72	0,44	1,16	16,87
P54Ox	1129	0,51	0,17	0,68	15,31
P54Red	1367	0,60	0,32	0,92	16,91

#### 4.1.1.3. 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 3.2.1) fez com que o processo de carbonização do material se encontre em estágio não muito avançado.

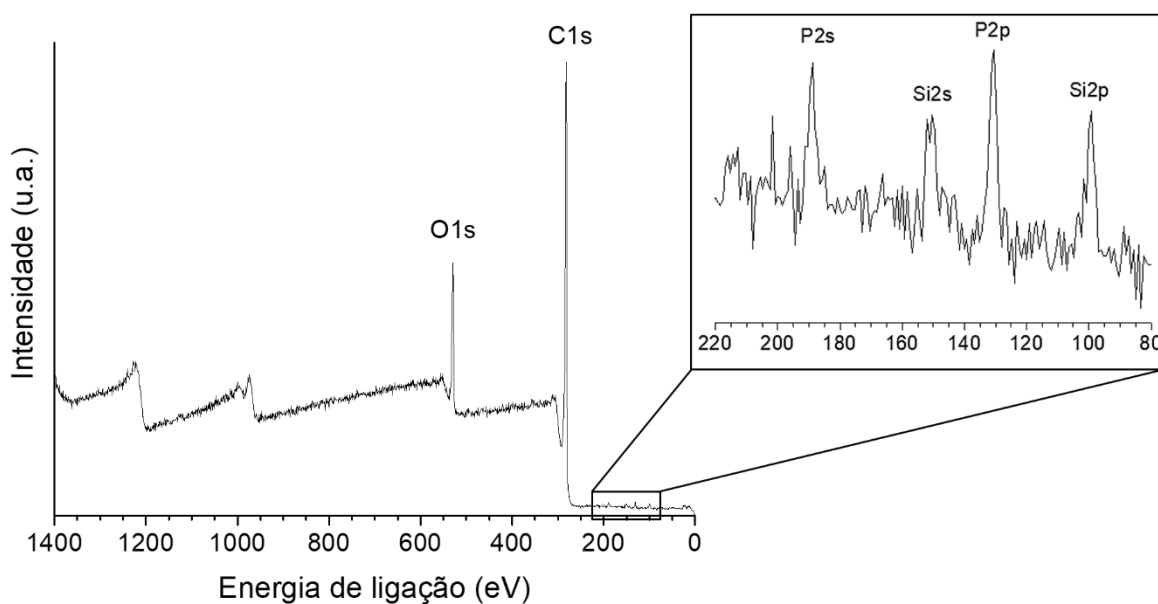
**Tabela 6** - Dados correspondentes ao teor de cinzas, análise elementar e titulação dos CAs preparados.

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

\*Oxigênio orgânico

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<sup>134,135,136</sup>, 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.

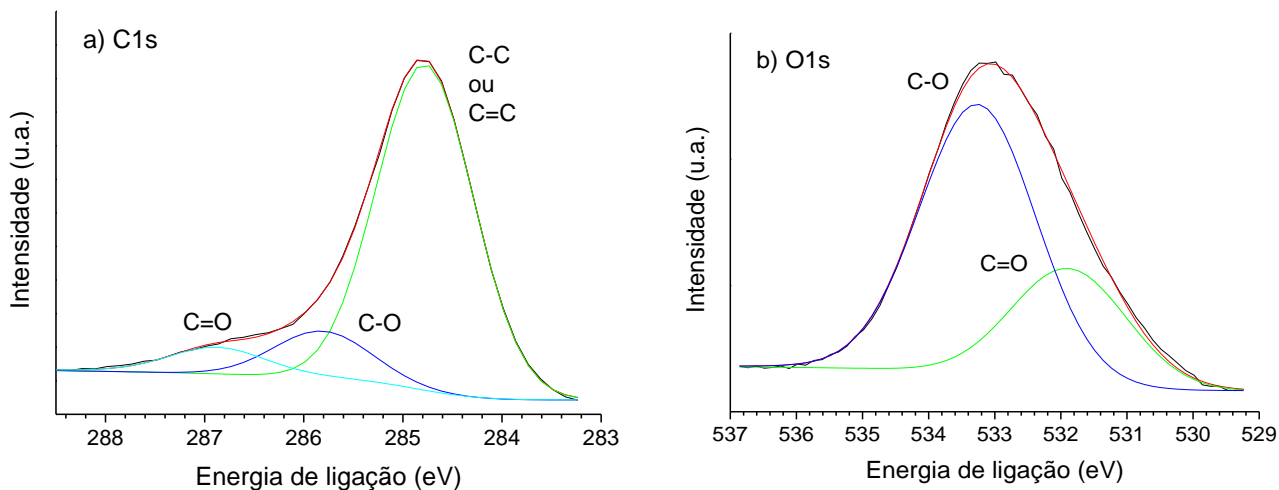




**Figura 19** - Espectro de XPS do CA P54.

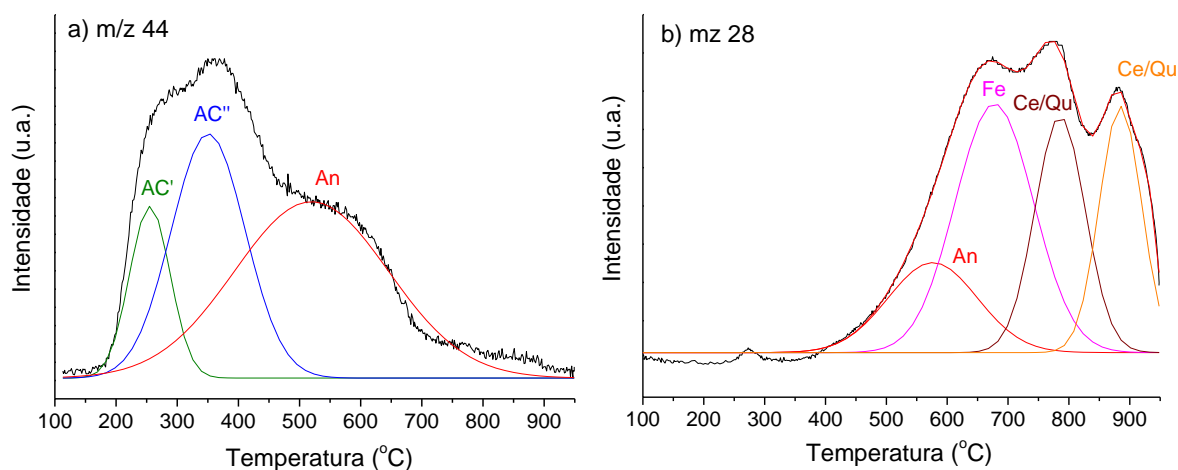
O espectro de XPS (**Figura 19**) do CA P54 indica a presença de carbono, oxigênio, silício e fósforo nas proporções de 76,0, 20,8, 1,7 e 1,6 % (m/m), respectivamente. Fósforo foi incorporado durante o processo de ativação com  $H_3PO_4$ , enquanto os demais elementos são remanescentes do precursor de biomassa.

O espectro de XPS de alta resolução de C1s (**Figura 20.a**) 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 20.b**).



**Figura 20** - 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 CO<sub>2</sub> e CO (**Figura 21**). A deconvolução do perfil de emissão de CO<sub>2</sub> (**Figura 21.a**) 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 21** - Curvas TPD para m/z 28 (CO) e 44 (CO<sub>2</sub>) para o CA P54.

No que se refere às emissões de CO (**Figura 21.b**), 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 CO<sub>2</sub> e CO simultaneamente: o pico em 650 °C é atribuído a grupos fenólicos (Fe); os outros dois, em torno de 770 e 870 °C, são atribuídos a grupamentos neutros ou levemente básicos tais como cetonas e quinonas (Ce, Qu; uma designação precisa destes picos é incerta).

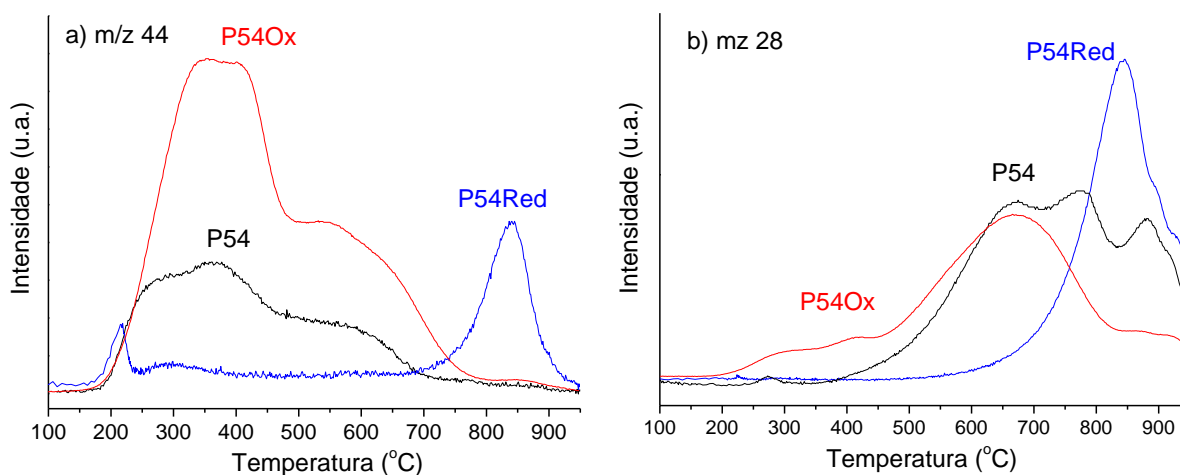
As titulações de Boehm (**Tabela 6**) mostraram a presença, no CA P54, de elevado teor de grupos ácidos fortes e fracos: 0,55 e 1,21 mmol/g, respectivamente. Conforme detalhado na Subseção 3.3.4, os ácidos mais fortes correspondem principalmente a ácidos carboxílicos e anidridos, enquanto os ácidos fracos 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.

Considerando que, conforme relatado na Subseção 2.4.3, os grupos básicos na superfície de carbonos ativados consistem não apenas em grupos oxigenados (cromeno e pirona), mas

também aos elétrons  $\pi$  deslocalizados dos planos hexagonais do carbono, os resultados das titulações estão em consonância com as análises de TPD. Ambas as espécies mencionadas podem agir como bases de Brønsted-Lowry nos mecanismos de impregnação da Pt, como será discutido mais adiante.

#### 4.1.2. Caracterização do CA tratado com HNO<sub>3</sub>

Conforme esperado, o tratamento com HNO<sub>3</sub> ocasionou oxidação da superfície do CA, aumentando o teor de oxigênio de 27,4% para 36,5% (**Tabela 6**). As análises de TPD (**Figura 22**) mostram que o oxigênio foi incorporado principalmente na forma de ácidos carboxílicos, conforme evidenciado pelo aumento da liberação de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> e CO em torno de 540 °C (anidridos liberam CO<sub>2</sub> e CO simultaneamente). Já as lactonas estenderam a liberação de CO<sub>2</sub> até temperaturas mais elevadas (~770 °C). Por sua vez, a liberação de CO devido a grupos fenólicos, em torno de 670 °C, pouco foi alterada e a liberação de CO devido a grupos neutros ou fracamente ácidos (entre aproximadamente 770 e 870 °C) diminuiu pronunciadamente.



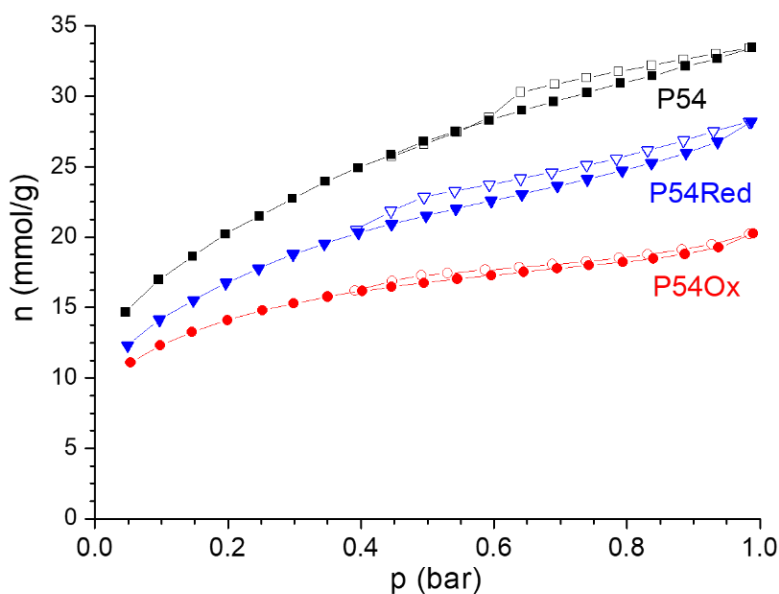
**Figura 22** - Curvas TPD para m/z 28 (CO) e 44 (CO<sub>2</sub>) dos CAs preparados.

Em consonância com as análises de TPD, os dados de titulação (**Tabela 6**) revelam que o tratamento com HNO<sub>3</sub> 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 3.3.4). 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  $\text{HNO}_3$  dá origem, principalmente, a ácidos carboxílicos<sup>125,116,137</sup> os quais podem condensar entre si para formar anidrido ou com um fenol para formar lactona.<sup>66</sup> 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  $\text{N}_2$  (**Figura 18**) e os dados de morfologia de poros delas derivados (**Tabela 5**) mostram que a oxidação com  $\text{HNO}_3$  reduziu a porosidade e a área superficial específica do CA disponíveis. 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.<sup>138,139,140,141</sup>



**Figura 23** - Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  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 $\text{H}_2$

As análises de TPD (**Figura 22**) 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  $\text{H}_2$  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<sub>2</sub> e CO apareceram em torno de 850 °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 decompõem apenas em temperaturas mais elevadas liberando CO<sub>2</sub> 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. Ademais, considerando que o tratamento com H<sub>2</sub> propicia um aumento da aromaticidade do material, pode se dizer que há ainda um incremento da basicidade atribuído à maior quantidade de elétrons  $\pi$  decorrentes dos planos basais dos carbonos insaturados.

Os dados de titulação (**Tabela 6**) revelam que, conforme esperado, o tratamento térmico em atmosfera de H<sub>2</sub> 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 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 H<sub>2</sub> (veja discussão pertinente na Subseção 2.4.4.3). E, de fato, o perfil de TPD de CO<sub>2</sub> do CA P54 apresenta alguns picos de baixa intensidade em baixas temperaturas (abaixo de 400 °C).

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os dados das análises de ICP/OES apresentados na **Tabela 7** mostram que a Pt presente na solução impregnante (SI) foi depositada sobre os suportes de carbono em diferentes proporções, a depender da metodologia empregada e da composição da superfície do suporte. A proporção determinada do metal presente nos catalisadores obtidos situou-se entre 0,47 e 1,13% (m/m).

**Tabela 7** - Porcentagem de Pt nos catalisadores determinada por ICP/OES.

Catalisador	Pt (%)
Pt/P54-i	0,47
Pt/P54-w	0,73
Pt/P54Ox-w	1,13
Pt/P54Red-w	0,89
Pt/P54-i,ac	0,65
Pt/P54-w,ac	0,76
Pt/P54Ox-w,ac	0,99
Pt/P54Red-w,ac	0,83

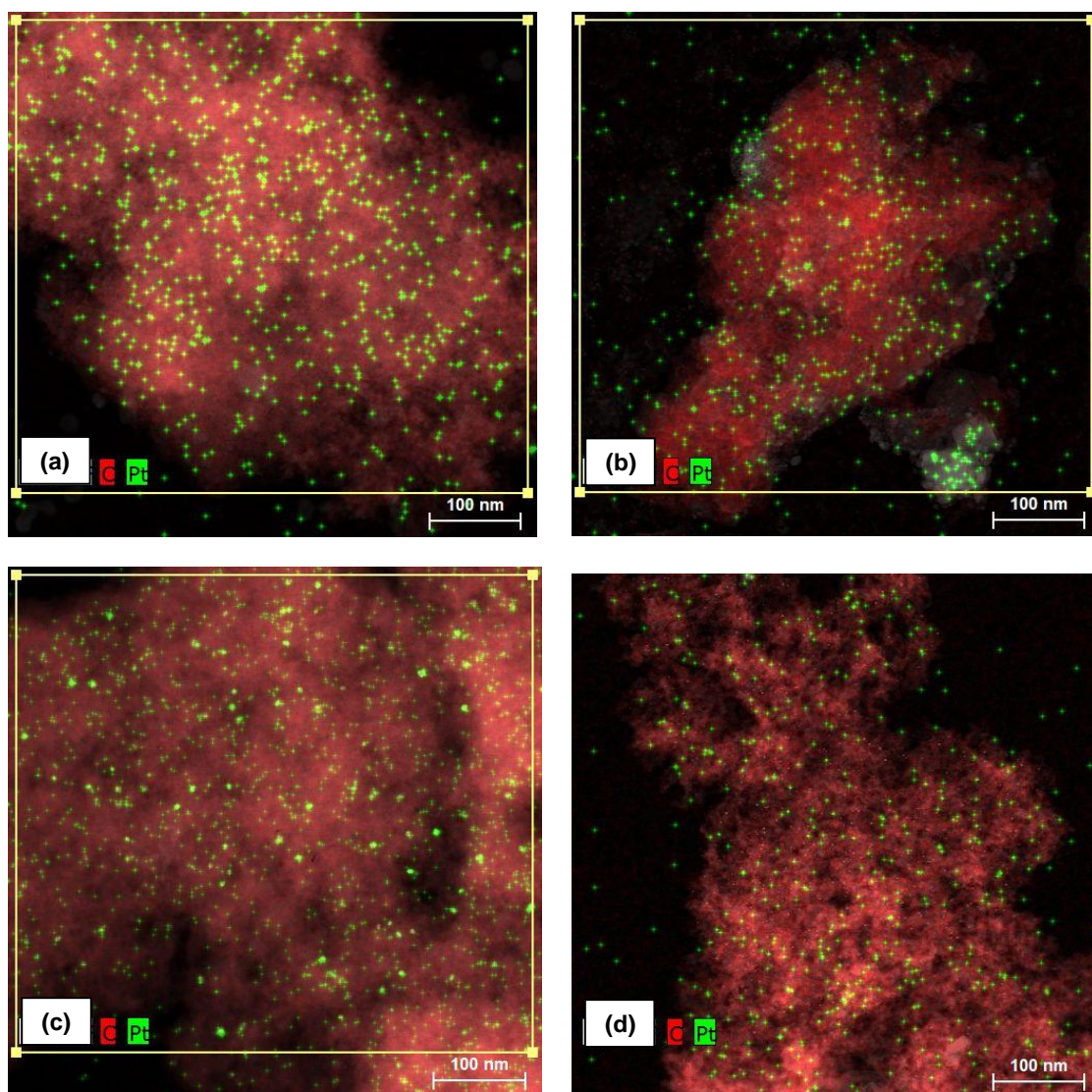
O mapeamento elementar por TEM/EDX (**Figura 24**) mostra que houve uma distribuição homogênea da Pt sobre a superfície do suporte, com tamanho de partículas variando de acordo com o procedimento de preparação do catalisador (**Tabela 8**).

