



CARLA RHAIRA TEÓFILO

**CATALISADORES DE Pt E Ni SUPORTADOS EM HY E SiO₂-
Al₂O₃ PURAS E MODIFICADAS COM Nb₂O₅ SULFATADO
PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS *DROP-IN***

**LAVRAS-MG
2024**

CARLA RHAIRA TEÓFILO

**CATALISADORES DE Pt E Ni SUPORTADOS EM HY E SiO₂-Al₂O₃ PURAS E
MODIFICADAS COM Nb₂O₅ SULFATADO PARA OBTENÇÃO DE
COMBUSTÍVEIS *DROP-IN***

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Prof(a). Dr(a) Zuy Maria Magriotis
Orientadora

Prof(a). Dr(a) Cristiane Alves Pereira
Coorientadora

**LAVRAS-MG
2024**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Teófilo, Carla Rhaira.

Catalisadores de Pt e Ni suportados em HY e SiO₂-
Al₂O₃ modificadas com Nb₂O₅ sulfatado para obtenção
de combustíveis *drop-in* / Carla Rhaira Teófilo. - 2023.

155 p. : il.

Orientador(a): Zuy Maria Magriotis.

Coorientador(a): Cristiane Alves Pereira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Catálise. 2. Hidroprocessamento. 3. Biocombustíveis. I.
Magriotis, Zuy Maria. II. Pereira, Cristiane Alves. III. Título.

CARLA RHAIRA TEÓFILO

CATALISADORES DE Pt E Ni SUPORTADOS EM HY E SiO₂-Al₂O₃ PURAS E MODIFICADAS COM Nb₂O₅ SULFATADO PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS *DROP-IN*

Pt AND Ni CATALYSTS SUPPORTED ON HY AND SiO₂-Al₂O₃ PURE AND MODIFIED WITH SULFATED Nb₂O₅ FOR OBTAINING DROP-IN FUELS

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 29 de agosto de 2023.

Dra. Cristiane Alves Pereira UFLA

Dr. Alexandre Amormino dos Santos Gonçalves SAINT-GOBAIN NORPRO

Dra. Edilene Deise da Silva Ferracine UFSCAR

Dra. Karina Arruda Almeida UNIFEI

Dr. Vinícius Ottonio Oliveira Gonçalves UFRJ

Prof(a). Dr(a) Zuy Maria Magriotis
Orientadora

Prof(a). Dr(a) Cristiane Alves Pereira
Coorientadora

**LAVRAS-MG
2024**

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me guiado até aqui e amparado nos momentos que mais precisei.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos, o CNPq e a FAPEMIG pelo apoio financeiro.

À UFLA e ao programa de pós-graduação em Agroquímica.

À minha orientadora professora Zuy pela longa caminhada. Agradeço pelos ensinamentos, dedicação, paciência, amizade e pela confiança.

À minha segunda orientadora professora Cristiane pelo apoio, paciência, dedicação, ensinamentos, conselhos e amizade.

Ao Vinícius pelo auxílio nas análises de FTIR.

Ao professor Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez da Universidade Federal de São Carlos pela parceria na realização deste trabalho, por todas contribuições e ensinamentos. Ao Carlos, Jonas e Monize pelo apoio nos testes catalíticos e caracterizações dos materiais. Agradeço também a todos que conheci no CPqMAE pela amizade, apoio e momentos de descontração.

Agradeço à minha família por todo amor, apoio incondicional e compreensão. Agradeço, em especial, minha mãe Luiza por sempre estar ao meu lado.

Agradeço ao meu noivo Gabriel por todo amor, apoio, amizade e carinho.

Agradeço aos colegas do LCAB pelo apoio, trabalho em equipe, pelos momentos de café tarde e amizade.

Agradeço também à Ana Paula, Débora, Graciane, Lucélia e Thaís presentes que a UFLA me proporcionou. À Haiany, minha amiga de longa data, que sempre esteve ao meu lado.

Ao LABMAI pelas análises de espectroscopia de infravermelho e cromatografia.

Ao LNNANo do CNPEM pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Muito obrigada!

RESUMO

O aumento da demanda por combustíveis e as preocupações relacionadas à intensificação dos gases causadores do efeito estufa têm levado a busca por fontes alternativas de combustíveis. Os combustíveis *drop-in* são uma classe de biocombustíveis que vêm recebendo atenção. Eles são constituídos de biohidrocarbonetos líquidos funcionalmente equivalentes aos combustíveis de origem fóssil. Uma das rotas para obtenção de combustíveis *drop-in* é o hidrocessamento de ácidos graxos e ésteres provenientes de triglicerídeos. As reações de obtenção dos combustíveis *drop-in* envolvem a desoxigenação (hidrodesoxigenação, descarbonilação e descarboxilação), craqueamento e isomerização. Catalisadores bifuncionais contendo sítios metálicos e sítios ácidos de Lewis e Brønsted possuem potencial para serem aplicados para sua obtenção. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de catalisadores de Ni, 5% (m/m), e Pt, 0,5 % (m/m) suportados em HY e sílica-alumina (SiAl) amorfa puras e modificadas com Nb₂O₅, 10% (m/m), sulfatado (SNb-HY e SNb-SiAl) no hidrocessamento do ácido oleico. A sulfatação foi realizada para aumentar a acidez dos catalisadores empregando (NH₄)₂SO₄ como agente de sulfatação *ecofriendly* que é uma alternativa ao H₂SO₄ que, além de ser altamente corrosivo, provoca a desaluminização da HY. O grupo sulfato foi identificado empregando as técnicas de espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica (TG) e redução com H₂ à temperatura programada (RTP-H₂) evidenciando a eficiência da metodologia de síntese. As análises de difratometria de raios X (DRX) indicaram que o procedimento de sulfatação preservou as estruturas da HY e da SiAl. A partir das análises de RTP-H₂ verificou-se que o NiO reduziu em menor temperatura para os catalisadores sulfatados. Por meio das análises de espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta-visível (ERD-UV-vis) foi possível verificar bandas de absorção do NiAl₂O₄ para os catalisadores de Ni suportado na SiAl, o que não foi observado nos catalisadores sulfatados. Os catalisadores sulfatados apresentaram aumento da acidez, o que foi verificado pelas análises de dessorção de NH₃ à temperatura programada (DTP-NH₃) e adsorção e dessorção de piridina seguida de análise de espectroscopia na região do infravermelho (Py-FTIR). Além disso, os catalisadores sulfatados apresentaram aumento na proporção de sítios ácidos de Brønsted. Os testes catalíticos revelaram que o sistema reacional entrou em estado estacionário com 360 min de reação, mantendo-se estável após esse período. A HY, SiAl, SNb-HY e SNb-SiAl apresentaram elevada conversão do ácido oleico. Entretanto, o principal produto obtido foi o ácido eláidico o que evidencia o baixo desempenho na desoxigenação na ausência de sítios metálicos. Os catalisadores bimetálicos foram avaliados na desoxigenação do ácido oleico e os principais produtos observados foram heptadecenos, heptadecano, ácido eláidico e ácido esteárico. Os catalisadores sulfatados apresentaram aumento na formação de hidrocarbonetos se comparado aos não sulfatados. Os hidrocarbonetos obtidos correspondem à faixa do diesel. Sendo assim, os catalisadores de Ni e Pt suportados em HY e SiAl modificados com Nb₂O₅ sulfatado apresentam potencial aplicação para obtenção de combustíveis *drop-in*.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrocessamento; Ácido oleico; Biocombustíveis; Óxido de nióbia sulfatada; Sítios ácidos.

ABSTRACT

The increase in demand for fuels and concerns related to the intensification of greenhouse gases have led to the search for alternative fuel sources. Drop-in fuels are a class of biofuels that have been receiving attention. They consist of liquid biohydrocarbons functionally equivalent to fossil fuels. One of the routes for obtaining drop-in fuels is the hydroprocessing of fatty acids and esters derived from triglycerides. The reactions involved in obtaining drop-in fuels include deoxygenation (hydrodeoxygenation, decarbonylation, and decarboxylation), cracking, and isomerization. Bifunctional catalysts containing metallic sites and Lewis and Brønsted acid sites can be applied for their production. In this sense, the objective of this work was to evaluate the performance of Ni catalysts, 5% (w/w), and Pt, 0.5% (w/w), supported on pure HY and silica-alumina (SiAl) and modified with Nb₂O₅, 10% (w/w), sulfated (SNb-HY and SNb-SiAl) in the hydroprocessing of oleic acid. Sulfation was employed to increase the acidity of the catalysts and was carried out using (NH₄)₂SO₄ as an eco-friendly sulfation agent, which is an alternative to H₂SO₄, which, besides being highly corrosive, causes dealumination of HY. The sulfate group was identified using infrared spectroscopy techniques, thermogravimetric analysis, and temperature programmed reduction with H₂ (TPR-H₂), demonstrating the efficiency of the synthesis methodology. XRD analyses indicated that the sulfation procedure preserved the structures of HY and SiAl. From the RTP-H₂ analyses, it was found that NiO was reduced at a lower temperature for the sulfated catalysts. Through ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy analyses (UV-vis-DRS), absorption bands of NiAl₂O₄ were observed for Ni-supported catalysts in SiAl, which were not observed in sulfated catalysts. The sulfated catalysts showed an increase in acidity, which was verified by analyses of temperature programmed desorption of NH₃ (TPD-NH₃) and adsorption and desorption of pyridine followed by infrared spectroscopy analysis (Py-FTIR). Furthermore, the sulfated catalysts showed an increase in the proportion of Brønsted acid sites. Catalytic tests revealed that the reaction system reached a steady state after 360 minutes of reaction, remaining stable thereafter. HY, SiAl, SNb-HY, and SNb-SiAl showed high conversion of oleic acid. However, the main product obtained was elaidic acid, indicating low performance in deoxygenation in the absence of metallic sites. The bimetallic catalysts were evaluated in the deoxygenation of oleic acid, and the main products observed were heptadecenes, heptadecane, elaidic acid, and stearic acid. Sulfated catalysts showed an increase in hydrocarbon formation compared to non-sulfated ones. The hydrocarbons obtained correspond to the diesel range. Thus, Ni and Pt catalysts supported on HY and SiAl modified with sulfated Nb₂O₅ show potential application for obtaining drop-in fuels.

KEYWORDS: Hydroprocessing; Oleic acid; Biofuel; Sulfated niobia oxide; Acid sites.

INDICADORES DE IMPACTO

Este trabalho apresenta impactos sociais, tecnológicos, econômicos e culturais. Os impactos sociais estão associados à formação de recursos humanos qualificados, fortalecendo a capacitação em pesquisa e inovação. Os impactos tecnológicos incluem o desenvolvimento de novos catalisadores para produção de combustíveis *drop-in*, com potencial para substituir os combustíveis fósseis. A utilização de biocombustíveis contribui para diversificação da matriz energética, diminui a dependência dos recursos não renováveis, favorecendo a competitividade no mercado de biocombustíveis impactando na economia. Os impactos culturais estão associados com a intensificação da conscientização sobre o uso de biocombustíveis e sustentabilidade. O trabalho apresenta potencial caráter extensionista podendo envolver parcerias com indústrias do setor energético e instituições de pesquisa, contribuindo para a transferência de tecnologia com benefícios diretos para a sociedade. Os grupos populacionais impactados incluem a comunidade, de modo geral, que se beneficiará com a redução dos gases intensificadores do efeito estufa e com a geração de empregos. Os impactos deste trabalho podem ser classificados nas áreas temáticas de Meio Ambiente e Tecnologia e Produção da Política Nacional de Extensão. Além disso, este trabalho está alinhado com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU): ODS 7 (energia acessível e limpa), ODS 9 (indústria, inovação e infraestrutura), ODS 13 (ação contra a mudança global do clima) e ODS 12 (consumo e produção responsáveis).

IMPACT INDICATORS

This work presents social, technological, economic and cultural impacts. The social impacts are associated with the training of qualified human resources, strengthening research and innovation capabilities. The technological impacts include the development of new catalysts for the production of drop-in fuels, with the potential to replace fossil fuels. The use of biofuels contributes to the diversification of the energy matrix, reduces dependence on non-renewable resources, favoring competitiveness in the biofuels market, impacting the economy. The cultural impacts are associated with the intensification of awareness about the use of biofuels and sustainability. The work has a potential extensionist nature and may involve partnerships with industries in the energy sector and research institutions, contributing to the transfer of technology with direct benefits to society. The population groups impacted include the community, in general, which will benefit from the reduction of greenhouse gases and the generation of jobs. The impacts of this work can be classified in the thematic areas of Environment and Technology and Production of the National Extension Policy. Furthermore, this work is aligned with the United Nations (UN) Sustainable Development Goals (SDGs): SDG 7 (affordable and clean energy), SDG 9 (industry, innovation and infrastructure), SDG 13 (climate action) and SDG 12 (responsible consumption and production).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fornecimento total de energia por combustível.	23
Figura 2 – Consumo total de energia por fonte.	23
Figura 3 – Matriz energética brasileira.	24
Figura 4 – Rotas para obtenção de combustíveis drop-in por hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos.	29
Figura 5 – Rotas envolvidas no hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos empregando catalisadores com sítios ácidos.	30
Figura 6 – Mecanismo de reação de hidredesoxigenação de ácidos carboxílicos em catalisadores de Ru suportados.	32
Figura 7 – Mecanismo de descarboxilação do ácido fenilacético em Pd/C.	33
Figura 8 – Rotas de desoxigenação do ácido oleico (a) e isomerização de hidrocarbonetos (b) empregando Ni/SAPO-11 como catalisador.	35
Figura 9 – Rotas para reações de craqueamento e aromatização do 8-heptadeceno empregando Ni-ZSM-5.	36
Figura 10 – Anéis de tetraedros constituintes das zeólitas.	37
Figura 11 – Unidade cancrinita (a) e sodalita (b) encontradas em zeólitas.	38
Figura 12 – Cadeias encontradas em zeólitas do tipo zig-zag duplo (a), Sawtooth duplo (b), Crankshaft duplo (c), Narsarsukite (d) e duplo Narsarsukite (e).	38
Figura 13 – Cavidades das zeólitas A (a) e FAU (b).	39
Figura 14 – Sítios ácidos de Brønsted e Lewis presentes na zeólita.	40
Figura 15 – Unidades constituintes CBU's (a), célula unitária (b) e estrutura tridimensional das FAU's (c).	42
Figura 16 – Modelo empírico para localização de íons Al^{3+} no interstício de uma estrutura amorfa do tipo quartzo: (a) interstício vazio de uma sílica-alumina e (b) interstício ocupado em uma sílica-alumina.	44
Figura 17 – Modelos propostos para sítios ácidos de Brønsted em sílicas-aluminas por (a) um centro de Al próximo a SiOH e (b) dois centros de Al próximo a SiOH.	45
Figura 18 – Representação esquemática dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em óxidos metálicos tetravalentes sulfatados.	46
Figura 19 – Programação de temperatura empregada no tratamento térmico.	54
Figura 20 – Esquema síntese SNb-HY e SNb-SiAl.	55