**Tabela 8** - Caracterização das partículas de Pt para alguns catalisadores selecionados.

Catalisador	<sup>1</sup> [Pt(II) + Pt(IV)] / Pt(0)	<sup>2</sup> d (nm)
Pt/P54-i	0,42	5,2
Pt/P54-w	0,77	3,9
Pt/P54-i,ac	2	3,0
Pt/P54Ox-w	0,36	6,8
Pt/P54Red-w,ac	1,0	2,7

<sup>1</sup>Porcentagens obtidas a partir das medidas de XPS.

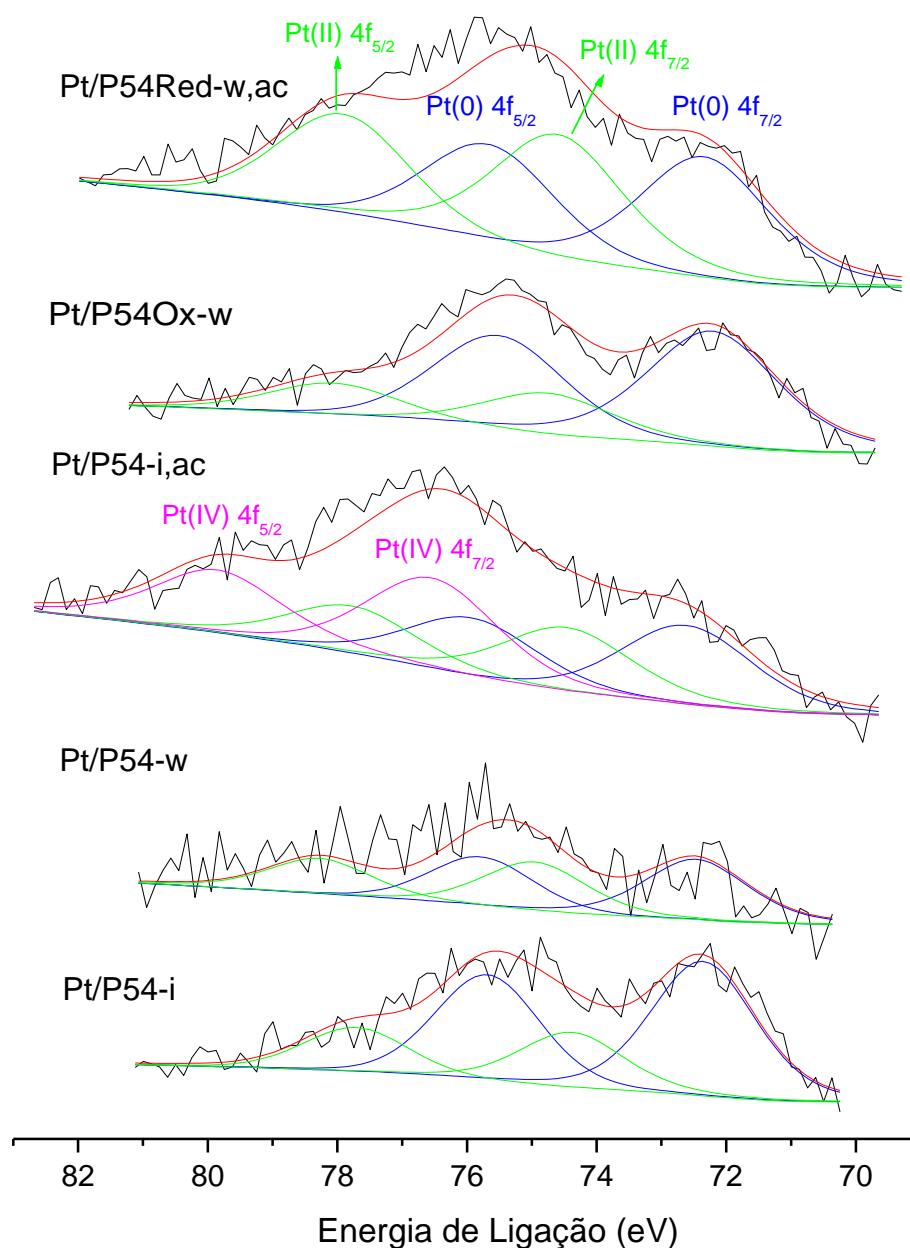
<sup>2</sup>Obtido a partir das imagens de mapeamento elementar por EDX.



**Figura 24** - Mapeamento por EDX/TEM para alguns catalisadores selecionados: (a) Pt/P54-i; (b) Pt/P54-i,ac; (c) Pt/P54Ox-w; (d) Pt/P54Red-w,ac.

Conforme era de se esperar, os espectros de XPS dos catalisadores preparados apresentaram picos muito tênues referentes aos elétrons 4f da platina. A **Figura 25** apresenta os espectros de alta resolução de Pt4f de alguns catalisadores representativos. De maneira geral, a deconvolução das curvas resultou em dois dupletes: um deles, com picos centrados em torno de 72,2-72,6 eV e 75,5-75,9 eV atribuído à Pt metálica; o outro, com picos em 74,0-74,7 eV e 77,8-78,3 eV, devido à espécie PtO. Para o espectro do catalisador Pt/P54-i,ac, um terceiro duplete foi identificado, com picos em 76,6 e 79,9 eV, o qual foi atribuído à espécie PtO<sub>2</sub>. Para cada duplete, os picos em menor e maior BE (*Binding Energy*, energia de ligação) correspondem ao desdobramento spin-órbita dos níveis 4f<sub>7/2</sub> e 4f<sub>5/2</sub>, respectivamente.





**Figura 25** - Espectros de alta resolução de Pt4f de alguns catalisadores representativos.

O pico referente ao nível 4f<sub>7/2</sub> da Pt(0) encontra-se em BEs um pouco acima do que valor típico para o metal, 71,2 eV. Entretanto, esse deslocamento do pico para maiores BEs é usualmente observado para partículas de Pt depositadas sobre suporte de C, sendo atribuído à interação Pt-C, com transferência de elétrons do metal para o suporte.<sup>142,143</sup> Portanto, a observação dos picos 4f<sub>7/2</sub> da Pt(0) em BEs relativamente elevadas é um indicativo de que houve uma boa dispersão do metal sobre a superfície do suporte.

É válido ressaltar que a presença significativa de óxidos de Pt é amplamente observada na literatura para catalisadores em que a Pt se encontra depositada sobre diferentes tipos de suporte.<sup>142,143,144,145</sup> Isso ocorre porque a Pt na superfície das partículas é facilmente oxidada



pelo ar atmosférico, enquanto a Pt do interior das partículas fica protegida da oxidação. Neste sentido, os dados da **Tabela 8** evidenciam uma clara correlação entre o tamanho médio das partículas e a proporção de platina oxidada: quanto menor o tamanho médio das partículas, maior a razão  $[Pt(II) + Pt(IV)] / Pt(0)$ , porque há maior proporção de átomos superficiais, susceptíveis à oxidação. Visto que a espécie ativa para as reações envolvidas no hidrotratamento é a Pt metálica, a presença de uma capa de óxido de platina sobre as partículas levou-nos a adotar o procedimento de proceder uma nova redução *in situ* do catalisador quando de seu emprego.

Uma observação importante neste ponto é que, quanto maior o conteúdo em Pt oxidada observado, significa uma melhor dispersão da Pt na superfície do catalisador. Isso por que as partículas de metal dispersas são as que ficam em contato com o ar atmosférico, enquanto que as partículas grandes de Pt sinterizada no estado de oxidação zero pouco reagiriam com o ar, formando os óxidos.

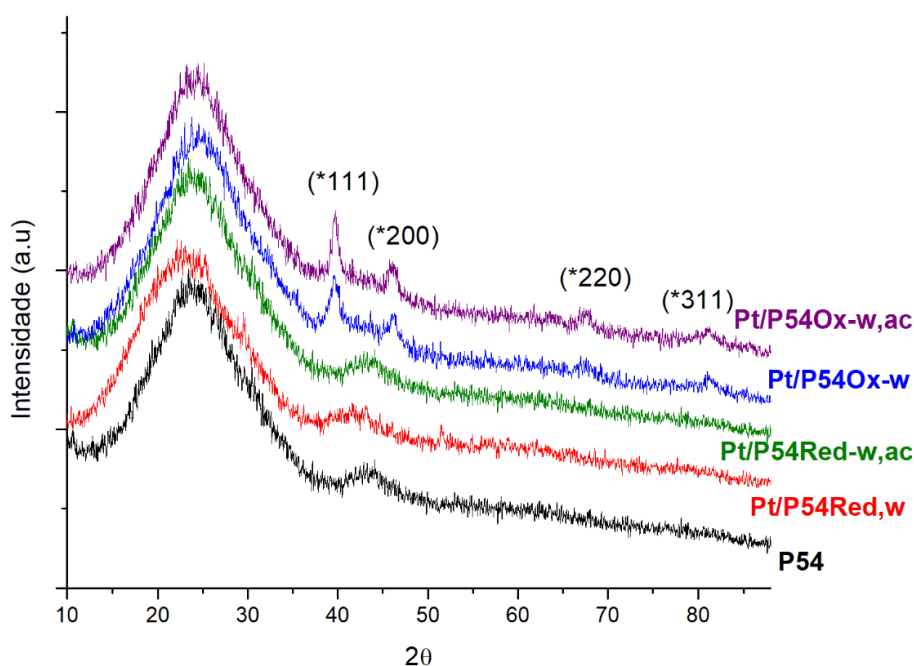
As porcentagens dos elementos identificados nas análises de XPS de alguns catalisadores selecionados são apresentadas na **Tabela 9**. Entretanto, é válido ressaltar que as análises de XPS são superficiais, atingindo uma profundidade de apenas cerca de alguns poucos nanômetros e, portanto, os dados devem ser considerados de forma muito criteriosa.

**Tabela 9** - Composição elementar por XPS para alguns catalisadores selecionados.

Catalisador	Teor (%)						
	C	O	N	P	Ti	Si	Pt
Pt/P54-i	89,38	8,77	-	1,38	-	-	0,47
Pt/P54-w	81,19	13,08	0,48	2,64	-	2,49	0,13
Pt/P54-i,ac	71,28	19,4	1,28	5,68	-	1,69	0,68
Pt/P54Ox-w	76,86	16,44	-	2,83	-	2,44	0,4
Pt/P54Red-w,ac	73,14	16,42	-	1,43	-	8,32	0,7

A **Figura 26** mostra que, para os difratogramas da maior parte dos catalisadores preparados, fazem-se presentes apenas as bandas largas características de carbono amorfo em torno de  $2\theta = 25^\circ$  e  $43^\circ$ . Picos de difração característico da Pt metálica são detectados apenas para os catalisadores Pt/P54Ox-w e Pt/P54Ox-w,ac: picos a 36,7, 46,1, 67,5 e 81,1, referentes aos planos (111), (200), (220) e (311) da Pt(0), respectivamente. É válido chamar atenção para o fato de que o catalisador Pt/P54Ox-w é justamente para o qual foi verificado o maior tamanho médio de partículas (6,8 nm) e, conseqüentemente, a menor proporção de Pt oxidada (0,36%) (**Tabela 8**). Fica claro então que estes catalisadores foram os únicos em que, não havendo uma

boa dispersão da Pt, as partículas do metal excederam o comprimento de coerência para o espalhamento de raios-X (estimado em 4 nm).<sup>146</sup>



**Figura 26** - Análise de DRX do suporte P54 e de seus catalisadores bifuncionais derivados. (\*Picos de difração da Pt)

Em se tratando das propriedades morfológicas, a deposição metálica pouco modificou os suportes, como pode ser observado nos dados da **Tabela 10** comparativamente aos dados referentes aos suportes sintetizados (**Tabela 5**). De um modo geral observa-se um decréscimo da área superficial específica para todos os suportes em decorrência da impregnação da platina. Esta ocorrência já é esperada em catalisadores bifuncionais em geral, já que a superfície do suporte passa a ser parcialmente ocupada pelo metal depositado.

Nota-se ainda que todos os catalisadores obtidos apresentam área superficial consideravelmente maiores do que a dos catalisadores mais utilizados atualmente no hidrotreatamento de óleos, conforme verificado na **Tabela 3**. Este dado é importante já que, conforme reportado nos trabalhos compilados por Goh *et al.*<sup>3</sup>, de modo geral, os processos de conversão de óleos a produtos hidrocarbônicos apresentam resultados mais promissores com catalisadores de maior área superficial.

**Tabela 10** - Caracterização da morfologia de poros dos catalisadores bifuncionais sintetizados.

Catalisador	ASE (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mes</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>0,98</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Raio de Poros (Å)
Pt/P54-i	1604,34	0,595	0,553	1,148	16,87
Pt/P54-i,ac	1.646,09	0,624	0,563	1,187	16,83
Pt/P54-w	1.616,06	0,599	0,541	1,140	16,87
Pt/P54-w,ac	1.591,33	0,610	0,525	1,135	16,85
Pt/P54Ox-w	994,14	0,404	0,261	0,665	16,90
Pt/P54Ox-w,ac	934,57	0,392	0,218	0,610	16,29
Pt/P54Red-w	1.314,38	0,487	0,469	0,956	16,93
Pt/P54Red-w,ac	1.279,72	0,483	0,434	0,917	16,90

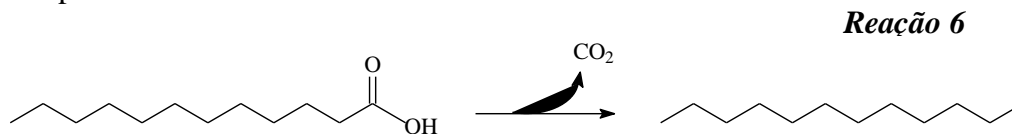
### 4.3. TESTES DE HIDROTRATAMENTO

Inicialmente, foi realizado um minucioso estudo visando a obter o catalisador a base de Pt que apresentasse a atividade mais elevada para a hidrodessoxigenação (HDO) do ácido láurico, empregado como composto modelo (ver Subseção 3.4). Então, após alguns testes adicionais acerca das condições reacionais, o catalisador que apresentou melhor performance nos testes com o ácido láurico foi empregado no hidrotreamento do óleo de coco.

Para fins dessa avaliação, em todos os testes conduzidos foram utilizados os mesmos valores em massa para os catalisadores (0,50 g) e para os substratos testados (10,0 g). O acompanhamento do grau de HDO atingido nos testes foi realizado principalmente por meio da medida do IA (Subseção 3.5) das misturas obtidas, por se tratar de um método quantitativo que possibilitou a comparação das atividades catalíticas para esta reação em específico. 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 graxos<sup>147</sup>, de forma que o IA também pode ser empregado como indicativo do grau de HDO.

Além da avaliação dos IAs, o grau de HDO atingido nos testes pôde ser avaliado ainda por meio de análises de FTIR. Na **Figura 27**, em azul, é apresentado o espectro de um alceno

linear de cadeia longa, o dodecano, um dos principais produtos dos processos de HDO do ácido láurico e do óleo de coco, conforme a reação de hidrogenação/desidratação apresentada na Reação 6 apresentada abaixo.



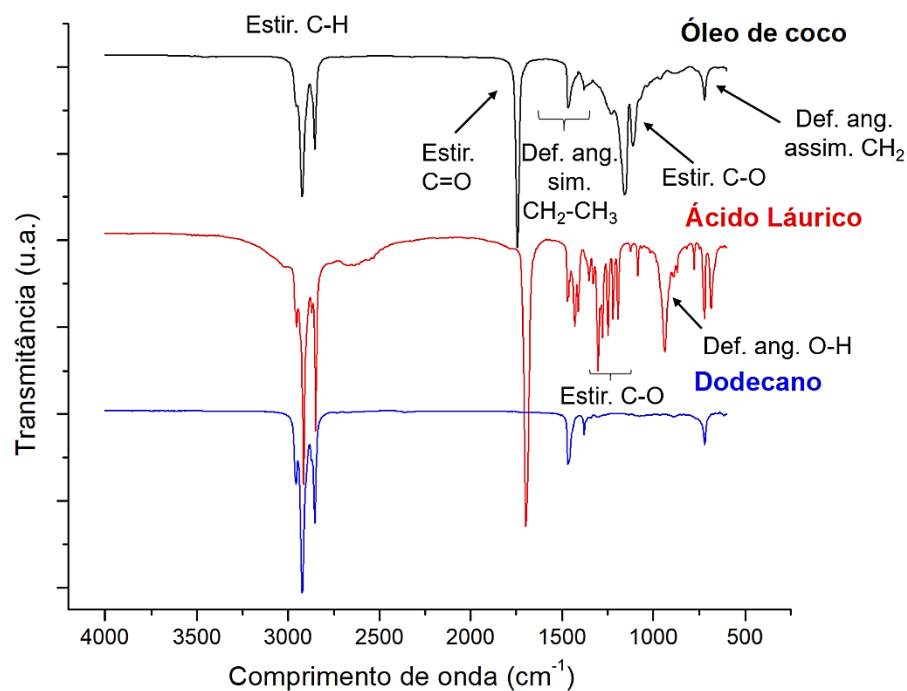
Para este tipo de composto, fazem-se presentes, no espectro de infravermelho, apenas as seguintes absorções:

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

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 27**, também é apresentado o espectro do ácido láurico, em vermelho, que além de empregado como composto modelo no presente trabalho, também é o principal intermediário da HDO do óleo de coco<sup>147</sup>. No espectro do ácido láurico (assim como para outros ácidos graxos), fazem-se presentes as seguintes absorções características<sup>148</sup>:

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

Por fim, observa-se no espectro do óleo de coco, em preto na **Figura 27**, que este apresenta algumas bandas similares às dos ácidos graxos em relação aos grupos oxigenados, entre outras bandas características do óleo, conforme especificado na imagem. Dentre elas podem ser observadas as chamadas “vibrações de deformação axial de C-O”, que na verdade são duas vibrações assimétricas acopladas: deformação axial de C(=O)-O e deformação axial assimétrica de O-C-C.<sup>148</sup> Estas, resultam em um conjunto de três absorções, sobrepostas, com máximos em  $1226, 1152$  e  $1105\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 27** - Espectros de FTIR, obtidos por ATR, do óleo de coco, do ácido láurico e do dodecano.