Figura 21 – Difratoograma de raios X para catalisadores suportados em HY (o * indica os picos correspondentes à Pt).	66
Figura 22 – Difratoograma de raios X para catalisadores suportados em SNb-HY (o * indica os picos correspondentes à Pt).	67
Figura 23 – Difratoograma de raios X para catalisadores suportados em SiAl (o * indica os picos correspondentes à Pt).	68
Figura 24 – Difratoograma de raios X para catalisadores suportados em SNb-SiAl (o * indica os picos correspondentes à Pt).	70
Figura 25 – Espectros de FTIR de 4000 a 2500 cm^{-1} catalisadores suportados em HY (a) e SNb-HY (b).	71
Figura 26 – Espectros de FTIR de 2000 a 400 cm^{-1} para catalisadores suportados em HY (a) e SNb-HY (b).	71
Figura 27 – Espectros obtidos para HY e SNb-HY	72
Figura 28 – Espectros de FTIR de 4000 a 2500 cm^{-1} para catalisadores suportados em SiAl (a) e SNb-SiAl (b).	73
Figura 29 – Espectros de FTIR de 2000 a 400 cm^{-1} para catalisadores suportados em SiAl (a) e SNb-SiAl (b).	73
Figura 30 – Espectros obtidos para SiAl e SNb-SiAl.	74
Figura 31 – Perfis TG e DTG (a) e DTA (b) para HY.	75
Figura 32 – Perfis TG e DTG (a) e DTA (b) para SNb-HY.	75
Figura 33 – Perfis TG e DTG (a) e DTA (b) para SiAl.	76
Figura 34 – Perfis TG e DTG (a) e DTA (b) para SNb-SiAl.	77
Figura 35 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para catalisadores suportados em HY.	78
Figura 36 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para catalisadores suportados em SNb-HY.	78
Figura 37 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para catalisadores suportados em SiAl.	80
Figura 38 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para catalisadores suportados em SNb-SiAl.	80
Figura 39 – Distribuição de diâmetro de poros para catalisadores suportados em SiAl.	82
Figura 40 – Distribuição de diâmetro de poros para catalisadores suportados em SNb-SiAl.	82
Figura 41 – Imagem de MET, NiPt/HY (a) e espectro de EDS, região A1 (b).	83
Figura 42 – Imagem de MET, NiPt/SNb-HY (a) e espectros de EDS, regiões A1 e A2 (b).	84

Figura 43 – Imagem de MET, NiPt/SNb-HY (a) e espectros de EDS, regiões C1, C2 e C3 (b).	85
Figura 44 – Imagens de MET obtidas para o NiPt/SNb-HY.....	86
Figura 45 – Imagens de MET obtidas para o NiPt/SiAl.....	87
Figura 46 – Imagem de MET, NiPt/SNb-SiAl (a) e espectros de EDS, regiões A1 e A2 (b)..	88
Figura 47 – Imagem de MEV em modo transmissão NiPt/SNb-HY (Região 1).	89
Figura 48 – Mapeamento por MEV em modo transmissão do NiPt/SNb-HY (região 1).	89
Figura 49 – Imagem de MEV em modo transmissão NiPt/SNb-HY (Região 2).	90
Figura 50 – Mapeamento por MEV em modo transmissão do NiPt/SNb-HY (região 2).	90
Figura 51 – Imagem de MEV em modo transmissão NiPt/SNb-SiAl (região 1).	91
Figura 52 – Mapeamento por MEV em modo transmissão do NiPt/SNb-SiAl (região 1).	91
Figura 53 – Imagem de MEV em modo transmissão NiPt/SNb-SiAl (região 2).	92
Figura 54 – Mapeamento por MEV em modo transmissão do NiPt/SNb-SiAl (região 2).	92
Figura 55 – Perfis de RTP-H ₂ para catalisadores suportados em HY e SNb-HY.	93
Figura 56 – Perfis de RTP-H ₂ para suportados em SiAl e SNb-HY.	96
Figura 57 – Espectros de DRS-UV-Vis para catalisadores suportados em HY.	98
Figura 58 – Espectros de DRS-UV-Vis para catalisadores suportados em SNb-HY.....	99
Figura 59 – Espectros de DRS-UV-Vis para catalisadores suportados em SiAl.....	100
Figura 60 – Espectros de DRS-UV-Vis para catalisadores suportados em SNb-SiAl.	101
Figura 61 – Perfis de DTP-NH ₃ para catalisadores suportados em HY.	102
Figura 62 – Perfis de DTP-NH ₃ para catalisadores suportados em SNb-HY.....	103
Figura 63 – Distribuição dos sítios ácidos para NiPt/HY (a) e NiPt/SNb-HY reduzidos a 350 °C (b).....	105
Figura 64 – Perfis de DTP-NH ₃ obtidos para catalisadores suportados em SiAl.....	106
Figura 65 – Perfis de DTP-NH ₃ para catalisadores suportados em SNb-SiAl.	108
Figura 66 – Distribuição dos sítios ácidos para NiPt/SiAl (a) e NiPt/SNb-SiAl (b) reduzidos a 350 °C.....	109
Figura 67 – Espectros Py-FTIR adsorvida para HY, NiPt/HY, SNb-HY e NiPt/SNb-HY....	110
Figura 68 – Espectros Py-FTIR para SiAl, NiPt/SiAl, SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl.	111
Figura 69 – Rotas para obtenção dos produtos identificados no hidrocessamento do ácido oleico.	114
Figura 70 – Conversão e distribuição dos produtos identificados no hidrocessamento do ácido oleico para NiPt/HY (a), NiPt/SNb-HY (b), NiPt/SiAl (c) e NiPt/SNb-SiAl (d).	117