#### 4.3.1. Hidrotratamento não catalítico do ácido láurico

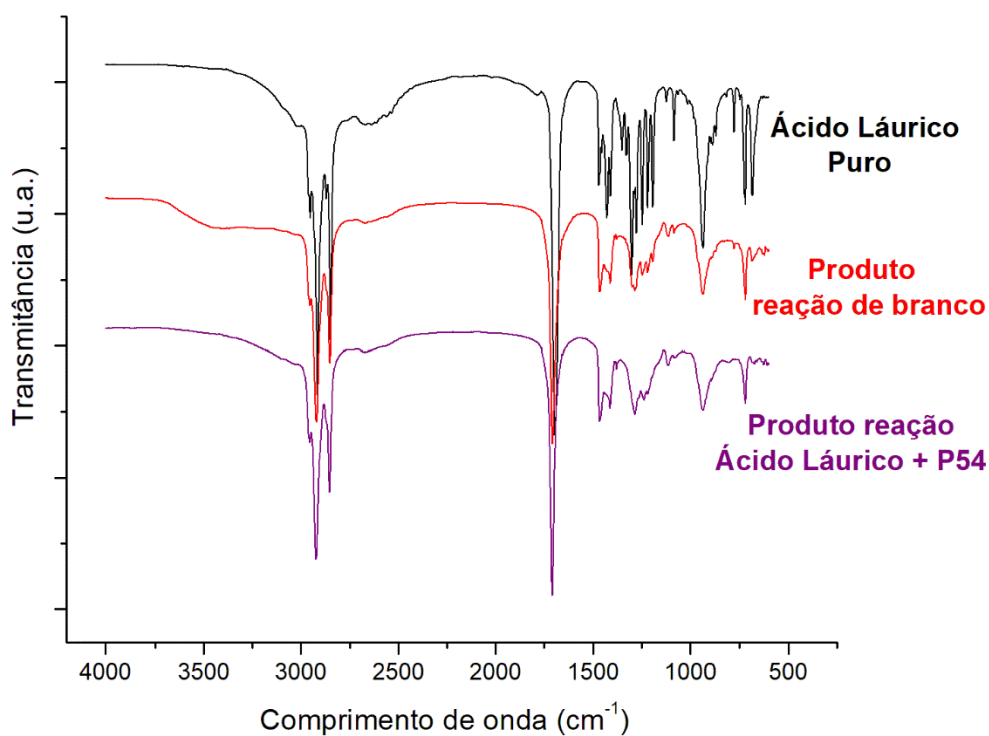
Inicialmente, com o objetivo de identificar efeitos simplesmente térmicos e/ou catalíticos do próprio CA empregado como suporte, foram realizados testes de hidrotratamento do composto modelo (ácido láurico) sem a adição dos catalisadores contendo Pt. Para isso, foram realizadas dois testes: um com a presença apenas do ácido láurico e, outro, com a adição do CA P54. Estes testes foram conduzidos nas mesmas condições de T (375 °C), tempo (8h) e pressão (20 bar) daqueles realizados com os catalisadores contendo Pt e os resultados (Entradas 1 e 2 na **Tabela 11**) mostram que, mesmo após 8 h de reação, o IA da mistura reacional ainda foi bastante próximo ao valor teórico para o ácido láurico, que é de 280: o IA dos produtos obtidos foram de 233,8 e 220,8 para os testes sem e com a adição do CA P54, respectivamente.

De fato, as análises de infravermelho mostram que as absorções características do grupo carboxila continuaram presentes no espectro do produto obtido quando reagido com o suporte P54, assim como quando submetido à reação de branco (**Figura 28**). Esses resultados mostram que, nas condições em questão, os efeitos térmicos e do suporte sem a deposição do metal têm pouca influência sobre o processo de HDO dos compostos lipídicos.

**Tabela 11** - IA para os produtos dos testes de hidrotreatamento, por 8h, do ácido láurico puro, em presença do CA P54 ou de um catalisador preparado a partir da deposição da Pt sobre o CA P54 (a redução *in situ* foi realizada em todos testes e temperatura reacional de 375 °C).

Entrada	Catalisador	Impregnação		<sup>1</sup> IA
		Metodologia	Solução	
1	Nenhum	-	-	233,8
2	P54	-	-	220,8
3a	Pt/P54-i	incipiente	não acidificada	13,0
4a	Pt/P54-w	à úmido	não acidificada	0,0
3b	Pt/P54-i,ac	incipiente	acidificada	1,9
4b	Pt/P54-w,ac	à úmido	acidificada	0,0

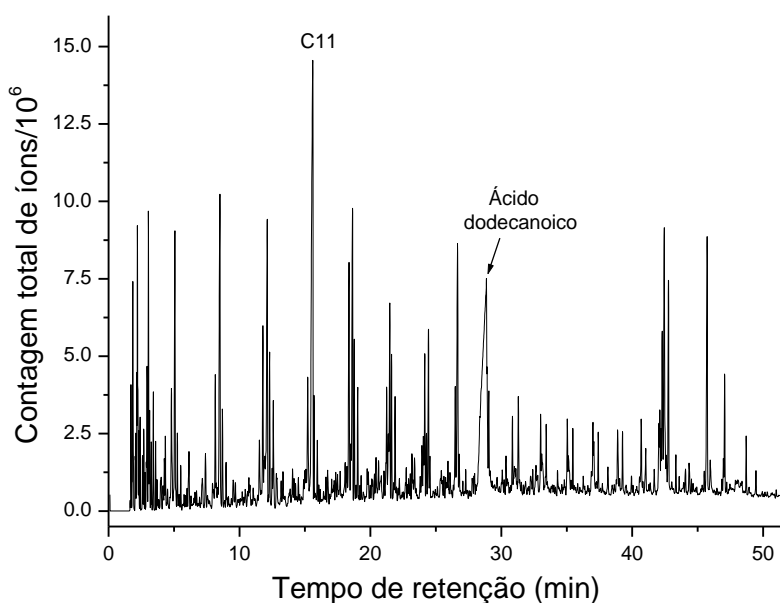
<sup>1</sup>em mg de KOH por grama de CA



**Figura 28** - Espectros de FTIR do ácido láurico, do produto do teste de hidrotreatamento não catalítico da reação (branco) e do produto da reação com o CA P54.

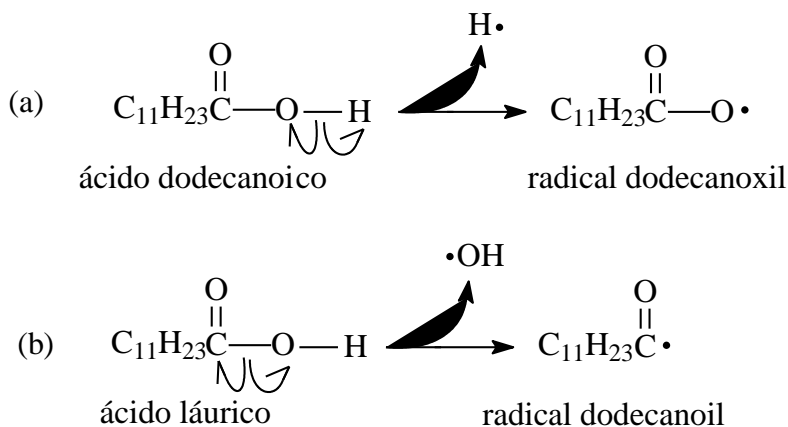
### 4.3.1.1. Estudo dos mecanismos reacionais proporcionados pelo efeito térmico e do perfil cromatográfico do produto obtido

A **Figura 29** apresenta o cromatograma do produto da reação do hidrotreatamento do ácido láurico, em ausência de catalisador. Percebe-se que, embora não tenha havido remoção considerável do conteúdo oxigenado, como observado no IA e nos espectros de FTIR, houve a formação diversos produtos derivados dos agrupamentos oxigenados e do hidrocraqueamento. Ainda assim, parte do ácido permaneceu na mistura, gerando um pico em 28,85 min.

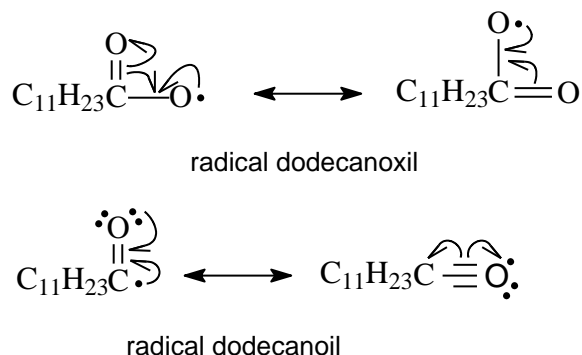


**Figura 29** - Cromatograma (GC/MS) do produto da reação do ácido dodecanoico (láurico) em ausência de catalisador.

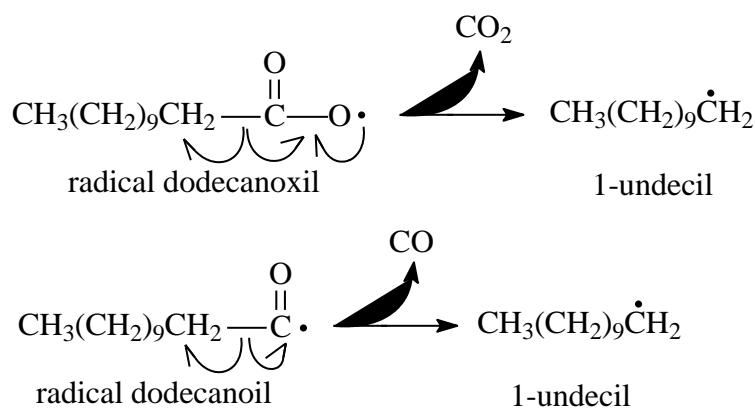
A maior susceptibilidade do ácido dodecanoico (ácido láurico) às reações de hidropirólise pode ser atribuída à facilidade com que as ligações O—H e HO—C sofrem cisão homolítica para formar os radicais alcanoxil e alcanoil, respectivamente, de acordo com as mecanismos (a) e (b) apresentados abaixo.



Essa susceptibilidade pode ser explicada pela estabilização, por ressonância, dos radicais formados:



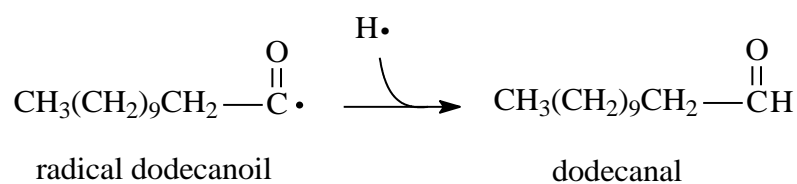
Os radicais dodecanoxil e dodecanoil podem perder CO<sub>2</sub> e CO, respectivamente, para formar o radical 1-undecil:



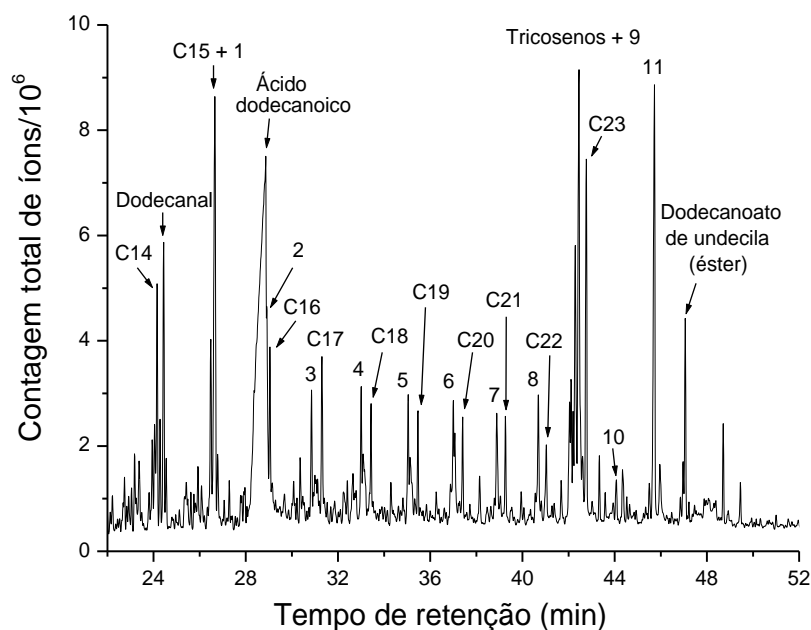
Na sequência, o radical 1-undecil pode estabilizar-se tendo como principal composto gerado o undecano, sendo o pico desse composto localizado em 15,60 min. Além disso, foram formadas quantidades relativamente elevadas de undecenos, principalmente o 1-undeceno e os isômeros cis e trans do 2-undeceno.

Com a finalidade de permitir a observação com um maior nível de detalhamento, a **Figura 30** apresenta apenas a região do cromatograma referente a tempos de retenção mais elevados. Nela, evidencia-se a presença de um pico relativo ao dodecanal, em 24,44 min, o que demonstra que, além de perder CO, o radical dodecanoil também pode ser estabilizado pela captação de um hidrogênio radicalar conforme o mecanismo:





É válido destacar que, mesmo o dodecanal contendo apenas doze átomos de carbono, seu pico aparece em um tempo de retenção próximo ao do tetradecano (24,15 min), perfazendo um índice de Kovats de 1412. Isso ocorre devido a dois fatores: em primeiro lugar, à simples presença do átomo de oxigênio na molécula, o qual contribui para as Forças de London; em segundo lugar, o oxigênio confere um caráter polar à molécula, aumentando ainda mais sua capacidade de estabelecer interações de van der Waals com a fase estacionária da coluna cromatográfica.



**Figura 30** -Região relativa aos alcanos  $\geq C_{14}$  do cromatograma (GC/MS) do produto da reação do ácido dodecanoico (ácido láurico) em ausência de catalisador. Os picos relativos aos n-alcanos com X átomos de carbono são identificados por CX; as cetonas, pelo número correspondente à **Tabela 12**.

Além do pico do dodecanal, tem-se a ocorrência de uma série de picos referentes às alquilundecilcetonas, os quais são listados na **Tabela 12**.

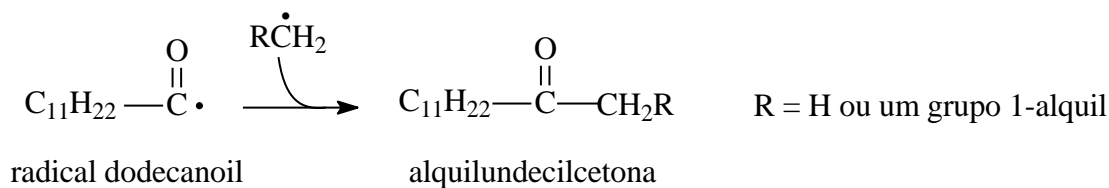
**Tabela 12** - Relação de alquilundecilcetonas identificadas no cromatograma (GC/MS) do produto da reação do ácido láurico em ausência de catalisador.

Pico	Nomenclatura	Estrutura	Tempo de retenção (min)
1	metilundecilcetona (2-tridecanona)	$C_{11}H_{23}C(=O)CH_3$	26,61
2	etilundecilcetona (3-tetradecanona)	$C_{11}H_{23}C(=O)C_2H_5$	28,91
3	propilundecilcetona (4-pentadecanona)	$C_{11}H_{23}C(=O)C_3H_7$	30,85
4	butilundecilcetona (5-hexadecanona)	$C_{11}H_{23}C(=O)C_4H_9$	33,01
5	pentilundecilcetona (6-heptadecanona)	$C_{11}H_{23}C(=O)C_5H_{11}$	35,04
6	hexilundecilcetona (7-octadecanona)	$C_{11}H_{23}C(=O)C_6H_{13}$	37,00
7	heptilundecilcetona (8-nonadecanona)	$C_{11}H_{23}C(=O)C_7H_{15}$	38,89
8	octilundecilcetona (9-eicosanona)	$C_{11}H_{23}C(=O)C_8H_{17}$	40,69
9	nonilundecilcetona (10-eneicosanona)	$C_{11}H_{23}C(=O)C_9H_{19}$	*
10	decilundecilcetona (11-docosanona)	$C_{11}H_{23}C(=O)C_{10}H_{21}$	44,07
11	diundecilcetona (12-tricosanona)	$C_{11}H_{23}C(=O)C_{11}H_{23}$	45,73

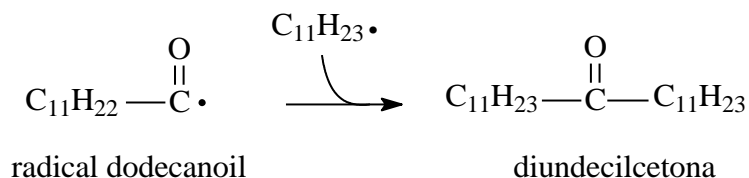
\*Sobreposto aos picos referentes aos tricosenos.

É válido destacar que, assim como verificado para o dodecanal, as cetonas apresentam tempos de retenção similares aos dos alcanos com dois átomos de carbono a mais. Assim, o pico da 2-tridecanona se encontra sobreposto ao pico do pentadecano (em torno de 26,6 min), o pico da 4-tetradecanona (28,91 min) se encontra muito próximo ao pico do hexadecano (29,05 min), e assim por diante.

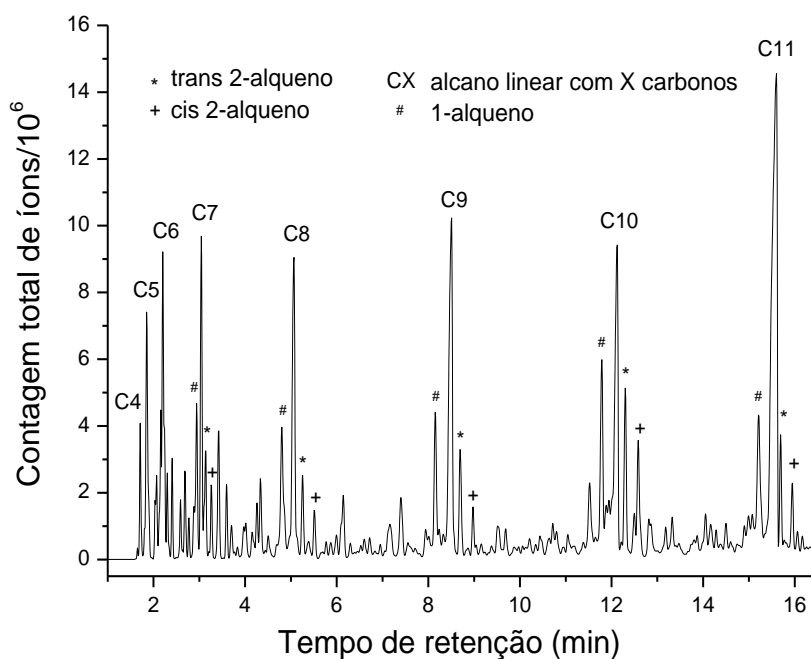
Conforme se pode observar, as cetonas identificadas apresentam sempre o grupo dodecanoil,  $C_{11}H_{23}C(=O)$ , o que sugere que elas resultem do acoplamento entre o radical correspondente e um radical 1-alkil formado no meio, conforme abaixo indicado.



Conforme discutido anteriormente, o principal radical alquil formado na hidropirólise do ácido láurico é o 1-undecil, o que explica por que a diundecilcetona é a cetona cujo pico apresenta, de longe, maior intensidade.

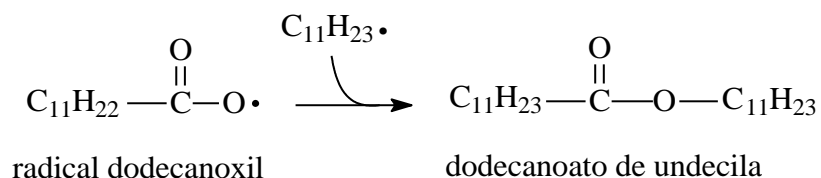


Os radicais 1-alkil <C11, que dão origem às demais cetonas cujos picos apresentam intensidade bem menor, podem ser gerados a partir da cisão de ligações C—C nas diversas moléculas presentes no meio, a exemplo das reações que ocorrem durante a hidropirólise do dodecano. Além de acoplar-se a um radical dodecanoil para formar as alquilundecilcetonas, esses radicais podem estabilizar-se para formar alcanos e alquenos <C11. De fato, a **Figura 31** demonstra que, entre os produtos de craqueamento, mais uma vez predominam os alcanos e os respectivos 1-alquenos e 2-alquenos (cis e trans). Ainda, esses radicais poderiam sofrer reações de acoplamento com outros radicais ou alquenos presentes no meio, o que explicaria a ocorrência de grande parte dos alcanos ≥C12.



**Figura 31** - Região relativa aos compostos <C11 do cromatograma (GC/MS) do produto da reação do ácido dodecanoico (láurico) em ausência de catalisador.

Além dos picos do dodecanal e da série de alquilundecilcetonas, também se destaca, no cromatograma em apreço, um pico que foi atribuído ao éster dodecanoato de undecila. A formação deste éster seria explicada de maneira muito similar à da diundecilcetona; entretanto, em vez de um radical dodecanoil, seria um radical dodecanoxil, que se acoplaria a um radical 1-undecil:

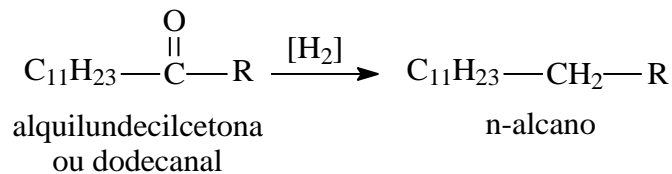


Outro aspecto que se destaca na região correspondente a tempos de retenção mais elevados é a presença de picos bastante intensos referentes a alcanos e alquenos com 23 átomos de carbono (tricosano e tricosenos). A explicação mais trivial para a formação de tricosano e tricosenos seria de que eles fossem formados a partir do acoplamento de uma espécie contendo 11 átomos de carbonos (que, conforme já visto, são formados com relativa intensidade no meio) com outra contendo 12 átomos de carbono. As possibilidades seriam:

- a) um radical 1-undecil com um radical 1-dodecil;
- b) um radical 1-undecil com uma molécula de 1-dodeceno ou de um radical 1-dodecil com uma molécula de 1-undeceno.

Portanto, para haver destacada formação de compostos C23, seria necessária uma proeminente geração tanto de radicais 1-undecil quanto 1-dodecil (seja para atuarem diretamente, seja para formarem 1-undeceno ou 1-dodeceno, respectivamente). Entretanto, nesse caso, seria privilegiada, também, a ocorrência de compostos C22 e C24, o que não é verificado.

Assim, a única explicação plausível para tamanho destaque na formação dos alcanos e alquenos C23 é que eles se originem a partir da redução da diundecilcetona que, conforme discutido acima, se forma em relevante proporção devido ao acoplamento dos radicais dodecanoil e 1-undecil. É claro que também as demais alquilundecilcetonas e mesmo o dodecanal também sofreriam este tipo de reação, contribuindo para a formação dos respectivos hidrocarbonetos:



Embora a redução de cetona a alceno não seja uma reação convencional, é válido destacar que a presente reação foi realizada em temperatura elevada e sob alta pressão de H<sub>2</sub>. Além disso, utilizou-se um reator de aço inox, de forma que as próprias paredes do reator poderiam, eventualmente, atuar como catalisador. Foge ao escopo do presente trabalho, porém, uma investigação detalhada acerca de como se daria o mecanismo dessa reação. É claro que diversas outras reações se passam dentro de um sistema exposto a condições tão severas de temperatura e pressão. Entretanto, o objetivo aqui foi o de compreender as principais reações que ocorrem, de forma que essa compreensão possa contribuir para o entendimento do processo de hidrotreamento, que é o alvo principal do presente trabalho.

### 4.3.2. Hidrotreamento catalítico: avaliação dos métodos de preparação dos catalisadores de Pt/C

#### 4.3.2.1. Efeito da metodologia de impregnação

Como o objetivo de avaliar o efeito da metodologia de impregnação, foram preparados catalisadores realizando-se a impregnação do CA P54 via impregnação a úmido ou via impregnação por umidade incipiente, sendo os catalisadores obtidos empregados em testes de hidrotreamento do ácido láurico por 8 h. O produto obtido a partir do teste com o catalisador preparado por impregnação por umidade incipiente (Pt/P54-i) apresentou IA igual a 13,0, enquanto o produto obtido a partir do teste com o catalisador preparado por impregnação a úmido (Pt/P54-w) apresentou atividade para HDO bastante superior, com o IA sendo reduzido a zero (Entradas 3a e 4a na **Tabela 11**, respectivamente).

Em primeiro lugar, as análises de ICP/OES mostram que houve a incorporação de uma maior quantidade de Pt por meio da impregnação a úmido, com proporções determinadas de 0,47 e 0,73% para os catalisadores Pt/P54-i e Pt/P54-w, respectivamente. As análises de mapeamento elementar por EDX mostram que, mesmo apresentando uma proporção mais elevada de Pt, o catalisador Pt/P54-w apresentou menor proporção do metal na superfície externa (conforme determinado por XPS, 0,13% para Pt/P54-w e 0,47% para Pt/P54-i; **Tabela**

9) e um menor tamanho médio das partículas metálicas (3,9 nm para Pt/P54-w e 5,2 nm para Pt/P54-i; **Tabela 8**).

Estes resultados podem ser interpretados conforme descrito na sequência. Quando da adição da solução impregnante, as espécies contendo Pt são mais rapidamente adsorvidas sobre a superfície mais facilmente acessível das partículas do suporte, onde não há restrições de difusão: a superfície externa e dos poros de maiores dimensões. Diz-se então que o processo encontra-se sob “controle cinético”. Assim, quando empregada a impregnação úmida incipiente, o material é calcinado e reduzido dessa forma, gerando uma estrutura do tipo “*egg-shell*”, que representa o metal concentrado na parte mais externa das partículas do catalisador.<sup>149</sup> Por outro lado, quando empregada a impregnação a úmido, tem-se tempo suficiente para que a adsorção sobre a superfície mais facilmente acessível das partículas seja revertida e as restrições de difusão sejam vencidas para que as espécies de Pt acessem a porosidade mais interna e estreita, ocasionando uma maior adsorção e também maior dispersão do metal. Diz-se que o processo atingiu, então, o controle termodinâmico.

#### 4.3.2.2. *Efeito da composição da superfície do suporte*

Com a finalidade de avaliar o efeito da modificação da composição química da superfície do suporte sobre a atividade para HDO dos catalisadores obtidos, Pt foi depositada sobre os suportes modificados P54Ox e P54Red. Foi empregado, para isso, o método da impregnação a úmido, pois este foi o que apresentou melhores resultados para os catalisadores preparados com o suporte não modificado (Subseção 4.3.2.1). Antes de apresentar os resultados, é necessário chamar atenção para o fato de que o hidrotratamento do ácido láurico por 8 h com o catalisador Pt/P54-w resultou em um IA zero (Entrada 4a da **Tabela 11**). Dessa forma, se continuássemos utilizando este tempo de reação, não seria possível detectar melhoras adicionais da atividade dos catalisadores. Por esse motivo, o tempo de reação para os testes subsequentes foi reduzido para 5 h.

O catalisador Pt/P54Ox-w, preparado com o suporte oxidado com HNO<sub>3</sub>, apresentou atividade para HDO notavelmente mais baixa do que os catalisadores preparados com os demais suportes: enquanto os catalisadores preparados com o CA não modificado (Pt/P54-w) e com o CA reduzido pelo tratamento com H<sub>2</sub> (Pt/P54Red-w) resultaram, após 5 h de reação, em produtos com IA de 1,2 e 2,6, respectivamente, para Pt/P54Ox-w este valor foi de 73,8 (**Tabela 13**).

Neste ponto, é válido destacar que os catalisadores preparados tendo os CAs modificados como suporte apresentaram maior incorporação de Pt do que o preparado a partir do CA não modificado: as proporções determinadas para os catalisadores Pt/P54-w, Pt/P54Ox-w e Pt/P54Red-w por ICP/OES foram de 0,73, 1,13 e 0,89%, respectivamente (**Tabela 7**).

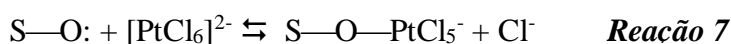
**Tabela 13** - IA para os produtos dos testes de hidrotreatamento, por 5 h, do ácido láurico em presença de catalisadores preparados a partir da deposição da Pt sobre diferentes suportes (a reredução *in situ* foi realizada em todos testes, com exceção do correspondente à Entrada 6c).

Entrada	Catalisador	Suporte	Solução impregnante	<sup>1</sup> IA
5a	Pt/P54-w	P54	não acidificada	1,2
6a	Pt/P54Red-w	P54Red	não acidificada	2,6
7a	Pt/P54Ox-w	P54Ox	não acidificada	73,8
5b	Pt/P54-w,ac	P54	acidificada	7,0
6b	Pt/P54Red-w,ac	P54Red	acidificada	0,4
7b	Pt/P54Ox-w,ac	P54Ox	acidificada	81,0
<sup>2</sup> 6c	Pt/P54Red-w,ac	P54Red	acidificada	0,0

<sup>1</sup>em mg de KOH por grama de CA.

<sup>2</sup>sem a reredução *in situ*.

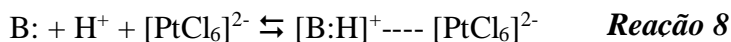
No caso do catalisador preparado a partir do CA oxidado, a maior incorporação da Pt pode ser relacionada ao fato de que, conforme propalado na literatura, grupos superficiais oxigenados atuam como centros de ancoramento para as espécies de Pt por meio do estabelecimento de ligações coordenativas utilizando um par de elétrons não ligantes do oxigênio.<sup>150,151,152,153</sup> Por exemplo, se considerarmos que a espécie adsorvida seja o íon [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> temos:



*S representa a superfície de um CA.*

No caso do catalisador preparado a partir do CA reduzido, supõe-se que a maior incorporação da Pt se deva ao estabelecimento de outro mecanismo de adsorção das espécies de Pt: a saber, a redução do suporte com o H<sub>2</sub> aumenta a presença de grupos básicos na

superfície do material (Subseção 4.1.3), os quais podem ser protonados pela solução ácida impregnante e, assim, causar atração eletrostática sobre as espécies de Pt carregadas negativamente, conforme abaixo indicado.



*B: representa um grupo básico na superfície do CA, podendo ser um grupo oxigenado ou elétrons  $\pi$  dos anéis aromáticos.*

As maiores proporções de Pt nos catalisadores Pt/P54Ox-w e Pt/P54Red-w está em desacordo com as menores atividades por eles apresentadas em relação ao catalisador Pt/P54-w. Uma primeira explicação para estes resultados é que, conforme discutido na Subseção 4.1, os CAs modificados apresentaram menor porosidade e área superficial específica do que o CA não modificado. A menor ASE pode ter contribuído para reduzir a dispersão da Pt nos catalisadores Pt/P54Ox-w e Pt/P54Red-w. Além disso, o menor volume de poros certamente dificulta o acesso das moléculas aos sítios ativos metálicos dos catalisadores. Ambos os efeitos justificam, ao menos parcialmente, uma menor atividade dos catalisadores.

Entretanto, embora ambos os tratamentos efetuados sobre o CA P54 (oxidativo e redutivo) tenham ocasionado considerável redução dos volumes de poros e da ASE, apenas no caso do catalisador Pt/P54Ox-w, preparado com o CA oxidado, houve uma redução drástica da atividade para HDO. Além disso, as análises de mapeamento elementar por EDX, XPS e DRX mostram que, no catalisador Pt/P54Ox-w, a dispersão da Pt foi muito menor do que nos demais: a simples comparação visual das imagens de mapeamento elementar por EDX (**Figura 24**) deixa claro que o catalisador Pt/P54Ox-w apresenta menor concentração de partículas de Pt, mas com maiores dimensões; este fato é refletido, quantitativamente, por meio do maior diâmetro médio de partículas para o catalisador Pt/P54Ox-w (6,8 nm; **Tabela 8**); por fim, conforme já discutido na Subseção 4.2, o maior tamanho de partículas do catalisador Pt/P54Ox-w fez com que este apresentasse picos de difração da Pt nas análises de DRX (**Figura 26**).

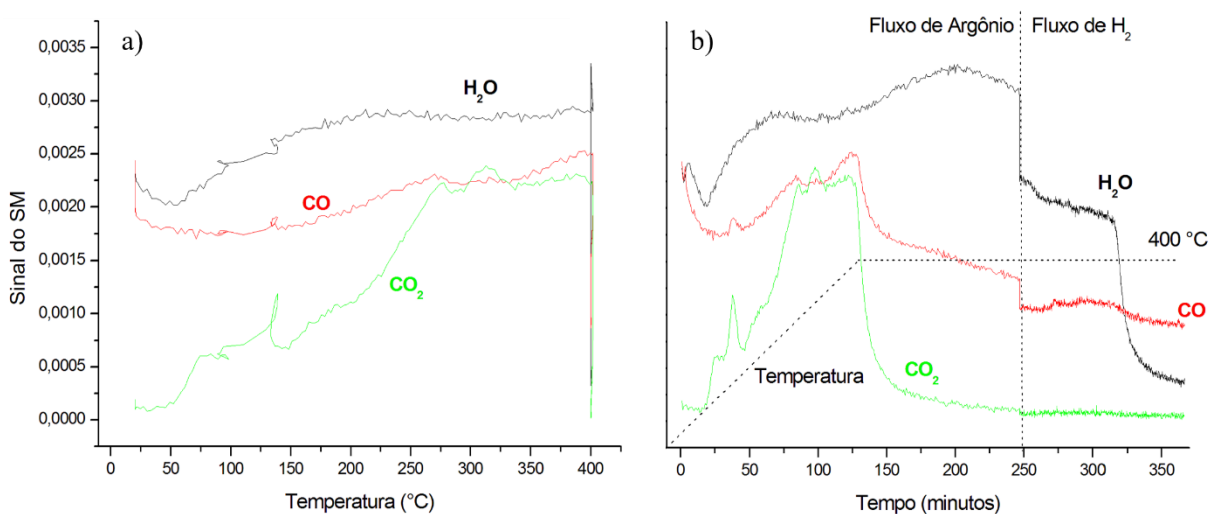
Por tudo o que foi exposto no parágrafo anterior, conclui-se haver outro fator influenciando a dispersão da Pt nos catalisadores em questão e, por conseguinte, suas atividades para HDO. Para determinar este fator, começemos considerando que, conforme proposto por outros autores<sup>150,143,152,153</sup>, o ancoramento da Pt em suportes com elevado grau de oxidação ocorra principalmente por meio da coordenação dos grupos oxigenados na superfície do suporte às espécies contendo o metal (Reação 8). Além disso, é preciso ter em mente que: conforme detalhado na Subseção 4.1.2, o tratamento térmico com HNO<sub>3</sub> ocasionou pronunciado aumento



da quantidade de grupos ácidos carboxílicos na superfície do CA; conforme discutido na Subseção 3.3.4, ácidos carboxílicos decompõem-se em temperaturas abaixo de 400 °C. Dessa forma, quando o suporte impregnado é reduzido a 400 °C, os grupos carboxílicos são decompostos e isto faz com que a Pt, antes ancorada por estes grupos, adquira mobilidade e, com isso, atinja maior grau de sinterização. Como esse processo é intensificado no suporte oxidado, o catalisador Pt/P54Ox-w apresenta menor dispersão da fase metálica e, portanto, menor atividade.

De fato, como pode ser visto na **Figura 32**, a análise de TPD que simula os tratamentos térmicos aos quais os suportes são submetidos pós impregnação (calcinação seguida de redução) mostra a saída pronunciada de CO e CO<sub>2</sub>, advindos dos agrupamentos ácidos, logo no início do processo.

Seguindo o raciocínio acima, é possível inferir que a remoção dos ácidos carboxílicos promovida pelo tratamento térmico do CA em presença de H<sub>2</sub> tenha contribuído favoravelmente para a dispersão da Pt e a atividade para HDO do catalisador Pt/P54Red-w. Porém, este efeito favorável estaria sendo contrabalanceado pelo efeito contrário provocado pelo menor volume de poros e a menor ASE do material, conforme discutido acima, de forma que a atividade para HDO do catalisador Pt/P54Red-w acabou sendo similar à do catalisador preparado a partir do suporte não modificado Pt/P54-w: após 5 h de reação, os IAs verificados para os produtos dos testes realizados com estes catalisadores foram 2,6 e 1,2, respectivamente (**Tabela 13**; Entradas 6a e 5a).



**Figura 32** - TPD de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O referentes à análise de simulação dos tratamentos de calcinação (atmosfera inerte) e de redução (atmosfera de H<sub>2</sub>), para o suporte P54Ox, com saídas em função da temperatura (a) e do tempo dos procedimentos, em minutos (b).

Considerando a discussão realizada ao longo desta seção acerca das duas formas em que a Pt pode ser fixada na superfície dos CAs, é possível concluir que as atrações eletrostáticas com as quais a Pt se fixa na superfície dos suportes reduzidos propiciam um ancoramento mais eficiente do que o acoplamento com os grupos oxigenados dos suportes oxidados. Isto se deve ao fato de que, nos suportes reduzidos, o complexo hexacloroplatinato se fixa prioritariamente aos elétrons  $\pi$ , protonados do CA, e, quando da saída do intermediário na etapa de redução, a Pt permanece fixa diretamente na superfície por meio de atrações eletrostáticas. Por outro lado, nos suportes oxidados, a Pt se fixa majoritariamente aos grupos ácidos, por meio da coordenação do complexo de Pt com o oxigênio. Dessa forma, no ato da saída destes grupos oxigenados, a Pt acaba por adquirir mobilidade e sinteriza-se, formando partículas metálicas grandes.

#### *4.3.2.3. Efeito da acidificação da solução impregnante com HCl*

Diversos autores têm testado a acidificação da solução impregnante de  $H_2PtCl_6$  com HCl, sendo que resultados contraditórios têm sido reportados. Por exemplo, Ravanchi e col.<sup>149</sup> concluíram que a acidificação da solução impregnante com HCl aumentou a adsorção das espécies contendo Pt por um suporte de  $Al_2O_3$ , propiciando uma maior dispersão do metal e, com isso, a obtenção de catalisadores com maiores atividades para HDO. Por outro lado, Van Dam e col.<sup>154</sup> reportaram que a adição de HCl diminuiu a interação entre um suporte de carbono e as espécies contendo Pt, de forma que deve ser evitada.

Dentro desse contexto, decidimos por investigar os efeitos da adição de HCl à solução impregnante de  $H_2PtCl_6$  sobre as propriedades dos catalisadores preparados. Para isso, todos os procedimentos de síntese de catalisadores foram replicados usando as mesmas condições, com exceção da adição do HCl. Os resultados, apresentados nas **Tabelas 10** e **12** (Entradas xb), mostram que os efeitos ocasionados dependem da metodologia de impregnação utilizada e da composição química da superfície do catalisador, conforme discutido na sequência.