Figura 71 – Hidrocarbonetos identificados no hidrocessamento do ácido oleico para NiPt/HY (a), NiPt/SNb-HY (b), NiPt/SiAl (c) e NiPt/SNb-SiAl (d).....	118
Figura 72 – Concentração de heptadecano (a) e heptadecenos (b) em função da concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis ([B]+[L])......	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações dos combustíveis fósseis (gasolina, querosene e diesel).....	27
Tabela 2 – Catalisadores sintetizados para reação de hidroprocessamento do ácido oleico com teor mássico teórico de Ni, Pt e Nb ₂ O ₅	57
Tabela 3 – Cristalinidade relativa para os catalisadores suportados em HY e SNb-HY.....	67
Tabela 4 – Propriedades texturais para catalisadores suportados em HY e SNb-HY.	79
Tabela 5 – Propriedades texturais da SiAl e catalisadores de Ni e Pt suportados na SiAl.....	81
Tabela 6 – Consumo de H ₂ e teor de redução para catalisadores suportados em HY e SNb-HY.	93
Tabela 7 – Consumo de H ₂ e teor de redução para catalisadores suportados em SiAl e SNb-SiAl.....	96
Tabela 8 – NH ₃ dessorvida para catalisadores suportados em HY e SNb-HY.....	103
Tabela 9 – Sítios ácidos fracos-médios e fortes obtidos para HY, SNb-HY, NiPt/HY e NiPt/SNb-HY.	105
Tabela 10 – Quantificação de NH ₃ dessorvida para SiAl, SNb-SiAl e catalisadores suportados em SiAl e SNb-SiAl.	107
Tabela 11 – Sítios ácidos fracos-médios e fortes obtidos para SiAl, SNb-SiAl, NiPt/SiAl e NiPt/SNb-SiAl.....	109
Tabela 12 – Concentração de sítios ácidos de Lewis e Brønsted determinado por Py-FTIR para SiAl, NiPt/SiAl, SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl.	111
Tabela 13 – Concentração de sítios ácidos de Lewis e Brønsted determinado por Py-FTIR para para SiAl, NiPt/SiAl, SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl.	112
Tabela 14 – Balanço de massa e de carbono dos testes catalíticos.....	114
Tabela 15 – Conversão do ácido oleico empregando a HY, SNb-HY, SiAl, SNb-SiAl e o SiC.	115
Tabela 16 – Conversão do ácido oleico empregando catalisadores bimetálicos de Ni e Pt suportados em HY, SNb-HY, SiAl e SNb-SiAl.	116

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Possíveis reações que ocorrem durante a desoxigenação de ácidos graxos.	32
Quadro 2 – Influência da temperatura, pressão e catalisadores na conversão e seletividade no hidrocessamento de ácidos graxos e compostos relacionados.	51
Quadro 3 – Reagentes utilizados para síntese dos catalisadores, caracterização e testes catalíticos.	53
Quadro 4 – Parâmetros utilizados nas análises cromatográficas.	64

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BBU	<i>Basic Building Unit</i>
BSTFA:TMCS	N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida com trimetilclorosilano
CAPQ	Central de Análise e Prospecção Química
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CBU's	<i>Composite Building Units</i>
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CPqMAE	Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia
DCO	Descarbonilação
DCO ₂	Descarboxilação
DHD	Desidrogenação
DRIFTS	<i>Difuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>
DRS-UV-vis	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy Ultraviolet-Visible</i>
DRX	Difratometria de raios X
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
DTG	<i>Differential Thermogravimetry Analysis</i>
DTP-NH ₃	Dessorção à Temperatura Programada de NH ₃
EDS	<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FAU	Faujasita
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Espectroscopy</i>
HD	Hidrogenação
HDO	Hidrodessoxigenação
HY-340	Ácido nióbico
LABMAI/EENG	Laboratório Multiusuário de Análise Instrumental da Escola de Engenharia
LACAp	Laboratório de Catálise e Adsorção Aplicada
LHSV	<i>Liquid Hourly Space Velocity</i>
LNNANO	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LTA	Zeólita A
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
Proálcool	Programa Nacional do Álcool
PVP	Polivinilpirrolidona
Py-FTIR	<i>Pyridine-Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
QAV	Querosene de Aviação
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTP-H ₂	Redução à Temperatura Programada de H ₂
SiAl	Sílica-alumina amorfa
SIP	<i>Synthesized iso-paraffins</i>
SNb-HY	HY modificada com óxido de nióbio sulfatado
SNb-SiAl	SiAl modificada com óxido de nióbio sulfatado
SPK/A	<i>Synthesized Paraffinic Kerosene plus Aromatics</i>
SPK-ATJ	<i>Synthesized Paraffinic Kerosene – Alcohol-to-Jet</i>
SPK-FT	<i>Synthesized Paraffinic Kerosene – Fischer-Tropsch</i>
SPK-HEFA	<i>Synthesized Paraffinic Kerosene – Hydroprocessed Esters and Fatty Acids</i>
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
TG	<i>Thermogravimetry Analysis</i>
UFLA	Universidade Federal de Lavras
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
USY	<i>Ultrastable Y</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	22
2.1	Objetivo geral.....	22
2.2	Objetivos específicos.....	22
3	REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1	Combustíveis: cenário mundial.....	23
3.2	Matriz energética brasileira.....	24
3.3	Etanol e biodiesel	25
3.4	Combustíveis drop-in	26
3.4.1	Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos	28
3.5	Mecanismo de hidroprocessamento de ácidos graxos e ésteres.....	29
3.5.1	Reações de desoxigenação	31
3.5.2	Reações de isomerização, craqueamento e aromatização	34
3.6	Suporte e fase ativa dos catalisadores.....	37
3.6.1	Zeólitas.....	37
3.6.2	Sílicas-aluminas	42
3.6.3	Óxidos sulfatados	45
3.7	Catalisadores bimetálicos aplicados ao hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos.....	48
3.8	Influência de parâmetros operacionais no hidroprocessamento de ácidos graxos e ésteres	49
3.9	Análise do estado da arte	52
4	MATERIAL E MÉTODOS	53
4.1	Reagentes	53
4.2	Preparação dos catalisadores.....	53
4.2.1	Zeólita HY e sílica-alumina amorfa	53
4.2.2	Zeólita HY e sílica-alumina modificadas com Nb ₂ O ₅ sulfatado	54
4.2.3	Preparação dos catalisadores contendo Ni.....	55
4.2.4	Obtenção das nanopartículas de Pt.....	56
4.2.5	Preparo dos catalisadores suportados contendo nanopartículas de Pt	56
4.3	Caracterização dos catalisadores	57
4.3.1	Difratometria de raios X	57
4.3.2	Espectroscopia na região do infravermelho	58
4.3.3	Análises termogravimétricas	59
4.3.4	Medidas de adsorção e dessorção de N ₂	59
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	60

4.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura em Modo Transmissão	60
4.3.7	Redução com H ₂ à temperatura programada	60
4.3.8	Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível	61
4.3.9	Dessorção de NH ₃ à temperatura programada.....	61
4.3.10	Adsorção e dessorção de piridina seguida de análise de espectroscopia na região do infravermelho.....	62
4.4	Avaliação dos catalisadores	63
4.4.1	Análise dos produtos líquidos.....	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
5.1	Caracterização dos catalisadores	66
5.1.1	Difratometria de raios X: catalisadores suportados em HY.....	66
5.1.2	Difratometria de raios X: Catalisadores suportados em SiAl	68
5.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho: Catalisadores suportados em HY	70
5.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho: catalisadores suportados em SiAl.....	72
5.1.5	Análise termogravimétrica: HY e SNb-HY.....	74
5.1.6	Análise termogravimétrica: SiAl e SNb-SiAl.....	76
5.1.7	Análises de adsorção e dessorção de N ₂ : catalisadores suportados em HY	77
5.1.8	Análises de adsorção e dessorção de N ₂ : catalisadores suportados em SiAl.....	79
5.1.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão: Catalisadores Suportados em HY	83
5.1.10	Microscopia Eletrônica de Transmissão: Catalisadores Suportados em SiAl.....	87
5.1.11	Microscopia Eletrônica de Varredura em Modo Transmissão: Catalisadores Suportados em HY	88
5.1.12	Microscopia Eletrônica de Varredura em Modo Transmissão: Catalisadores Suportados em SiAl.....	90
5.1.13	Redução com H ₂ à Temperatura Programada	93
5.1.13.1	Nb ₂ O ₅ e SNb ₂ O ₅	94
5.1.13.2	Catalisadores suportados em HY	94
5.1.13.3	Catalisadores suportados em SiAl.....	96
5.1.13.4	Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis: Catalisadores Suportados em HY.....	98
5.1.14	Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis: Catalisadores suportados em SiAl.....	100
5.1.15	Dessorção de NH ₃ à temperatura programada: Catalisadores Suportados em HY.....	101
5.1.15.1	Distribuição dos sítios ácidos catalisadores suportados em HY.....	104
5.1.16	Dessorção de NH ₃ à Temperatura Programada: Catalisadores suportados em SiAl.....	106