##### *4.3.2.3.1. Efeito da acidificação da solução impregnante com HCl se a impregnação por umidade incipiente é empregada*

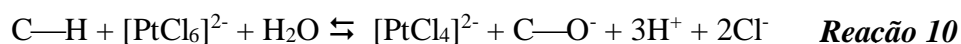
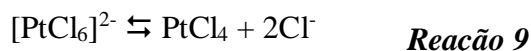
Se a deposição da Pt sobre o suporte não modificado P54 foi realizado empregando-se o método da impregnação por umidade incipiente, a acidificação da solução impregnante com HCl resultou em uma melhora considerável da atividade para HDO do catalisador: após 5 h de

reação, os IAs verificados para os produtos dos testes realizados com os catalisadores Pt/P54-i e Pt/P54-i,ac foram 13,0 e 1,9, respectivamente (**Tabela 11**, Entradas 3a e 3b).

As análises de ICP/OES mostram que houve a incorporação de uma maior proporção de Pt quando empregada a solução impregnante acidificada: os valores determinados foram 0,47 e 0,65% para os catalisadores Pt/P54-i e Pt/P54-i,ac, respectivamente (**Tabela 7**). Por sua vez, o mapeamento elementar por EDX indica que, mesmo tendo uma proporção mais elevada de Pt, o catalisador Pt/P54-i,ac apresentou menor tamanho médio das partículas metálicas: os valores médios determinados foram de 3,0 nm para Pt/P54-i,ac e 5,2 nm para Pt/P54-i (**Tabela 8**). Estes resultados podem ser interpretados conforme discutido na sequência.

Conforme já discutido na Subseção 4.3.2.1, quando do emprego da impregnação por umidade incipiente com a solução impregnante não acidificada, as espécies contendo Pt são rapidamente adsorvidas sobre a superfície mais facilmente acessível das partículas do suporte. No caso do suporte não modificado P54, a adsorção se daria preferencialmente via coordenação de grupos funcionais oxigenados às espécies contendo Pt (Reação 7). No entanto, acreditamos que, quando a solução impregnante é acidificada com HCl, este interfira no processo de adsorção da Pt conforme discutido na sequência.

(i) Em primeiro lugar, a adição de um excesso de íons Cl<sup>-</sup> desfavoreceria, de acordo com o princípio de Le Chatelier, o mecanismo de adsorção coordenativo: o excesso de um produto desloca a Reação 7 no sentido dos reagentes. Além disso, acreditamos que, por questões estéricas, a adsorção por via coordenativa envolva principalmente complexos de Pt quadrado planares, como PtCl<sub>4</sub> ou [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, sendo que a presença de um excesso de íons Cl<sup>-</sup> desfavoreceria também o equilíbrio de formação destas espécies complexas:



*Obs. Este mecanismo apresentado na Reação 9, que envolve a redução da Pt(IV) a Pt(II) pelo suporte de carbono, foi proposto inicialmente por Van Dam e Van Bekkum<sup>154</sup> e, posteriormente, confirmado por Supúlveda-Escribano e col.<sup>150</sup>*

(ii) Por sua vez, a redução do pH da solução impregnante favoreceria o mecanismo eletrostático de adsorção, representado na Reação 8, porque intensificaria o protonamento dos sítios básicos da superfície do suporte.

Portanto, a adição de HCl à solução impregnante alterou o perfil da adsorção das espécies de Pt, passando de um mecanismo preferencialmente coordenativo para outro

preferencialmente eletrostático. E esta mudança ocasionou, no caso específico do emprego da impregnação por umidade incipiente, uma maior dispersão da Pt sobre a superfície do suporte, dando origem a um catalisador com maior atividade para HDO.

#### ***4.3.2.3.2. Efeito da acidificação da solução impregnante com HCl se a impregnação a úmido é empregada***

A acidificação da solução impregnante com HCl causou uma redução da atividade para HDO do catalisador resultante da impregnação a úmido do CA P54: após 5 h de reação, os IAs verificados para os produtos dos testes realizados com os catalisadores Pt/P54-w e Pt/P54-w,ac foram 1,2 e 7,0, respectivamente (**Tabela 13**, Entradas 5a e 5b).

Este efeito foi contrário àquele verificado quando empregada a impregnação por umidade incipiente. O que aconteceu é que, conforme discutido na seção anterior, no caso da impregnação por umidade incipiente com a solução não acidificada, tem-se relativamente baixas adsorção e dispersão da Pt, sendo que a acidificação da solução impregnante com HCl permitiu contornar estas limitações e, assim, melhorar a atividade do catalisador resultante. No entanto, no caso da impregnação a úmido, o processo de impregnação por si só já ocasiona adsorção e dispersão da Pt mais elevadas, de forma que a acidificação da solução impregnante com HCl não foi capaz de gerar melhoras adicionais, acabando por resultar em um catalisador com menor atividade.

No caso dos catalisadores preparados tendo como suporte o CA tratado com HNO<sub>3</sub>, o efeito da acidificação da solução impregnante foi similar ao acima reportado para o CA não modificado, sendo verificada uma redução da atividade para HDO: após 5 h de reação, os IAs verificados para os produtos dos testes realizados com os catalisadores Pt/P54O<sub>x</sub>-w e Pt/P54O<sub>x</sub>-w,ac foram 73,8 e 81,0, respectivamente (**Tabela 13**, Entradas 7a e 7b).

Entretanto, no caso dos catalisadores preparados tendo como suporte o CA tratado termicamente com H<sub>2</sub>, a acidificação da solução impregnante com HCl propiciou um aumento da atividade: após 5 h, os IAs verificados para os produtos dos testes realizados com os catalisadores Pt/P54Red-w e Pt/P54Red-w,ac foram 2,6 e 0,4, respectivamente (**Tabela 13**, Entradas 6a e 6b). Esta melhora é atribuída ao fato de que, conforme discutido na Subseção 4.3.2.2, no CA reduzido predominam os grupos básicos e, portanto, a adsorção por atração eletrostática (Reação 8), a qual é favorecida em pH ácido e ocasiona uma menor sinterização da Pt durante a etapa de redução do catalisador.

### 4.3.3. Hidrotratamento catalítico do ácido láurico: comparação dos catalisadores de Pt/C preparados com outros catalisadores

Uma vez que o catalisador bifuncional com o suporte tratado termicamente com H<sub>2</sub> e acidificado (Pt/P54Red-w,ac) obteve melhores resultados em termos de dispersão metálica, e, por conseguinte, na atividade para a HDO do material lipídico testado, sua atividade catalítica foi comparada com outros catalisadores, sendo eles: i. Pd/C, que é um catalisador comercial, contendo 5% de paládio sobre carbono; ii. Pt/SAPO-11, um catalisador zeolítico com boa atividade para hidroisomerização; NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalisador comercial utilizado no HDT de derivados de petróleo e, por fim, NiMoS/CA, um catalisador desenvolvido em outros trabalhos deste grupo com boa atividade para HDO de biomassa.

É importante ressaltar que para estas abordagens foram escolhidos produtos sintetizados a partir de parâmetros reacionais diferentes com base em cada estudo, onde foram encontradas condições adequadas para cada reação em específico. O objetivo destas abordagens foi puramente no sentido de visualização de análises de caracterização de produtos obtidos de catalisadores com propriedades similares aos sintetizados neste trabalho.

**Tabela 14** - Comparação da atividade para HDO do ácido láurico de diferentes catalisadores.

Entrada	Catalisador	Tempo de reação	<sup>1</sup> IA
1	Pt/P54Red-w,ac	5h	0,38
2	Pd/C	8h	43,89
3	Pt/SAPO-11	5h	73,8
4	NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3h	0,32
5	NiMoS/CA	3h	0,49

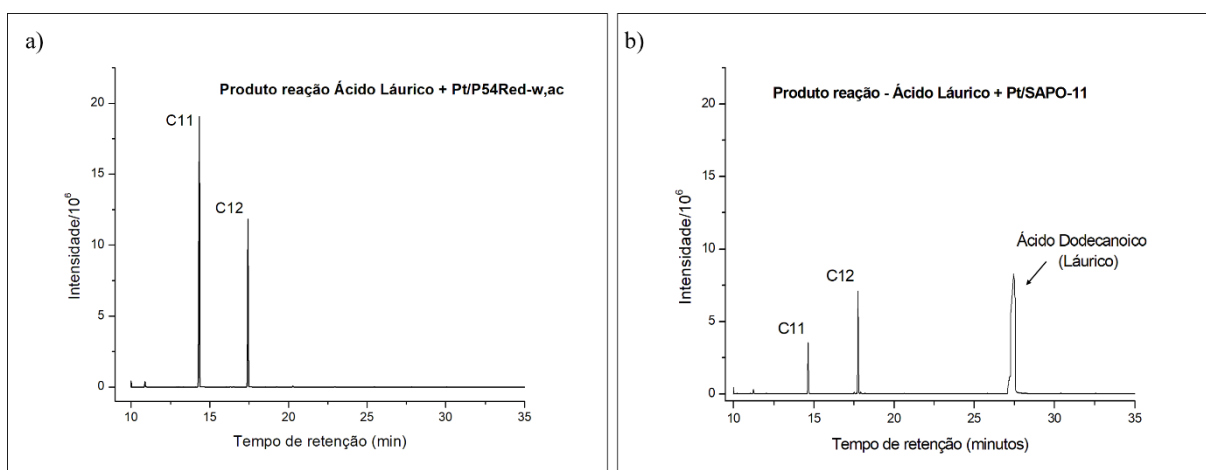
<sup>1</sup>em mg de KOH por grama de CA.

Como pode ser observado nos resultados de IA apresentados na **Tabela 14**, o catalisador Pt/P54Red-w,ac obteve melhor atividade relativa de HDO que a maioria dos catalisadores comparados. Verifica-se que, mesmo com conteúdo metálico maior (5%), o produto obtido com o catalisador comercial de Pd/C obteve um elevado IA, de 43,89, mesmo após 8h de reação. Este dado evidencia que, mesmo um catalisador de propriedades similares, já amplamente utilizado comercialmente, não apresenta boa atividade para a reação de interesse. Neste caso

não tivemos acesso aos métodos de impregnação, que, como já vimos nas seções anteriores, influencia diretamente na atividade catalítica. Além disso, ressalta-se que o paládio, ainda que seja considerado um metal platínico nobre, ainda é inferior à Pt no desempenho da função hidrogenante/desidrogenante, principal função do metal nos mecanismos de HDT<sup>31</sup>.

O catalisador Pt/SAPO-11 foi escolhido para compor este estudo, uma vez que obteve bons resultados para a hidroisomerização (HIS) de alcanos normais em outros trabalhos deste grupo. Entretanto, como pode ser observado na **Tabela 14**, sua atividade para HDO foi consideravelmente inferior ao catalisador de Pt/C preparado, obtendo IA de 73,8. Este resultado também é evidenciado nos cromatogramas obtidos destes produtos (**Figura 33**), cujas observações são apresentadas a seguir.

Como pode ser observado na imagem, os produtos das reações apresentam picos referentes aos alcanos C11 e C12, que são os principais compostos formados da HDO do ácido dodecanoico, o que está coerente com os resultados obtidos por infravermelho. Observa-se ainda que, para o produto obtido com o Pt/SAPO-11, há maior formação de C12 do que de C11, sugerindo uma maior seletividade para as reações de hidrogenação, onde não há perda de um carbono da cadeia do ácido graxo. Enquanto que para o produto obtido com Pt/P54Red-w,ac, ocorre uma inversão deste comportamento, sugerindo maior seletividade para as reações de descarbonilação e descarboxilação, que ocorrem com a perda de um átomo de C da cadeia, com saídas de CO e de CO<sub>2</sub>, respectivamente (estas reações estão descritas no esquema da **Figura 1**).



**Figura 33** - Cromatogramas de GC-FID dos produtos de HDO do ácido láurico com (a) Pt/P54Red-w,ac e com (b) Pt/SAPO-11.

É possível ainda observar que houve uma maior conversão total em alcanos no produto obtido com o Pt/P54Red-w,ac, uma vez que não aparecem picos referentes a materiais oxigenados, enquanto no produto obtido com o Pt/SAPO-11 há um pico proeminente referente ao ácido dodecanoico (láurico). Uma observação importante é que também não foram observados picos referentes a isômeros dos alcanos correspondentes para o catalisador zeolítico, demonstrando que mesmo sua atividade para HIS está condicionada ao tratamento de substratos previamente desoxigenados.

Outra constatação relevante que pode ser feita a partir do cromatograma do produto HDO com Pt/P54Red-w,ac (**Figura 33.a**) é que praticamente não houve formação de alcanos com menor número de carbono do que 11 ou de alcanos ramificados, ou seja, as reações de craqueamento e isomerização das cadeias não ocorreu 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, se se parte de um óleo vegetal com predominância de cadeias C18, como os óleos de soja e de girassol<sup>155</sup>, a ocorrência de reações de craqueamento é desejável se se deseja produzir, por exemplo, bioquerosene para aviação (o querosene para aviação é constituído predominantemente por alcanos contendo entre 9 e 15 átomos de carbono<sup>25</sup>), mas indesejável se se deseja produzir diesel verde (o óleo diesel é constituído por hidrocarbonetos com 12 a 25 átomos de carbonos<sup>25</sup>). Já as reações de isomerização são desejáveis se se deseja produzir bioquerosene para aviação, porque os compostos ramificados melhoram as propriedades a frio da mistura, mas indesejáveis se se quer produzir diesel verde, porque os compostos ramificados reduzem o número de cetano da mistura.<sup>31</sup>

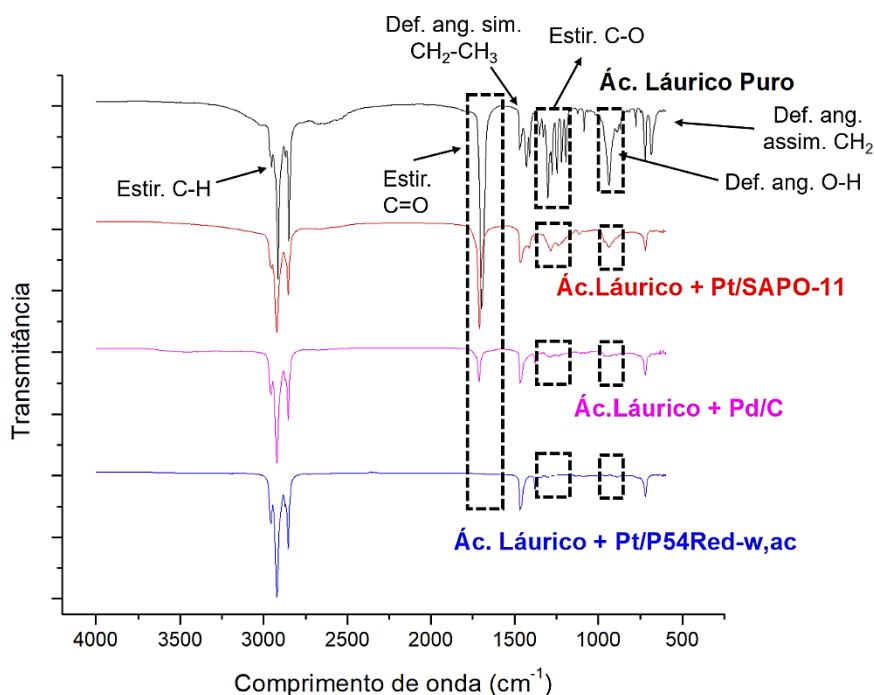
Em se tratando dos catalisadores de NiMoS, observa-se que, apresentam de modo geral boas conversões para HDO, com IA de 0,32 para produto obtido do catalisador suportado em alumina e, 0,49 para o suportado em CA, mesmo com 3h de reação. Entretanto algumas ressalvas devem ser consideradas. Em primeiro lugar, relembramos, neste ponto, que o catalisador a base de alumina é amplamente utilizado no HDT de derivados do petróleo, sendo prioritariamente utilizado como catalisador de dessulfurização. Entretanto, quando se trata do HDO de óleos vegetais, a água aparece como subproduto principal das reações, como já visto anteriormente. Dessa forma, o suporte de alumina pode ser hidrolisado pela água formada no processo, conforme a Reação 11 apresentada abaixo, levando à degradação do catalisador com o passar dos ciclos reacionais.



Por fim, é importante ressaltar que, mesmo apresentando boa atividade para a HDO de biomassa, os catalisadores de NiMo precisam ser sulfetados para estarem ativos nos mecanismos reacionais. Este fator é de extrema preocupação quando se trata da produção de biocombustíveis, uma vez que os compostos de enxofre têm ação corrosiva e, durante a combustão do produto, liberam gases tóxicos prejudiciais não apenas à saúde, mas, também, ao meio ambiente. A reação desses gases com a água leva à formação de ácido sulfúrico que pode causar chuvas ácidas.<sup>156</sup>

Os catalisadores de Pt/C por sua vez dispensam a sulfetação, apresentam elevada atividade para a HDO de óleos vegetais, mesmo com menor conteúdo metálico (1%), além de apresentarem elevada resistência ao ataque dos subprodutos da reação.

Para fins de visualização, foram apresentados na **Figura 34** os espectros de infravermelho dos produtos obtidos dos testes de HDO que apresentaram maiores IA com o produto obtido com o catalisador de Pt/C. Como pode ser observado, os resultados são coerentes com os IA verificados na **Tabela 14**, o produto obtido do catalisador de Pt/SAPO-11, que obteve maior índice de acidez ainda apresenta bandas referentes aos três grupos oxigenados presentes no ácido láurico puro (C=O, C-O e O-H). O produto obtido com o catalisador comercial Pd/C, embora tenha praticamente eliminado os grupos C-O e O-H, apresenta bandas referente ao grupo C=O.



**Figura 34** - Espectros de FTIR comparativos para o ácido láurico puro, e para os respectivos produtos de sua HDO com os catalisadores Pt/SAPO-11, Pd/C e Pt/P54Red-i, ac.



Já para o produto da HDO com Pt/P54Red-w,ac, observa-se a inexistência de picos relativos às absorções características de ácidos carboxílicos, bem como de qualquer absorção característica de compostos oxigenados. Em vez disso, fazem-se presentes apenas bandas de absorção características de alcanos, a saber, aquelas relativas à<sup>148</sup>:

a) deformação axial simétrica dos grupos CH<sub>3</sub>, e CH<sub>2</sub> ocorrendo, respectivamente, próximos a 2872 e 2853 cm<sup>-1</sup>, e ao estiramento assimétrico desses mesmos grupos a 2962 e 2926 cm<sup>-1</sup>;

b) deformação angular simétrica e assimétrica de CH<sub>2</sub>, próximos a 1464 e 724 cm<sup>-1</sup>, respectivamente;

c) deformação angular assimétrica e simétrica de CH<sub>3</sub>, próximos a 1450 e 1379 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### **4.3.4. Hidrotratamento catalítico do ácido láurico: efeito da reredução**

Até este ponto do trabalho todos os testes reacionais catalíticos haviam sido conduzidos com a pré-etape de reredução *in situ* dos catalisadores (P<sub>i</sub>(H<sub>2</sub>) = 30 bar, T = 400 °C por 2h), como forma de garantir que os metais se apresentassem em estados reduzidos para os mecanismos reacionais. Vale lembrar que o termo “reredução” é utilizado uma vez que nos procedimentos de síntese dos catalisadores bifuncionais todos passaram por um ciclo de redução após a etapa de calcinação como apresentado na Subeção 3.2.4.

Uma vez definidos os melhores catalisadores e as condições ótimas de reação, os estudos foram conduzidos na tentativa de eliminar etapas e/ou otimizar a viabilidade do processo. Neste sentido foram conduzidos testes reacionais sem a reredução *in situ* do catalisador com melhor atividade para HDO apresentada, Pt/P54Red-w,ac, mantendo os mesmos parâmetros reacionais dos testes anteriores (P<sub>i</sub>(H<sub>2</sub>) = 20 bar, T = 375 °C por 5h).

Os resultados obtidos deste teste mostrou que o catalisador apresenta uma atividade para HDO mais eficaz quando da eliminação da etapa de reredução *in situ*. Podemos verificar na **Tabela 15** que o IA, passou de 0,38 quando da reação realizada com a pré-etape, para zero. Uma explicação plausível é que o hidrogênio presente no sistema reacional seja suficiente para reduzir novamente o conteúdo de Pt que possa ter vindo a oxidar na superfície do catalisador por efeito do ambiente. De fato as condições reacionais se aproximam dos parâmetros da etapa de redução, dessa forma, foi possível concluir que, à medida que a reação ocorre, a Pt é rereduzida na superfície do catalisador enquanto houver H<sub>2</sub> suficiente no meio reacional.

**Tabela 15** - Comparação de atividade para HDO do ácido láurico modificando as etapas de reredução *in situ* e de pressão inicial ( $P_i$ ) de  $H_2$  aplicada.

<b>Entrada</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Reredução <i>in situ</i></b>	<b><math>P_i</math> de <math>H_2</math></b>	<b><math>^1IA</math></b>
<b>1</b>	Pt/P54Red-w,ac	Sim	Sim	0,38
<b>2</b>	Pt/P54Red-w,ac	<b>Não</b>	Sim	0,00
<b>3</b>	Pt/P54Red-w,ac	Sim	<b>Não</b>	50,25
<b>4</b>	Pt/P54Red-w,ac	<b>Não</b>	<b>Não</b>	91,27

<sup>1</sup>em mg de KOH por grama de CA.

O fato de a eliminação da pré-etapa apresentar um resultado melhor em relação aos testes anteriores indica que, submeter o catalisador a uma etapa adicional de procedimento térmico a uma temperatura elevada (400 °C), acaba por propiciar alguns efeitos indesejados, ainda que em pequenas proporções, como: Sinterização parcial da Pt na superfície, alteração da morfologia dos micro e mesoporos do suporte ou mesmo a diminuição de sua área superficial. Estima-se que são necessários estudos mais aprofundados destes efeitos para conclusões mais assertivas. Entretanto, dado o resultado apresentado, foi possível eliminar esta pré-etapa para os demais testes reacionais.

#### **4.3.5. Hidrotratamento catalítico do ácido láurico: efeito da atmosfera**

Um outro teste conduzido em seguida foi a retirada da atmosfera de hidrogênio da reação, uma vez que, como apresentado anteriormente, existem mecanismos de HDO que podem ser conduzidos sem a presença de hidrogênio, como a descarboxilação. Com este estudo foi possível verificar a atividade do catalisador especificamente para esta rota, além de avaliar a real necessidade da pressão inicial de  $H_2$  no sistema reacional. Os testes foram realizados com e sem a pré-etapa de redução *in situ*. Dessa forma foi possível realizar uma avaliação mais ampla acerca das aplicações do  $H_2$  no sistema reacional, tanto para a ativação metálica do catalisador, quanto para os mecanismos reacionais de HDO propriamente ditos.

Como pode ser observado na **Tabela 15**, (Entradas 3 e 4), ambos os testes resultaram em produtos com elevados IA, sendo 50,25 para o produto obtido da reação realizada sem  $P_i(H_2)$ , e 91,27 para o produto obtido da reação sem  $P_i(H_2)$  e sem a reredução do catalisador. Estes resultados evidenciam que a HDO do ácido láurico pelo catalisador de Pt/C sintetizado ocorre prioritariamente pelas rotas de descarbonilação e de hidrogenação, as quais necessitam

da presença do hidrogênio para ocorrerem. Esta evidência também é corroborada pelos componentes observados no perfil cromatográfico do produto desoxigenado obtido com este catalisador (**Figura 33.a**); uma vez que, ao observarmos a presença do pico referente ao alcano C12 é possível inferir que parte da reação ocorre pela rota da hidrogenação, em que não há perda de carbonos da cadeia do ácido dodecanoico.

Outra observação importante é que a HDO foi ainda mais comprometida quando o catalisador não foi reduzido novamente antes da reação procedida sem  $P_i(H_2)$ . Este alentecimento pode ser atribuído à oxidação acelerada da Pt ao longo da reação, uma vez que, como visto no estudo da seção anterior, a platina acaba sendo rereduzida no decorrer do sistema reacional quando há disponibilidade de hidrogênio. Ademais, como foi possível verificar nas análises de XPS (Subseção 4.1.3), parte da Pt presente na superfície do CA acaba sendo oxidada pelo efeito do ar atmosférico, necessitando de um ambiente redutor para se tornar disponível novamente para o mecanismo reacional, seja pela reredução *in situ*, seja pelas condições reacionais fornecidas de T e  $P_i(H_2)$ .

A combinação dos resultados destes testes evidencia portanto que, o hidrogênio fornecido no início do procedimento reacional é suficiente tanto para reduzir o teor de Pt oxidado na superfície do catalisador, quanto para garantir a efetividade das rotas dos mecanismos de HDO.

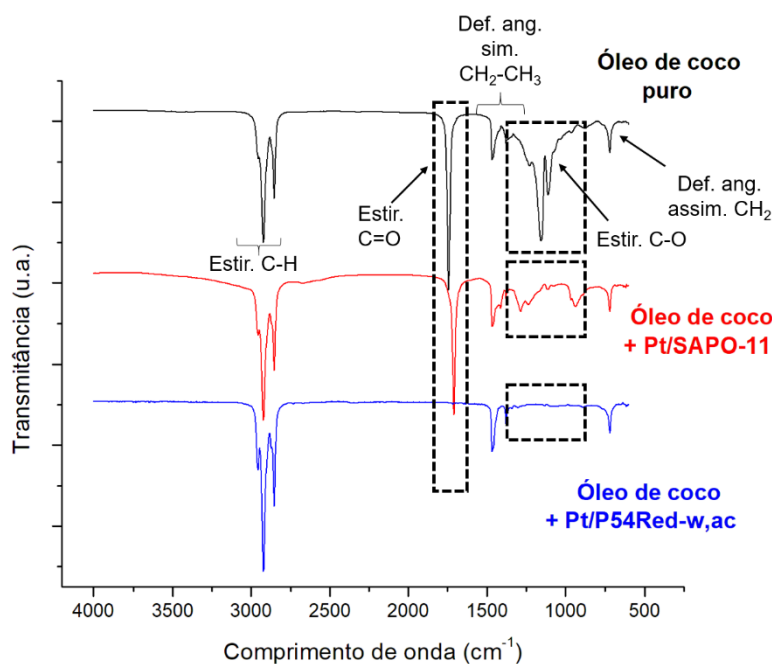
#### **4.3.6. Hidrotratamento do óleo de coco**

Após o complexo estudo acerca da escolha dos melhores métodos de síntese dos catalisadores, e dos testes da aplicação destes com composto modelo de forma a definir os melhores parâmetros reacionais, foram realizados os testes com o óleo vegetal propriamente dito. As razões da escolha do óleo de coco já foram expostas nas seções anteriores deste trabalho, de forma que nesta seção serão discutidos os resultados obtidos dos testes reacionais procedidos, sendo estes:

- i. Testes de HDO com o catalisador de Pt/C sintetizado e com o catalisador de Pt/SAPO-11. Embora neste ponto já tenha sido comprovada a baixa atividade de HDO deste catalisador, a aplicação do mesmo nos testes com o óleo de coco foi realizada no sentido de elucidar questões relevantes acerca dos mecanismos de envolvidos, que serão discutidas em seguida;

- ii. Ajustes dos parâmetros reacionais necessários para a completa HDO do óleo de coco, dada a complexidade da composição do óleo, além da presença de impurezas naturais destas matérias primas;
- iii. Comparação do produto obtido da HDO do óleo com uma amostra de querosene de aviação comercial, de forma a verificar se as similaridades das faixas hidrocarbônicas entre eles;
- iv. Testes de reutilização do catalisador de Pt/C nos ciclos reacionais de HDO do óleo de coco de forma a verificar a atividade catalítica em cada reutilização, bem como verificar a necessidade de tratamentos para reativação do catalisador entre cada ciclo reacional.

Inicialmente os testes com o óleo de coco foram realizados mantendo as melhores condições reacionais verificadas na HDO do ácido láurico com o catalisador de Pt/C sintetizado, sendo elas: temperatura de 375°C por 5h, sem a etapa de redução catalítica, com pressão inicial de 20 bar de H<sub>2</sub>.



**Figura 35** - Espectros de FTIR do óleo de coco puro, do produto da reação do óleo de coco com Pt/SAPO-11 e do produto da HDO do óleo de coco com Pt/P54Red-w,ac.

Como já era previsto, O espectro de FTIR (**Figura 35**) indica claramente a presença de ácidos carboxílicos no produto obtido com o catalisador Pt/SAPO-11, com a presença de: uma banda muito tênue e larga referente à deformação axial O—H, em torno de 3500-2500 cm<sup>-1</sup>;

uma banda intensa correspondente à deformação axial C=O, em 1709 cm<sup>-1</sup>. Além dessas, fazem-se presentes também algumas absorções relativas à deformação axial de C(=O)—O, entre cerca de 1100 e 1300 cm<sup>-1</sup>. Por outro lado, o espectro do produto obtido com o catalisador de Pt/C não apresenta bandas referentes aos grupos oxigenados, indicando boa atividade catalítica na conversão do óleo de coco também. Aqui vale ressaltar que nos espectros de infravermelho, bem como nos cromatogramas, de produtos com IA muito baixos (< 2 aproximadamente), já não é possível verificar a presença de grupos oxigenados, dada sua baixíssima ocorrência. Por este motivo, para uma avaliação mais criteriosa faz-se necessário a verificação dos IA de cada produto.

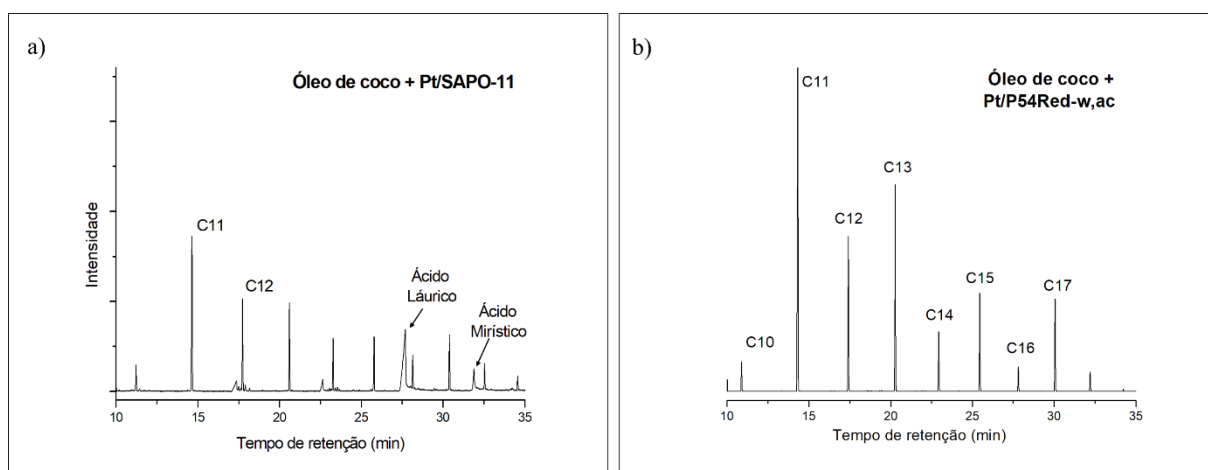
Em concordância com as observações acima, foi verificado um IA de 153,79 para o produto obtido com o catalisador zeolítico (**Tabela 16**). O catalisador Pt/P54Red/w,ac, por sua vez apresentou elevada atividade para HDO do óleo de coco, apresentando baixo índice de acidez (1,36), entretanto ainda não desoxigenando completamente o substrato nas condições citadas.

**Tabela 16** - Atividade de HDO do óleo de coco com modificações nos parâmetros: catalisador utilizado, tempo de reação, reredução catalítica in situ e ciclos de reutilização do catalisador.

<b>Entrada</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Reredução <i>in situ</i></b>	<b>Tempo de reação</b>	<b>Ciclo reacional</b>	<b><sup>1</sup>IA</b>
<b>1a</b>	Pt/P54Red-w,ac	<b>Não</b>	5h	1°	1,36
<b>2a</b>	Pt/SAPO-11	Sim	5h	1°	153,79
<b>3a</b>	*Pt/P54Red-w,ac	<b>Não</b>	7h	1°	0,00
<b>1b</b>	*Pt/P54Red-w,ac	<b>Não</b>	7h	2°	11,92
<b>2b</b>	*Pt/P54Red-w,ac	<b>Não</b>	7h	3°	27,20
<b>3b</b>	*Pt/P54Red-w,ac	Sim	7h	4°	0,00
<b>4b</b>	*Pt/P54Red-w,ac	Sim	7h	5°	0,00

<sup>1</sup>em mg de KOH por grama de CA.

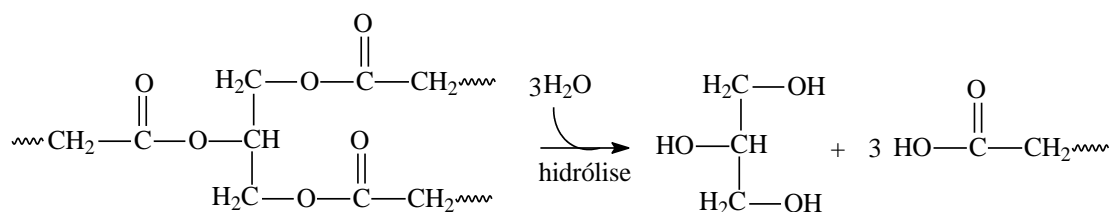
\*Mesmo catalisador sendo reutilizado em ciclos reacionais sucessivos.



**Figura 36** - Cromatogramas de GC-FID dos produtos de HDO do óleo de coco com (a) Pt/SAPO-11 e com (b) Pt/P54Red-w,ac.

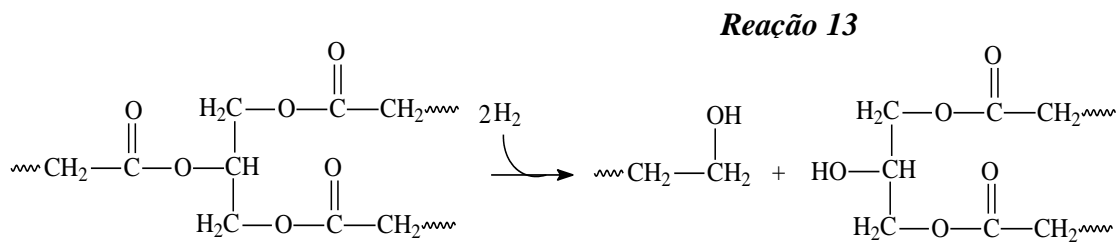
A observação atenta dos cromatogramas dos produtos das reações de HDO que não propiciaram uma completa desoxigenação permite identificar intermediários que revelam importantes detalhes acerca das reações e mecanismos envolvidos. No cromatograma do produto obtido com o Pt/SAPO-11 (**Figura 36.a**), por exemplo, foram detectados, picos referentes aos ácidos láurico e mirístico (ácido tetradecanoico), que correspondem aos dois ácidos com maior contribuição na constituição dos triacilglicerídeos do óleo de coco, conforme reportado na Subseção 2.5.1. Essa observação demonstra que, durante a HDO do óleo de coco, os triésteres são inicialmente hidrolisados para formar os respectivos ácidos carboxílicos (Reação 12), o que justifica o fato de que ambos os catalisadores apresentaram resultados de IA maiores do que os obtidos com o ácido láurico, já que esta etapa é adicional é necessária no tratamento de óleos.

#### Reação 12



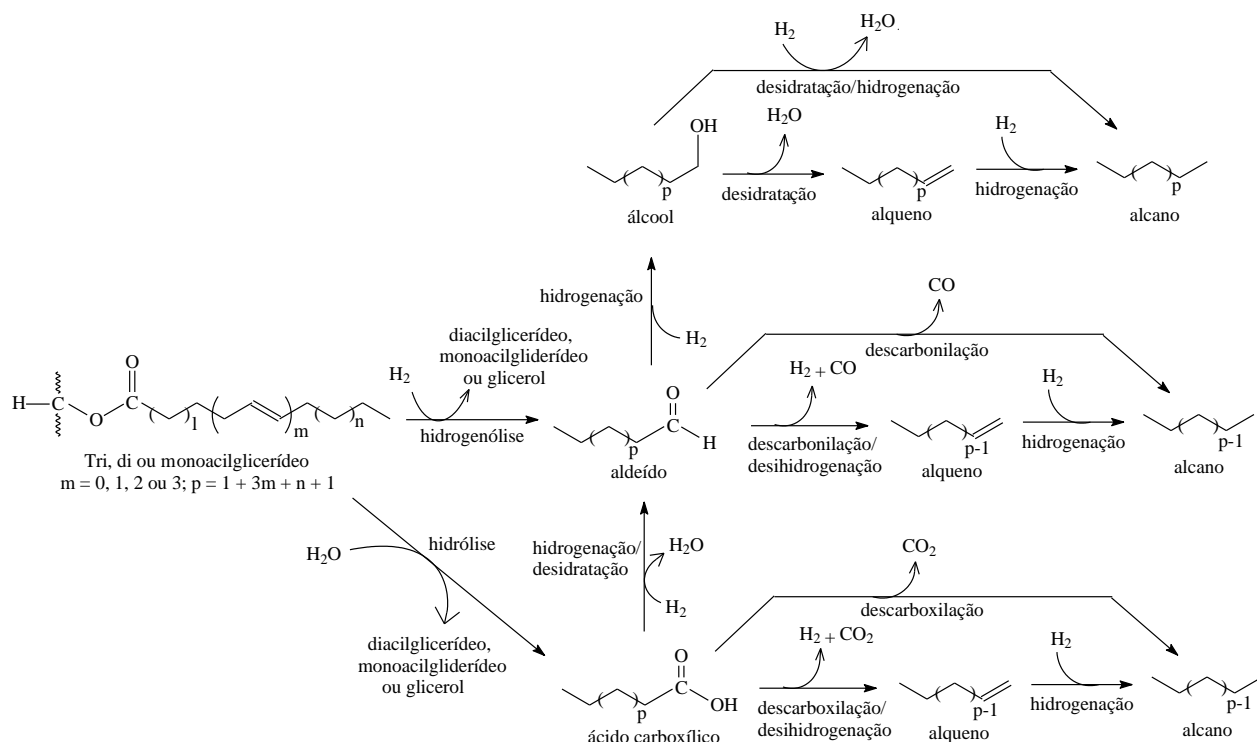
Nesse ponto, é válido destacar que os óleos empregados no presente trabalho não passaram por uma etapa prévia de secagem. Assim, a umidade presente no óleo pode ser a responsável por iniciar o processo de hidrólise dos triacilglicerídeos; posteriormente, a própria água formada durante as reações de conversão dos ácidos carboxílicos a aldeídos e de hidrogenação/desidratação de álcoois poderia atuar na hidrólise dos triacilglicerídeos restantes. Alternativamente, os ésteres das moléculas de triacilglicerídeos poderiam sofrer hidrogenólise para formar álcoois graxos, conforme descrito na reação abaixo (Reação 13). Os álcoois

formados poderiam então sofrer hidrogenação/desidratação, liberando a água necessária para iniciar o processo de hidrólise.