5.1.16.1	Distribuição dos sítios ácidos catalisadores suportados em SiAl.....	108
5.1.17	Adsorção de piridina seguida de espectroscopia de infravermelho	110
5.2	Avaliação dos catalisadores no hidrocessamento do ácido oleico .	113
6	CONCLUSÕES.....	122
	REFERÊNCIAS	124
	Apêndice A... ..	135
	Apêndice B.....	155

1 INTRODUÇÃO

A utilização de biocombustíveis vem recebendo atenção especial devido ao aumento da demanda por energia e às políticas para redução de gases intensificadores do efeito estufa. Nesse sentido, a utilização de combustíveis provenientes da biomassa tem se tornado alternativa àqueles de origem fóssil, além de serem renováveis, com produção mais limpa e contribuírem para diversificação da matriz energética.

Os biocombustíveis podem substituir os combustíveis fósseis parcialmente ou totalmente, dependendo da sua composição e de suas características físico-químicas. No Brasil, o bioetanol é utilizado como aditivo da gasolina e como combustível em carros que possuem motores com tecnologia adequadas para essa finalidade. O biodiesel, um outro biocombustível de grande importância, é utilizado em mistura com o diesel de petróleo (BRASIL, 2023). Outra classe de biocombustíveis que vem recebendo atenção são os biocombustíveis *drop-in*.

Os biocombustíveis *drop-in* são compostos de hidrocarbonetos estruturalmente equivalentes aos combustíveis provenientes do petróleo e podem ser misturados aos combustíveis fósseis em maior proporção se comparado, por exemplo, ao biodiesel (KARATZOS et al., 2017; SCALDAFERRI; PASA, 2019a). A utilização de biocombustíveis *drop-in* em aeronaves é uma alternativa promissora, uma vez que os combustíveis usados para este modal devem apresentar elevada densidade energética e as características do combustível de aviação devem se adaptar as demandas das turbinas das aeronaves e às condições severas de altitude (NEULING; KALTSCHMITT, 2018).

Os biocombustíveis *drop-in* podem ser obtidos por meio do hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos, processo que envolve uma série de reações que estão relacionadas à remoção do heteroátomo oxigênio presente em suas estruturas. Essas reações incluem a hidredesoxigenação, descarbonilação e descarboxilação (ARUMUGAM et al., 2023; WAGENHOFER et al., 2017). Os biocombustíveis obtidos por meio dessa rota incluem hidrocarbonetos provenientes da biomassa na faixa da gasolina, querosene e diesel e sua distribuição depende das características dos catalisadores empregados e das condições de reação. O hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos pode contribuir para redução da emissão dos gases intensificadores do efeito estufa e diversificar a matriz energética.

Catalisadores suportados a base de metais nobre, tais como, Pt e Pd, e de metais de transição não nobre, tais como, Ni e Co, vêm sendo aplicado às reações de hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (FENG et al., 2019a; LI et al., 2022; SILVA et al., 2016; SRIFA et al., 2015; ZHAO; HALLER; LERCHER, 2023). As zeólitas em sua forma ácida são os

principais catalisadores utilizados no hidroprocessamento dos ésteres e ácidos graxos para obtenção dos biocombustíveis *drop-in* por possuírem sítios ácidos de Brønsted e de Lewis e atuar como suporte de espécies metálicas (ARUMUGAM et al., 2023; KHAN et al., 2022; LI et al., 2023a; SILVA FREITAS et al., 2021). A presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted na estrutura zeolítica proporciona reações de craqueamento, e pode favorecer a isomerização e aromatização. O craqueamento de hidrocarbonetos de cadeia carbônica maiores provenientes da desoxigenação dos ésteres e ácidos graxos contribuem para aumentar a fração de hidrocarbonetos de cadeia carbônica correspondente ao querosene e gasolina. Já os isômeros contribuem para redução da temperatura de solidificação do biocombustível. Apesar de compostos aromáticos estarem presentes nos combustíveis de origem fóssil, seu percentual precisa ser controlado, uma vez que podem contribuir para formação fuligem (SCALDAFERRI; PASA, 2019a).

Materiais como sílica, alumina, carvão ativado e sílica-alumina, também são aplicados como suporte e/ou catalisadores (FENG et al., 2020; KUMAR et al., 2014; LIU; MURATA; INABA, 2019; MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020). Os óxidos mistos sílica-alumina amorfos são uma classe de materiais amplamente aplicados como catalisadores e como suportes. A sua utilização no hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos é pouco explorada devido a sua menor acidez se comparado às zeólitas. Por outro lado, as sílicas-aluminas apresentam elevada área superficial e diâmetro de poros com dimensões interessantes, que são características importantes para aplicação em reações envolvendo moléculas grandes, como é o caso dos ácidos graxos e ésteres contendo de 16 (C16) a 18 (C18) átomos de carbono (AYANDIRAN et al., 2022; SONI et al., 2020).

Alguns pesquisadores têm analisado a modificação da acidez de catalisadores utilizando óxidos sulfatados (BARBERA et al., 2015; VIEIRA et al., 2018; YUSUF; OLADEPO; GANIYU, 2023). Os óxidos sulfatados apresentam sítios ácidos de Lewis que são vizinhos à sítios ácidos de Brønsted, sendo que a acidez de ambos os sítios é aumentada devido ao efeito indutivo provocado pelo grupo sulfato.

Mais especificamente, a utilização de óxidos sulfatados suportados pode contribuir para a obtenção de catalisadores para aplicações em hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos para obtenção de bioquerosene. No entanto, esses materiais ainda são pouco explorados nesse tipo de reação. Nesse sentido, a busca por catalisadores que sejam eficientes, estáveis, de baixo custo, e que sejam elaborados a partir de matérias-primas menos onerosas e que não façam competição com a produção de alimentos é de fundamental importância para tornar esse processo de hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos para obtenção de biocombustíveis

competitivo com aqueles de origem fóssil. A zeólita HY e a sílica-alumina modificadas com óxido de nióbio sulfatado ainda não foram estudadas como catalisadores para a reação de hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos. Além disso, a metodologia de síntese do óxido de nióbio sulfatado ainda não está bem definida na literatura. Sendo assim, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ácidos pode ser uma alternativa promissora para obtenção de biocombustíveis de modo a contribuir para diversificação da matriz energética e reduzir os impactos ambientais causados pela utilização dos combustíveis fósseis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Diante do exposto, o trabalho tem como objetivo geral avaliar o desempenho de catalisadores contendo Ni e/ou Pt suportados em zeólita HY e sílica-alumina (SiAl) puras e modificadas com Nb₂O₅ sulfatado no hidrocessamento do ácido oleico.

2.2 Objetivos específicos

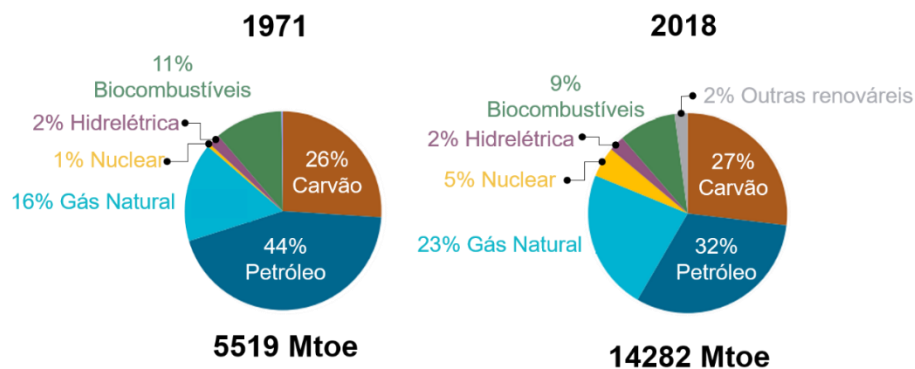
- Sintetizar catalisadores de Ni suportado em zeólita HY e SiAl, utilizando impregnação à umidade incipiente;
- Sintetizar nanopartículas coloidais de Pt;
- Sintetizar catalisadores bimetálicos de Pt e Ni suportados em zeólita HY e SiAl;
- Realizar modificação da zeólita HY e da SiAl com Nb₂O₅ sulfatado com vistas a alterar a acidez superficial destes materiais;
- Sintetizar catalisadores monometálicos e bimetálicos de Pt e Ni empregando a zeólita HY e SiAl modificadas com Nb₂O₅ sulfatado;
- Caracterizar os catalisadores obtidos empregando TG/DTG/DTA, FTIR, DRX, ERD-UV-vis, medidas de fisissorção de N₂, MET, MEV em modo transmissão, RTP-H₂, DTP-NH₃ e Py-FTIR;
- Avaliar a atividade dos catalisadores no hidrocessamento do ácido oleico.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Combustíveis: cenário mundial

A demanda por energia vem crescendo ao longo dos anos, correspondendo a um aumento de 2,6 vezes maior em 2018 se comparado com 1971, conforme pode ser observado pela Figura 1. Dentre as fontes de energia, os combustíveis de origem fóssil são os mais utilizados (IEA, 2020).

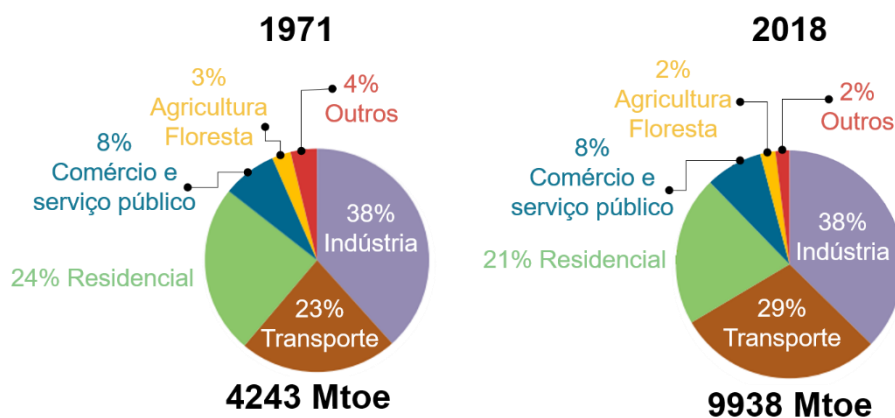
Figura 1 – Fornecimento total de energia por combustível.



Fonte: Adaptado de IEA (2020).

Os setores que mais consomem energia são a indústria, correspondendo a 38% do consumo energético total, seguido do transporte, com 29%, conforme pode ser observado na Figura 2 (IEA, 2020).

Figura 2 – Consumo total de energia por fonte.



Fonte: Adaptado de IEA (2020).

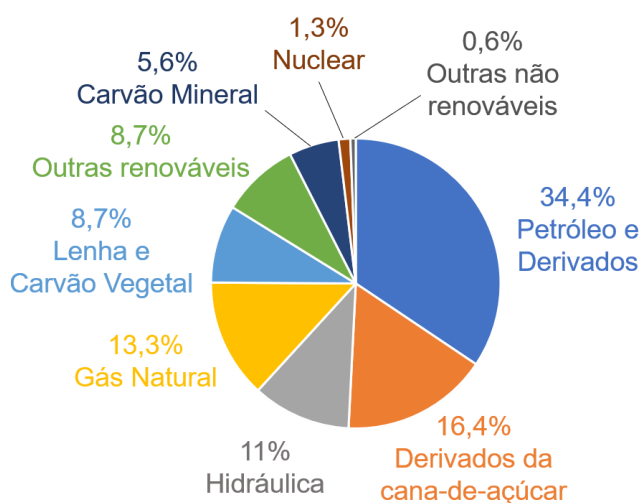
Uma das principais preocupações relacionadas ao uso de combustíveis fósseis é o aumento da produção mundial dos gases intensificadores do efeito estufa. Em 2020, foi experimentada uma brusca redução na produção de CO₂, que está associada à pandemia de COVID-19 que desacelerou muitos setores da economia. No entanto, a redução foi passageira, pois já em 2022, foram produzidos 36,8 bilhões de toneladas de CO₂ referentes a queima de combustíveis, atingindo um novo recorde, superando as emissões de 2018 em que foram produzidos 36,3 bilhões de toneladas de CO₂. (IEA, 2022).

Assim, considerando os diversos problemas ambientais causados pela queima dos combustíveis fósseis, o aumento da demanda e a necessidade de maior segurança energética, têm levado a busca por fontes alternativas de combustíveis. Dentre essas fontes, os biocombustíveis têm recebido considerável atenção, uma vez que são renováveis, reduz a dependência de frações do petróleo e contribuem para redução dos gases intensificadores do efeito estufa (CARNEIRO et al., 2017).

3.2 Matriz energética brasileira

A matriz energética brasileira é mais diversificada e com maior percentual de fontes renováveis se comparado com o cenário mundial. Essas fontes correspondem a 44,7% e inclui, os combustíveis derivados de cana-de-açúcar, a energia hidráulica, lenha e carvão vegetal e outras renováveis, tais como, energia eólica e solar, conforme pode ser observado na Figura 3 (BRASIL, 2022).

Figura 3 – Matriz energética brasileira.



Fonte: Adaptado de Brasil (2022).

Considerando a emissão de gases intensificadores do efeito estufa, países que utilizam majoritariamente fontes de energia não renovável apresentam maior emissão de CO₂ provenientes da queima de combustíveis fósseis. Em 2018, o Brasil emitiu 34,5 tCO₂/tJ na combustão de fontes de energia primária. Por outro lado, em países membros da Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico (OCDE) que utilizavam apenas 10% de fonte de energia renovável esse valor foi de 51,6 tCO₂/tJ (IPEA, 2022).