Considerando estas etapas adicionais da conversão dos triglicerídeos em ácidos graxos livres, estimamos que um tempo maior de reação seria necessário para a completa HDO do óleo vegetal. De fato, aumentando-se o tempo de reação para 7 h, com o catalisador de Pt/C, foi verificada a completa remoção dos grupos oxigenados presentes no óleo. O produto obtido desta reação apresentou IA igual à zero (Entrada 3a da **Tabela 16**), e, assim como no produto obtido com 5h, no espectro de FTIR fizeram-se presentes apenas as absorções correspondentes a alcanos; bem como não foram identificados, no cromatograma os picos referentes aos ácidos láurico e mirístico, ou a outros compostos oxigenados.

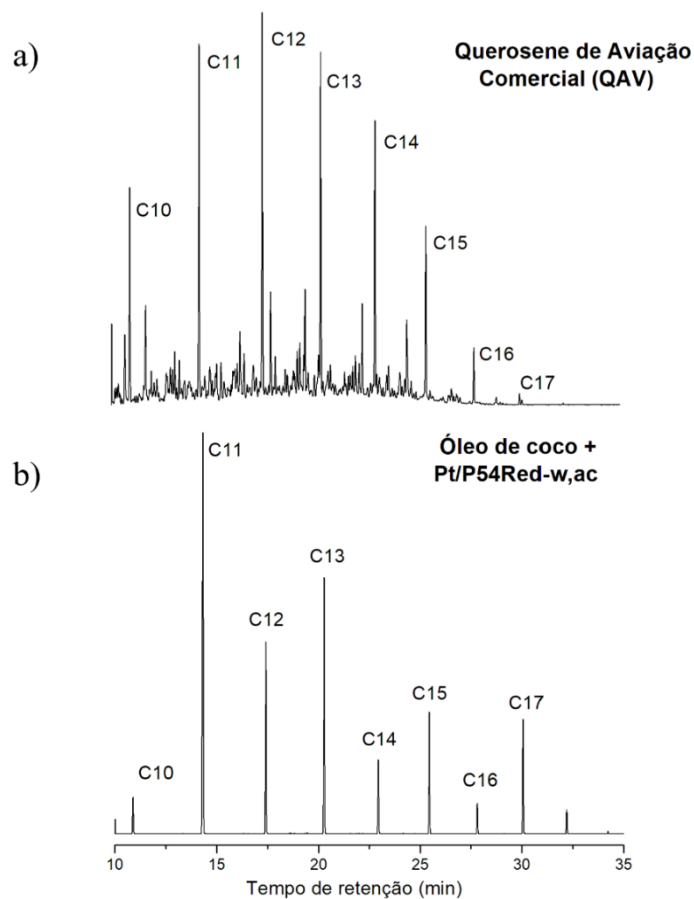
Os resultados apresentados ao longo desta seção e as discussões realizadas anteriormente permitem elaborar um esquema sistematizando as principais reações que ocorrem durante a hidrodessoxigenação catalítica de óleos e gorduras vegetais e animais, conforme apresentado na **Figura 37**. É preciso destacar que esse esquema se assemelha ao proposto por Senol *et al.*<sup>34</sup> para as reações de hidrodessoxigenação do heptanoato de metila. Diversas outras reações de menor importância podem ocorrer no interior do sistema. Por exemplo, pode-se citar todas as reações envolvidas no craqueamento térmico, conforme discutido na Subseção 2.2.2.



**Figura 37** - Esquema proposto para as principais reações que ocorrem durante a hidrodesoxigenação de óleos e gorduras vegetais e animais.

Considerando que a escolha do óleo de coco como precursor se deu, entre outros fatores já mencionados, pela similaridade da faixa hidrocarbônica dos ácidos graxos que o compõe com a faixa do querosene de aviação de petróleo, foi pertinente a comparação do produto obtido da HDO do óleo com uma amostra de QAV comercial. A **Figura 38** apresenta os cromatogramas das amostras do produto de óleo de coco desoxigenado (b) e de QAV comercial (a). É possível verificar na imagem que, em termos do tamanho de cadeia, a composição do produto obtido a partir do óleo de coco se encontra muito próxima da composição do querosene comercial, ambos se mantendo majoritariamente na faixa entre C10 e C17, com maior ênfase nos alcanos C11, C12 e C13. A diferença, fundamentalmente, se encontra na presença de compostos ramificados dos alcanos correspondentes, que pode ser verificada na amostra de querosene comercial. Esse resultado demonstra que o óleo de coco possui grande potencial para ser utilizado como precursor de bioquerosene para aviação. O produto obtido da HDO do óleo de coco poderia ser utilizado em blendas com o querosene comercial, ajustadas as propriedades físico-químicas; ou, submetido a uma etapa de HIS para utilização direta como biocombustível parafínico.





**Figura 38** - Cromatogramas GC-FID do (a) produto HDO do óleo de coco e (b) amostra de querosene de aviação comercial.

#### 4.3.6.1. Reusabilidade dos catalisadores

As entradas “b” da **Tabela 16** apresentam os dados dos testes de reutilização do catalisador de melhor eficiência apresentado neste trabalho, o Pt/P54Red-w,ac. Primeiramente foram realizados ciclos reacionais sucessivos sem qualquer tratamento do catalisador recuperado, estas reações foram conduzidas nas condições reacionais ótimas de HDO do óleo de coco (375 °C por 7h, com  $P_i(H_2)$  de 20 bar). Os produtos obtidos destas reações apresentaram IA de 11,92 para o segundo ciclo reacional e 27,20 para um terceiro ciclo reacional sucessivo (entradas 1b e 2b da **Tabela 16**, respectivamente). Estes dados mostram que, embora o catalisador apresente estabilidade relativamente alta ao ambiente reacional ao qual é submetido, sua atividade vai diminuindo ao longo de ciclos reacionais sucessivos.

Este alentencimento pode ser atribuído por dois fatores principais: pela oxidação da Pt tanto na superfície, quanto no interior dos poros do CA, onde ocorre a maior parte das reações; e pelo entupimento parcial e gradativo dos poros do suporte por acúmulo de coque, resíduo característico da pirólise de materiais com alto conteúdo em carbono. Uma vez que estes dois fatores podem ser facilmente revertidos com um tratamento térmico redutor, foram realizados

mais dois ciclos reacionais ainda com a mesma porção de catalisador utilizado nos três ciclos anteriores, mas desta vez realizando a etapa de reredução do catalisador antes de cada novo ciclo reacional.

Os produtos obtidos por meio dos 4° e 5° ciclos reacionais com a pré-etapa de reredução catalítica outra vez apresentaram IA iguais a zero (entradas 3b e 4b da **Tabela 16**). Estes resultados comprovam as razões estimadas acerca da diminuição da atividade catalítica após cada ciclo. Além disso, apontam que o catalisador de Pt/C sintetizado apresenta elevada capacidade de reutilização, mantendo a efetividade de sua atividade para o HDO de óleos vegetais após sucessivos ciclos reacionais, necessitando apenas da sua reativação por meio da reredução *in situ* a partir do 2° ciclo reacional.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1. CONCLUSÕES

Os estudos realizados demonstram que os catalisadores de Pt/C sintetizados apresentaram ótima atividade para a HDO de precursores lipídicos. Os catalisadores preparados apresentaram atividades muito superiores às verificadas para materiais similares testados como, por exemplo, um catalisador comercial de Pd/C e um catalisador de Pt depositada sobre a zeólita SAPO-11. Além disso, o melhor catalisador preparado, Pt/P54Red-w,ac, apresentou atividade para HDO muito similar à de 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, sendo necessário destacar que este catalisador industrial apresenta dois sérios empecilhos para seu emprego no hidrotreamento de derivados de biomassa: (i) o suporte de alumina é facilmente hidrolisada pela água formada no processo, levando à degradação do catalisador; (ii) o enxofre pode contaminar os biocombustíveis produzidos. No caso dos catalisadores de Pt/C preparados, o suporte de carbono apresenta elevada resistência química, térmica e mecânica e são livres de enxofre.

Contribuiu decisivamente para a elevada atividade para HDO dos catalisadores de Pt/C preparados a grande versatilidade dos carbonos ativados. Foi possível, por exemplo, preparar um material com elevada porosidade e área superficial específica, com significativa contribuição de mesoporos, os quais são importantes para permitir uma melhor acessibilidade aos poros tanto das espécies contendo platina durante a impregnação do suporte, quanto das cadeias graxas do substrato durante as reações de HDO. Além disso, foi possível ajustar a composição química da superfície do CA de forma a propiciar uma melhor dispersão da Pt.

Os resultados obtidos mostram que, para obter um catalisador com performance otimizada para HDO deve-se:

- (a) Realizar a impregnação à úmido do suporte, porque esta permite que as espécies contendo a Pt se difundam pela rede de poros do material, propiciando uma maior dispersão do metal. Na impregnação por umidade incipiente, a Pt deposita-se preferencialmente na superfície mais facilmente acessível das partículas do suporte (a superfície externa e a dos poros de maiores dimensões).
- (b) Utilizar como suporte o CA que foi tratado termicamente em atmosfera de  $\text{H}_2$ , do qual foi removida a maior parte dos grupos funcionais ácidos, os quais favorecem

a sinterização da platina durante a calcinação do catalisador e, assim, diminuem a dispersão do metal.

c) realizar a acidificação da solução impregnante de  $H_2PtCl_6$  com HCl. No caso do suporte que foi reduzido em atmosfera de  $H_2$ , o HCl favorece a adsorção por meio de atração eletrostática que, por sua vez, contribui para diminuir a sinterização da Pt e, assim, aumentar sua dispersão.

Um outro aspecto relevante do emprego dos catalisadores de Pt/C foi que eles não ocasionaram significativa ocorrência de reações de hidrocraqueamento e hidroisomerização, o que pode ser atribuído, principalmente, à baixa acidez do suporte. A baixa ocorrência de reações de craqueamento evidencia que a aplicação do biocombustível produzido é ditada pelo precursor lipídico utilizado: precursores com cadeias graxas mais curtas, como é o caso do óleo de coco, devem ser selecionados para a produção de bioquerosene para aviação; por outro lado, precursores de cadeia mais longa, como são os casos dos óleos de soja e de girassol, devem ser selecionados para a produção de diesel verde. Por sua vez, a não ocorrência de reações de isomerização das cadeias torna os catalisadores em questão indicados para a síntese de diesel verde com elevado índice de cetano. Por outro lado, 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.

Por tudo o que foi visto, fica claro que os catalisadores empregados podem ter significativa participação no processo de promoção de uma matriz energética mundial renovável e menos poluidora, com a produção, a partir da rota HEFA, de biocombustíveis com características similares aos tradicionais combustíveis de origem fóssil.

## 5.1. PERSPECTIVAS

Como propostas para dar continuidade ao desenvolvimento do processo de utilização dos catalisadores de Pt/C na produção de biocombustíveis hidrocarbônicos, elencamos as seguintes ações:

- Estudar a viabilidade de, por meio de alterações das condições de hidrotreatamento (como da temperatura de reação, por exemplo), propiciar a ocorrência significativa de reações de hidroisomerização, de forma a permitir a obtenção de misturas com melhores propriedades a frio. Este ponto é especialmente relevante para o uso do produto obtido como bioquerosene para aviação.

- Testar os catalisadores preparados em um sistema contínuo de reação, o que inclui a avaliação do tempo de desativação dos mesmos.

- Realizar teste de escalonamento, tanto de produção dos catalisadores, quanto de seu uso no hidrotreatamento. Além do desenvolvimento em si, este item também é importante para permitir a obtenção dos produtos em quantidades adequadas para a realização de uma melhor caracterização, principalmente em relação ao desempenho (alguns ensaios estabelecidos pela ASTM requerem quantidade relativamente grandes de combustível, da ordem de litros).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CNN Brasil Business. Preço do petróleo dispara com a guerra entre Ucrânia e Rússia. <https://www.cnnbrasil.com.br/economia/entenda-por-que-o-preco-do-petroleo-disparou-com-a-guerra-entre-ucrania-e-russia/> (2022).
2. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Biocombustíveis de Aviação* <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/biocombustiveis-de-aviacao> (2023).
3. Goh, B. H. H. *et al.* Recent advancements in catalytic conversion pathways for synthetic jet fuel produced from bioresources. *Energy Convers. Manag.* **251**, (2022).
4. Wang, F. *et al.* Hydrotreatment of vegetable oil for green diesel over activated carbon supported molybdenum carbide catalyst. *Fuel* **216**, 738–746 (2018).
5. Brandão, R. D. Hidroisomerização de n-parafinas de cadeia longa catalisada por metais platínicos depositados em silicoaluminofosfatos para produção de biocombustíveis. (Universidade de Brasília, 2015).
6. Priharto, N. *et al.* Hydrotreatment of pyrolysis liquids derived from second-generation bioethanol production residues over NiMo and CoMo catalysts. *Biomass and Bioenergy* **126**, 84–93 (2019).
7. Venderbosch, R., AR, A., Wildschut J, Oasmaa A & Heeres HJ. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. *J Chem Technol Biotechnol* **85**, 674–86 (2010).
8. E. Laurent & Delmon, B. Deactivation of a Sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during the Hydrodeoxygenation of Bio-Oils: Influence of a High Water Pressure. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **88**, 459–466 (1994).
9. R.W. Gosselink *et al.* Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. *ChemSusChem* **6**, 1576–1594 (2013).
10. Choudhary, T. V. & Phillips, C. B. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Appl. Catal. A Gen.* **397**, 1–12 (2011).
11. Kordouli, E. *et al.* HDO activity of carbon-supported Rh, Ni and Mo-Ni catalysts. *Mol. Catal.* **441**, 209–220 (2017).
12. Huber, G. W., Iborra, S. & Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* **106**, 4044–4098 (2006).
13. Lahijani, P. *et al.* Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation: A review of recent progress. *Energy*

- Convers. Manag.* **268**, 115956 (2022).
14. De, S., Saha, B. & Luque, R. Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels. *Bioresour. Technol.* **178**, 108–118 (2015).
  15. Echeandia, S., Arias, P. L., Barrio, V. L., Pawelec, B. & Fierro, J. L. G. Synergy effect in the HDO of phenol over Ni-W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors. *Appl. Catal. B Environ.* **101**, 1–12 (2010).
  16. Wang, Y., De, S. & Yan, N. Rational control of nano-scale metal-catalysts for biomass conversion. *Chem. Commun.* **52**, 6210–6224 (2016).
  17. Marsh, H. & Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*. (Elsevier, 2006). doi:10.1016/B978-008044463-5/50015-7.
  18. Biniak, S., Świątkowski, A. & Pakula, M. Chemistry and Physics of Carbon. in (ed. Radovic, L. R.) (Marcel Dekker, Inc., 2001).
  19. *LEI N° 9.478, DE 6 DE AGOSTO DE 1997*. (Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências., 1997).
  20. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Biocombustíveis de Aviação* <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biocombustiveis-de-aviacao> (2018).
  21. Ministério do Meio Ambiente. [www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br) (2023).
  22. Santillan-jimenez, E., Morgan, T., Lacny, J., Mohapatra, S. & Crocker, M. Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over carbon-supported nickel. *Fuel* **103**, 1010–1017 (2013).
  23. Larissa Noemí Silva. Síntese e Caracterização de Biocombustíveis Drop-in a partir dos Óleos da Macaúba. (IFMG, 2016).
  24. Oh, Y. K., Hwang, K. R., Kim, C., Kim, J. R. & Lee, J. S. Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review. *Bioresour. Technol.* **257**, 320–333 (2018).
  25. Prauchner, M. J., Brandão, R. D., Júnior, A. M. de F. & Oliveira, S. da C. Combustíveis Derivados do Petróleo: Obtenção, Propriedades e Usos. *Rev. Virtual Química* 1–18 (2023).
  26. Agência Nacional do Petróleo, G. natural e B. Estabelece a especificação do diesel verde. <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-842-de-14-de-maio-de-2021-320059616> (2021).
  27. OLIGAE. Biogasoline - Definition, Glossary, Details. <http://www.oilgae.com/ref/glos/biogasoline.html> (2023).

28. Petrobras. Petrobras comercializa primeiro lote de Diesel R5. Petrobras comercializa primeiro lote de Diesel R5 (2022).
29. Petrobras. Petrobras terá unidade dedicada à produção de BioQAV e diesel 100% renovável. <https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/petrobras-tera-unidade-dedicada-a-producao-de-bioqav-e-diesel-100-renovavel.htm> (2022).
30. Farah, M. A. *Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, característica de qualidade*. (2015). doi:12-0447.
31. J. Prauchner, M., D. Brandão, R., M. de Freitas Júnior, A. & da C. Oliveira, S. Combustíveis Hidrocarbônicos Alternativos, com Ênfase para os Combustíveis Sustentáveis para Aviação. *Rev. Virtual Química* 1–21 (2022) doi:10.21577/1984-6835.20220109.
32. Wang, W. C., Thapaliya, N., Campos, A., Stikeleather, L. F. & Roberts, W. L. Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and thermo-catalytic decarboxylation. *Fuel* **95**, 622–629 (2012).
33. Sun, S., Yang, R., Wang, X. & Yan, S. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates to liquid alkanes for transportation fuels. *Data Br.* **17**, 638–646 (2018).
34. Şenol, O. I., Ryymin, E. M., Viljava, T. R. & Krause, A. O. I. Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **268**, 1–8 (2007).
35. Chorkendorff, I. & Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005). doi:10.1002/3527602658.
36. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Cracking* <http://goldbook.iupac.org/html/C/C01387.html> (2023).
37. Martins, G. B. C., Mello, V. M. & Suarez, P. A. Z. Thermal Processes in Fats and Oils. *Rev. Virtual Química* **5**, 16–25 (2013).
38. Suarez, P. & Meneghetti, S. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry. *Quim. Nova* **30**, 667–676 (2007).
39. Uzun, B. B., Pütün, A. E. & Pütün, E. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. *Bioresour. Technol.* **97**, 569–576 (2006).
40. Hu, M. *et al.* Catalytic cracking of biomass tar over char supported nickel catalyst. *Energy* **145**, 228–237 (2018).
41. Garrido Pedrosa, A. M., Souza, M. J. B., Marinkovic, B. A., Melo, D. M. A. & Araujo,



- A. S. Structure and properties of bifunctional catalysts based on zirconia modified by tungsten oxide obtained by polymeric precursor method. *Appl. Catal. A Gen.* **342**, 56–62 (2008).
42. Li, H., Fang, Z., Smith, R. L. & Yang, S. Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials. *Prog. Energy Combust. Sci.* **55**, 98–194 (2016).
  43. Fernandes, S. *et al.* Pt/carbon materials as bi-functional catalysts for n-decane hydroisomerization. *Microporous Mesoporous Mater.* **163**, 21–28 (2012).
  44. Chen, Y. Z., Zhang, R., Jiao, L. & Jiang, H. L. Metal–organic framework-derived porous materials for catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **362**, 1–23 (2018).
  45. Guisnet, M. & Ribeiro, F. R. *Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise.* (Fundação Calouste Gulbenkian, 2004).
  46. Bansal, R. C. & Goyal, M. *Activated Carbon Adsorption.* (Taylor & Francis Group, LCC, 2005).
  47. SIARA, L. R. *et al.* Dimensionamento de um leito de partículas com aplicabilidade do processo de adsorção. *Rev. Científica Multidiscip. Núcleo do Conhecimento* **6**, 110–129 (2021).
  48. 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**, 98–105 (2017).
  49. 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**, 389–399 (2017).
  50. Madela, P. M. Carbetto de molibdênio suportado em carvões sulfonados como catalisador bifuncional para a hidrogenação do ácido levulínico a gama-valerolactona. (Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015).
  51. Malini, K., Selvakumar, D. & Kumar, N. S. Activated carbon from biomass: Preparation, factors improving basicity and surface properties for enhanced CO<sub>2</sub> capture capacity - A review. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **67**, 102318 (2023).
  52. Prauchner, M. J. & Rodríguez-Reinoso, F. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. *Microporous Mesoporous Mater.* **152**, 163–171 (2012).
  53. Fang, R. *et al.* Efficient MnO<sub>x</sub> supported on coconut shell activated carbon for catalytic oxidation of indoor formaldehyde at room temperature. *Chem. Eng. J.* **334**, 2050–2057 (2018).