O etanol e o biodiesel são os principais biocombustíveis líquidos empregados na matriz energética brasileira e são utilizados no transporte terrestre. Esses biocombustíveis contribuem para diversificação da matriz energética e redução da dependência dos combustíveis fósseis (BRASIL, 2022).

3.3 Etanol e biodiesel

A utilização de etanol como combustível tornou-se um marco importante no setor energético brasileiro e ganhou força com a criação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool), em 1975, que teve como principal objetivo reduzir as importações de petróleo e seus derivados (CORTEZ, 2016). O bioetanol pode ser obtido a partir da fermentação de açúcares, tais como glicose e frutose, que estão presentes na biomassa sacarina. No Brasil, a principal matéria-prima utilizada é a cana-de-açúcar e são produzidos etanol de primeira e segunda geração. Enquanto o etanol de primeira geração é obtido a partir da fermentação direta do caldo de cana, o etanol de segunda geração necessita de uma etapa de hidrólise da celulose presente no bagaço de cana-de-açúcar para posterior fermentação dos açúcares. Em ambos os processos podem ser obtidos o etanol hidratado e anidro. O etanol hidratado pode ser utilizado diretamente como combustível em motores desenvolvidos para essa finalidade. Já o etanol anidro é utilizado como aditivo na gasolina tipo A para obter a gasolina tipo C, a qual é comercializada nos postos de combustíveis (ANP, 2020).

A inserção do biodiesel como combustível na matriz energética brasileira se deu a partir de 2005 com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). A implantação do programa teve como intuito aumentar a produção de biodiesel de forma sustentável, além de ser um programa de inclusão social (BRASIL, 2005). O biodiesel é obtido pela transesterificação de lipídeos a partir da reação com álcool, geralmente, metanol, utilizando um catalisador básico. As principais matérias-primas empregadas para obtenção de biodiesel no Brasil são o óleo de soja e o sebo bovino. O biodiesel é adicionado ao diesel de petróleo e, atualmente, a legislação brasileira permite a adição de 12% de biodiesel ao diesel (ANP, 2020).

O etanol e biodiesel são biocombustíveis utilizados no transporte terrestre. Entretanto, a busca por biocombustíveis para o setor aéreo vem recebendo atenção. A utilização de biocombustíveis contendo oxigênio no transporte aéreo se torna inviável devido ao rigor com relação às especificações do combustível de aeronaves. O elevado teor de oxigênio, comum nos biocombustíveis convencionais, corresponde a uma redução da densidade energética do combustível, além de não ser compatível com o sistema das turbinas aéreas. Além disso, por conter oxigênio, o biodiesel não pode ser misturado em elevada proporção ao diesel fóssil tornando sua adição limitada (KARATZOS; MCMILLAN; SADDLER, 2014). Para contornar esses obstáculos, os biocombustíveis *drop-in* são considerados alternativas promissoras.

3.4 Combustíveis *drop-in*

Segundo (KARATZOS; MCMILLAN; SADDLER, 2014), os biocombustíveis *drop-in* podem ser definidos como “biohidrocarbonetos líquidos que são funcionalmente equivalentes aos combustíveis provenientes do petróleo e são compatíveis com a infraestrutura de motores e turbinas que utilizam combustíveis fósseis” (KARATZOS; MCMILLAN; SADDLER, 2014). Essas funcionalidades se referem às especificações do combustível fóssil, tais como número de carbono, faixa de temperatura de ebulição, temperatura de congelamento, ponto de ignição e teor de aromáticos (KARATZOS et al., 2017).

A faixa de temperatura de ebulição, o número de carbono e a facilidade de entrar em combustão são as principais características que distinguem a gasolina, querosene de aviação e diesel. Na Tabela 1 estão representadas algumas especificações desses combustíveis. Uma vez que os biocombustíveis *drop-in* são estruturalmente equivalentes aos combustíveis de origem fóssil, esses podem substituir totalmente ou ser misturados em maior proporção aos combustíveis de origem fóssil. Dependendo da rota empregada para obtenção dos biocombustíveis *drop-in*, podem ser obtidos produtos com cadeia carbônica correspondentes à faixa da gasolina, querosene e diesel e são denominados, respectivamente, biogolina, bioquerosene e diesel verde. O termo diesel verde é utilizado para diferenciá-lo do biodiesel.

Tabela 1 – Especificações dos combustíveis fósseis (gasolina, querosene e diesel).

Combustível	Número de carbonos	Teor de Aromáticos (%)	Temperatura de ebulição (°C)
Gasolina	5 – 10	28	30 – 200
Querosene de aviação	9 – 15	28	150 – 300
Diesel	10 – 25	20	150 – 400

Fonte: Adaptado de Farah (2012).

A resolução ANP N° 842 de 14 de maio de 2021 estabelece as especificações do diesel verde e as obrigações quanto ao controle de qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializam o biocombustível em território nacional. De acordo com a resolução, o diesel verde pode ser produzido por meio do hidroprocessamento de óleo vegetal (*in natura* ou residual), óleo de algas, óleo de microalgas, gordura animal e ácidos graxos de biomassa, a partir do gás de síntese proveniente de biomassa (processo Fischer-Tropsch), fermentação de carboidratos presentes em biomassa, oligomerização do etanol ou isobutanol ou por meio da hidrotermólise catalítica de óleo vegetal (*in natura* ou residual), óleo de algas, óleo de microalgas, gordura animal e ácidos graxos de biomassa (BRASIL, 2021). A utilização do diesel verde na matriz energética brasileira ainda não está em vigor, mas está caminhando para que isso ocorra. A Petrobras já anuncia a construção de uma unidade dedicada à produção de bioquerosene e diesel verde com previsão de início de operação em 2028 (PETROBRAS, 2022).

No Brasil, a resolução N° 778, de 5 de abril de 2019 estabelece as especificações do querosene de aviação (QAV-1), combustível fóssil, dos querosenes de aviação alternativos e do querosene de aviação C (QAV-C). O QAV-C corresponde ao combustível destinado exclusivamente ao consumo em turbinas de aeronaves constituído de um único querosene de aviação alternativo misturado ao querosene de aviação convencional (QAV-1) nas proporções máximas definidas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). Já o querosene de aviação alternativo é um combustível derivado de fontes alternativas, tais como biomassa, gases residuais, resíduos sólidos, carvão e gás natural, produzido pelos processos estabelecidos pela ANP (BRASIL, 2019).

A resolução N° 778 abrange os seguintes querosenes de aviação alternativos: querosene parafínico hidroprocessado e sintetizado por Fischer-Tropsch (SPK-FT), querosene parafínico sintetizado por ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (SPK-HEFA), querosene parafínico sintético com aromáticos (SPK/A), querosene parafínico sintetizado por álcool (SPK-ATJ) e isoparafinas sintetizadas de açúcares fermentados e hidroprocessados (SIP). O QAV-C deve ser

preparado pela adição do querosene de aviação alternativo ao QAV-1 até o limite máximo de 50% em volume no caso SPK-FT, SPK-HEFA, SPK/A e SPK-ATJ e o limite máximo de 10% em volume para SIP. O QAV-C deve atender todas as especificações de qualidade, bem como o QAV-1 e QAV alternativo utilizados (BRASIL, 2019).