54. Narayanan, D. P., Cheriakallinmel, S. K., Sankaran, S. & Narayanan, B. N. Functionalized carbon dot adorned coconut shell char derived green catalysts for the rapid synthesis of amidoalkyl naphthols. *J. Colloid Interface Sci.* **520**, 70–80 (2018).
55. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Production Indices of coconut, in shell* [https://www.fao.org/faostat/en/#search/Coconuts%2C desiccated](https://www.fao.org/faostat/en/#search/Coconuts%2C%20desiccated) (2023).
56. Marafon, C., Nunes, M. U. C., Câmara, A. F., Jonas, A. & Paulino dos Santos, A. Aproveitamento de cascas de coco para geração de energia térmica: potencialidades e desafios. (2019) doi:10.13140/RG.2.2.25462.75843.
57. Brainer, M. S. de C. P. *Coco: Produção e Mercado*. [https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1043/1/2021\\_CDS\\_206.pdf](https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1043/1/2021_CDS_206.pdf) (2021).
58. Gouveia, E. R., Nascimento, R. T. D., Souto-Maior, A. M. & De Rocha, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. *Quim. Nova* **32**, 1500–1503 (2009).
59. 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** 1523–1537 (2012).
60. Bandosz, T. J. & Ania, C. O. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *Act. Carbon Surfaces Environ. Remediat.* 159–229 (2006).
61. Li, L., Quinlivan, P. A. & Knappe, D. R. U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of MTBE from natural water. *ACS Div. Environ. Chem. Prepr.* **41**, 448–453 (2001).
62. Menéndez, J. A., Radovic, L. R., Xia, B. & Phillips, J. Low-temperature generation of basic carbon surfaces by hydrogen spillover. *J. Phys. Chem.* **100**, 17243–17248 (1996).
63. Menéndez, J. A., Phillips, J., Xia, B. & Radovic, L. R. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties. *Langmuir* **12**, 4404–4410 (1996).
64. Montes-Morán, M. A., Suárez, D., Menéndez, J. A. & Fuente, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon N. Y.* **42**, 1219–1225 (2004).
65. 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**, 1425–1430 (2013).
66. 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**, 352–359 (2014).
67. 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**, 1768–1775 (2010).
  68. B. Steenberg. Adsorption and Exchange of Ions on Activated Charcoal. (1944).
  69. Bandosz, T. J. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. **37**, 483–491 (1999).
  70. Polovina, M., Babic, B., B., K. & Dekansky, A. Characterization of oxidized carbon cloth. *Carbon N. Y.* **35**, 1047–1052 (1997).
  71. Guimarães, I. S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm. (UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2006).
  72. Boehm, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon N. Y.* **40**, 145–149 (2002).
  73. Tamon, H. & Okazaki, M. Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics. *Carbon N. Y.* **34**, 741–746 (1996).
  74. 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**, 1609–1617 (1994).
  75. Fernandes, F. L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl<sub>2</sub> e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. (Universidade Federal da Paraíba, 2008).
  76. Strelko, V. & Malik, D. J. Characterization and Metal Sorptive Properties of Oxidized Active Carbon. **220**, 213–220 (2002).
  77. Shim, J., Park, S. & Ryu, S. Effect of modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. **39**, 1635–1642 (2001).
  78. Nevskaja, D. M., Santianes, A. & Munoz, V. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. **37**, 1065–1074 (1999).
  79. Ania, C. O., Parra, J. B. & Pis, J. J. Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds. **79**, 265–271 (2002).
  80. Julien, F. & Baudu, M. Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon. **32**, 3414–3424 (1998).
  81. Abdulrasheed, A. A. *et al.* Surface modification of activated carbon for adsorption of

- SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>: A review of existing and emerging technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **94**, 1067–1085 (2018).
82. Domínguez-Barroso, M. V., Herrera, C., Larrubia, M. A. & Alemany, L. J. Diesel oil-like hydrocarbon production from vegetable oil in a single process over Pt-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/C combined catalysts. *Fuel Process. Technol.* **148**, 110–116 (2016).
  83. Yilmaz, N. & Atmanli, A. Sustainable alternative fuels in aviation. *Energy* **140**, 1378–1386 (2017).
  84. Gutiérrez-Antonio, C., Gómez-Castro, F. I., de Lira-Flores, J. A. & Hernández, S. A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **79**, 709–729 (2017).
  85. Sousa, F. P., Silva, L. N., de Rezende, D. B., de Oliveira, L. C. A. & Pasa, V. M. D. Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet-fuel. *Fuel* **223**, 149–156 (2018).
  86. Teixeira, R. M. ., Viscardi, S. L. C. & Zanatta, V. B. Biodiesel provoca sinal de alerta. Impacto do uso de biodiesel nas propriedades dos lubrificantes. *Lubes em Foco* **23**, 10–14 (2016).
  87. Pimenta, V. Biodiesel: limitações devido à degradabilidade oxidativa. *Eng. Automotiva e Aeroesp.* **55**, 50–52 (2013).
  88. Grupo de Trabalho para Testes com Biodiesel. *Relatório de consolidação dos testes e ensaios para validação da utilização de Biodiesel B15 em motores e veículos*. <http://antigo.mme.gov.br/documents/20182/6a5a7ec6-c930-9d41-c737-04d52814546c> (2019).
  89. Ribas, W. F., Bilotta, P., Janissek, P. R., Filho, M. A. D. S. C. & Neto, R. A. P. Influência do combustível (diesel e biodiesel) e das características da frota de veículos do transporte coletivo de Curitiba, Paraná, nas emissões de NO<sub>x</sub>. *Eng. Sanit. e Ambient.* **21**, 437–445 (2016).
  90. Galadima, A. & Muraza, O. Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **29**, 12–23 (2015).
  91. Krár, M., Kovács, S., Kalló, D. & Hancsók, J. Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Bioresour. Technol.* **101**, 9287–9293 (2010).
  92. Sousa, L. A., Zotin, J. L. & Teixeira Da Silva, V. Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide. *Appl. Catal. A Gen.* **449**, 105–111 (2012).

93. Brandão, R. D., de 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 Convers. Biorefinery* **11**, 837–847 (2021).
94. Eller, Z., Varga, Z. & Hancsók, J. Advanced production process of jet fuel components from technical grade coconut oil with special hydrocracking. *Fuel* **182**, 713–720 (2016).
95. Eller, Z., Varga, Z. & Hancsok, J. Renewable jet fuel from kerosene/coconut oil mixtures with catalytic hydrogenation. *Energy and Fuels* **33**, 6444–6453 (2019).
96. Silva, W. L. L., Oliveira, S. P. & Viana, R. R. Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás-Go. *Sci. Plena* **8**, 1–8 (2012).
97. International Coconut Community. *Coconut Statistical Yearbook 2017*. (International Coconut Community, 2019).
98. IndexMundi (2023) Coconut Oil Monthly Price. <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=coconut-oil> (2023).
99. Luna, F. J. & Schuchardt, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Quim. Nova* **24**, 885–892 (2001).
100. Luz, A. B. Da. *Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais*. Cetem (1995). doi:10.5433/1679-0375.2012v33n1p3.
101. Wang, X., Zhang, W., Guo, S., Zhao, L. & Xiang, H. Optimization of the synthesis of SAPO-11 for the methylation of naphthalene with methanol by varying templates and template content. *J. Braz. Chem. Soc.* **24**, 1180–1187 (2013).
102. Cabral, R. P. B. *et al.* Síntese Dos Suportes Zeólita Beta E Sapo-5 Destinados a Reação De Hcc. 1–6.
103. 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 Process. Technol.* **144**, 239–247 (2016).
104. Hita, I. *et al.* Phosphorus-containing activated carbon as acid support in a bifunctional Pt-Pd catalyst for tire oil hydrocracking. *Catal. Commun.* **78**, 48–51 (2016).
105. Khan, S. *et al.* A review on deoxygenation of triglycerides for jet fuel range hydrocarbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **140**, 1–24 (2019).
106. Farooqui, S. A. *et al.* Noble metal encapsulated sulfide catalyst for the production of aviation biofuel from the hydroprocessing of non-edible oils. *Mater. Sci. Energy Technol.* **4**, 413–422 (2021).
107. Žula, M., Grilc, M. & Likozar, B. Hydrocracking, hydrogenation and hydrodeoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport

- phenomena. *Chem. Eng. J.* **444**, (2022).
108. Ternero-Hidalgo, J. J. *et al.* Functionalization of activated carbons by HNO<sub>3</sub> treatment: Influence of phosphorus surface groups. *Carbon N. Y.* **101**, 409–419 (2016).
  109. Xu, L. *et al.* Catalytic CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub> over activated carbon based catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **469**, 387–397 (2014).
  110. Schmal, M. *Catálise Heterogênea*. (Synergia Editora, 2011).
  111. Kalijadis, A. M., Vukčević, M. M., Jovanović, Z. M., Laušević, Z. V. & Laušević, M. D. Characterisation of surface oxygen groups on different carbon materials by the Boehm method and temperature-programmed desorption. *J. Serbian Chem. Soc.* **76**, 757–768 (2011).
  112. Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C. & Andreas, H. A. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub>expulsion and endpoint determination. *Carbon N. Y.* **48**, 1252–1261 (2010).
  113. Oickle, A. M., Goertzen, S. L., Hopper, K. R., Abdalla, Y. O. & Andreas, H. A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon N. Y.* **48**, 3313–3322 (2010).
  114. 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. *C* **4**, 22 (2018).
  115. 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**, 115–122 (2009).
  116. Figueiredo, J. ., Pereira, M. F. ., Freitas, M. M. . & Órfão, J. J. . Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon N. Y.* **37**, 1379–1389 (1999).
  117. Shen, W., Li, Z. & Liu, Y. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents Chem. Eng.* **1**, 27–40 (2010).
  118. 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. in *Carbon* vol. 34 1007–1013 (1996).
  119. Contescu, A., Contescu, C., Putyera, K. & Schwarz, J. A. Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. *Carbon N. Y.* **35**, 83–94 (1997).
  120. Cambuim, K. B. Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com

- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e Fisicamente com Vapor d'água: Produção, Caracterização e Aplicações. *Tese Doutorado* 137 (2009).
121. Oliveira, S. C. Estudo da funcionalização da superfície de carbonos ativados com grupos básicos nitrogenados visando à separação de CO<sub>2</sub> a partir de misturas gasosas. (Universidade de Brasília, 2017).
  122. Silva, J. A. C., Cunha, A. F., Schumann, K. & Rodrigues, A. E. Binary adsorption of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in binderless beads of 13X zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* **187**, 100–107 (2014).
  123. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. & Sing, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications.* (Academic Press, 2013).
  124. Molina-Sabio, M. & Rodríguez-Reinoso, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **241**, 15–25 (2004).
  125. 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**, 143–151 (2010).
  126. Li, N. & Ma, X. 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. **9**, (2011).
  127. Razdyakonova, G. I., Kokhanovskaya, O. A. & Likholobov, V. A. Influence of environmental conditions on carbon black oxidation by reactive oxygen intermediates. *Procedia Eng.* **113**, 43–50 (2015).
  128. Myller de Sousa Tonhá & Garnier, J. Dinâmica dos metais em ambiente costeiro contaminado por atividade metalúrgica (Baía de Sepetiba - RJ). (Universidade de Brasília, 2021).
  129. Ribeiro, E. S., Francisco, M. S. P., Gushikem, Y. & Gonçalves, J. E. Princípios básicos de XAS e XPS. *Rev. Chemkeys* 1–23 (2018) doi:10.20396/chemkeys.v0i2.9610.
  130. Collins, C. H., Braga, G. L. & Bonato, P. L. *Fundamentos de Cromatografia.* (Editora Unicamp, 2006).
  131. Esther, F. & Tibor, C. *Molecular Basis of Chromatographic Separation.* (CRC Press, 1997).
  132. Lubeck, A. J. & Sutton, D. L. *J. Hi. Res. Chromatogr. Chromatogr. Comm.* (1983). doi:10.1002/jhrc.1240060612.

133. 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**, 1051–1069 (2015).
134. Singh, Y. D., Mahanta, P. & Bora, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. *Renew. Energy* **103**, 490–500 (2017).
135. Brum, S. S. *et al.* Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Quim. Nova* **31**, 1048–1052 (2008).
136. Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. & Vassileva, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* **89**, 913–933 (2010).
137. Janus, P. *et al.* Chemically activated poly(furfuryl alcohol)-derived CMK-3 carbon catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Catal. Today* **235**, 201–209 (2014).
138. 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).
139. Aburub, A. & Wurster, D. E. Phenobarbital interactions with derivatized activated carbon surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **296**, 79–85 (2006).
140. 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**, 78–83 (2010).
141. N. Rambabu, Sandeep Badoga, Soni, K. K., A. K. Dalai & J. Adjaye. Hydrotreating of light gas oil using a NiMo catalyst supported on activated carbon produced from fluid petroleum coke. *Front. Chem. Sci. Eng.* **8**, 161–170 (2014).
142. Şen, F. & Gökağaç, G. Different sized platinum nanoparticles supported on carbon: An XPS study on these methanol oxidation catalysts. *J. Phys. Chem. C* **111**, 5715–5720 (2007).
143. Onoe, T., Iwamoto, S. & Inoue, M. Synthesis and activity of the Pt catalyst supported on CNT. *Catal. Commun.* **8**, 701–706 (2007).
144. Singh, A. & Miyabayashi, K. Novel continuous flow synthesis of Pt NPs with narrow size distribution for Pt@carbon catalysts. *RSC Adv.* **10**, 362–366 (2019).
145. Wang, G., Parrondo, J., He, C., Li, Y. & Ramani, V. Pt/C/Ni(OH)<sub>2</sub> Bi-Functional Electrocatalyst for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction Activity under Alkaline




- Conditions . *J. Electrochem. Soc.* **164**, F1307–F1315 (2017).
146. Soni, K. *et al.* 3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **90**, 55–63 (2009).
  147. Freitas Júnior, A. M. & Prauchner, M. J. Reações de hidroxidação aplicadas à produção de biocombustíveis parafínicos de cadeia longa a partir de óleos e gorduras. (Universidade de Brasília, 2015).
  148. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, D. J. K. *Spectrometric identification of organic compounds. Journal of Molecular Structure* (Wiley, 2005). doi:10.1016/0022-2860(76)87024-X.
  149. Takht Ravanchi, M., Mehrazma, S. & Sahebdehfar, S. An experimental investigation on effective parameters of batch impregnation systems: a case study on Pt–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl. Petrochemical Res.* **8**, 21–27 (2018).
  150. Sepúlveda-Escribano, A., Coloma, F. & Rodríguez-Reinoso, F. Platinum catalysts supported on carbon blacks with different surface chemical properties. *Appl. Catal. A Gen.* **173**, 247–257 (1998).
  151. Coloma, F., Sepúlveda-Escribano, A., Fierro, J. L. G. & Rodríguez-Reinoso, F. Gas phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/activated carbon catalysts. Influence of the oxygen surface groups on the support. *Appl. Catal. A Gen.* **150**, 165–183 (1997).
  152. Özdemir, J. H., Erol, M., Öztürk, K. & Özdemir, O. K. Investigation of the effects of supporting material modification on the nucleation behavior of Pt catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* 1–11 (2023) doi:10.1016/j.ijhydene.2023.01.143.
  153. Hyung, J., Yeong, J., Joo, T., Young, J. & Hoon, S. Effect of surface oxygen functionalization of carbon support on the activity and durability of Pt / C catalysts for the oxygen reduction reaction. *Carbon N. Y.* **101**, 449–457 (2016).
  154. Dam, H. E. Van & Bekkum, H. Van. Preparation of Platinum on Activated Carbon. *J. Catal.* **349**, 335–349 (1991).
  155. *Physical and Chemical Characteristics of Oils , Fats , and Waxes.* (2013).
  156. Portal Meio Ambiente. Redução do teor de enxofre nos combustíveis é tema de debate público. [http://www.meioambiente.mg.gov.br/noticias/837-reducao-do-teor-de-enxofre-nos-combustiveis-e-tema-de-debate-publico#:~:text=No entanto%2C a situação é,que pode causar chuvas ácidas.](http://www.meioambiente.mg.gov.br/noticias/837-reducao-do-teor-de-enxofre-nos-combustiveis-e-tema-de-debate-publico#:~:text=No%20entanto%20a%20situa%C3%A7%C3%A3o%20%C3%A9,%20que%20pode%20causar%20chuvas%20%C3%A1cidas.) (2023).

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique 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  
 RUANA DOMINGOS BRANDAO  
Data: 12/05/2023 17:24:01-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do/a discente: \_\_\_\_\_

Programa: **PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

Nome completo: **RUANA DOMINGOS BRANDÃO**

Título do Trabalho: **SÍNTESE DE CATALISADORES DE Pt/C**

**VISANDO A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

**HIDROCARBÔNICOS PELA ROTA HEFA: INFLUÊNCIA DO**

**PROCEDIMENTO DE IMPREGNAÇÃO E COMPOSIÇÃO DA**

**SUPERFÍCIE DO SUPORTE DE CARBONO**

Nível: ( ) Mestrado (X) Doutorado

Orientador/a: **MARCOS JULIANO PRAUCHNER**