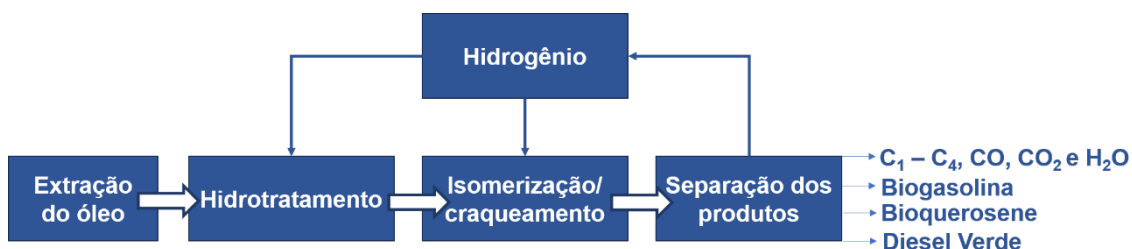
A adição de querosene alternativo ao querosene de origem fóssil é permitida pela legislação brasileira de forma voluntária, não sendo obrigatória como é o caso do biodiesel. Entretanto, considerando a importância de desenvolver novos combustíveis para diminuir a dependência dos combustíveis fósseis torna-se crucial a necessidade de desenvolvimento de formas de obtenção e utilização de combustíveis alternativos. Só o setor aéreo é responsável por cerca de 2% do CO₂ produzido anualmente (IRENA, 2017), sendo importante mencionar que houve um aumento de 126% nas emissões de CO₂ por este setor entre 1990 a 2017 (IEA, 2019).

O hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos para obtenção de combustíveis *drop-in*, como os mencionados anteriormente, é uma rota promissora por ser uma tecnologia bem estabelecida e empregada para remoção de heteroátomos (S, N, O e metais) de frações do petróleo. Sendo assim, o processo pode ser realizado em unidades já existentes em refinarias (ASLAM, 2022).

3.4.1 Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos

As principais etapas envolvidas no processo de obtenção de combustíveis *drop-in* por meio do hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos são basicamente o pré-tratamento para extração do óleo e reações de conversão que incluem o hidrotratamento (reações de hidrogenação e desoxigenação), hidrocrackeamento e isomerização e a etapa de separação dos produtos, conforme representado no diagrama da Figura 4 (KARATZOS; MCMILLAN; SADDLER, 2014; NEULING; KALTSCHMITT, 2018). As reações de craqueamento proporcionam a formação de compostos de cadeia carbônica menor, enquanto a isomerização leva a formação de compostos ramificados que contribuem para redução da temperatura de solidificação dos combustíveis (MOHAMMAD et al., 2013).

Figura 4 – Rotas para obtenção de combustíveis *drop-in* por hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos.



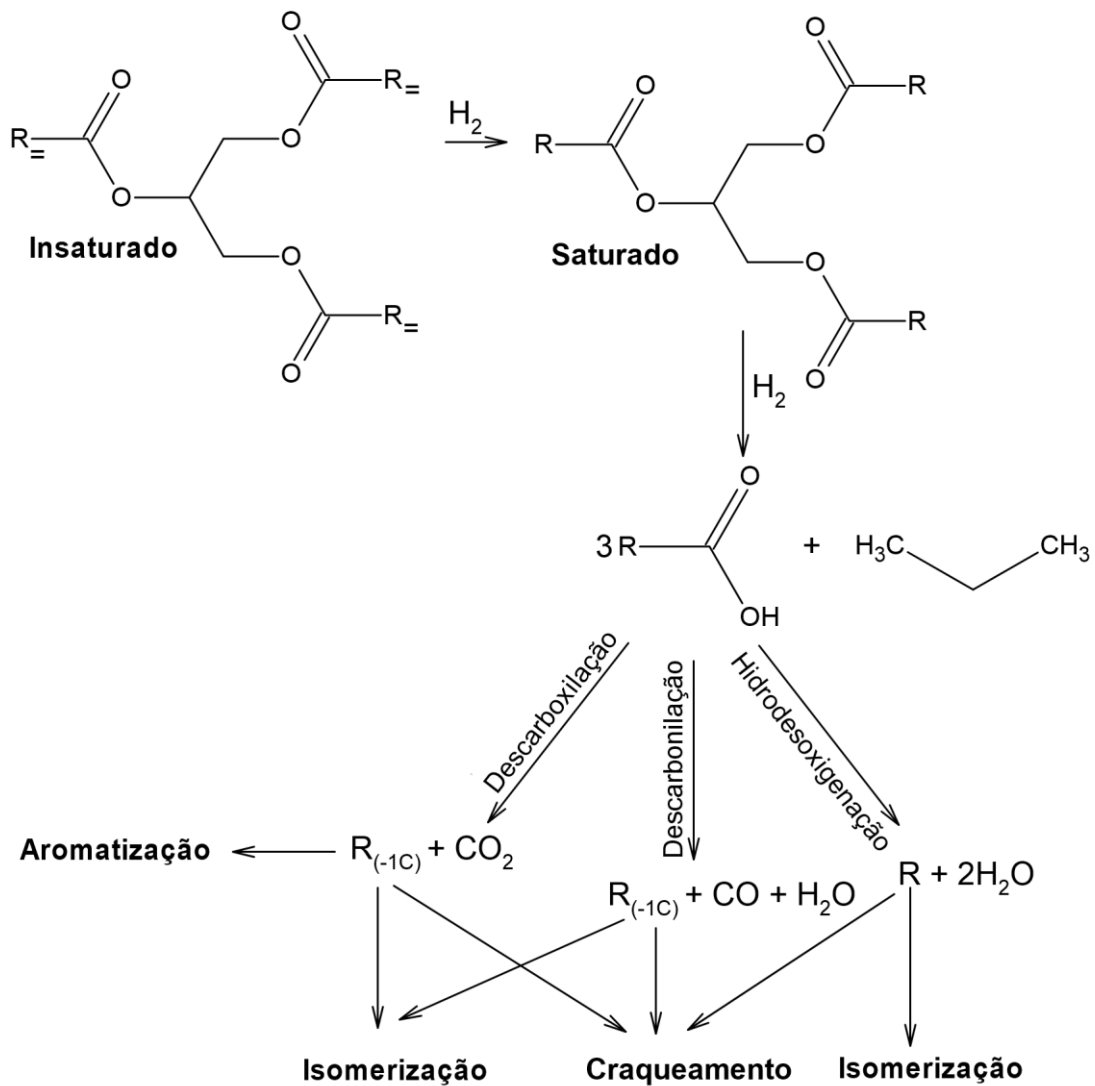
Fonte: Adaptado de Neuling e Kaltschmitt (2018).

Os catalisadores empregados nas reações para obtenção de combustíveis *drop-in* a partir de ácidos graxos e ésteres apresentam funcionalidade de hidrogenação, desoxigenação (hidrodesoxigenação, descarbonilação e descarboxilação), craqueamento, isomerização e aromatização (CHEN et al., 2020). Catalisadores de metais reduzidos suportados contendo sítios ácidos de Brønsted e de Lewis unem essas funcionalidades e podem ser empregados no hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos.

3.5 Mecanismo de hidrocessamento de ácidos graxos e ésteres

No hidrocessamento de ácidos graxos e ésteres, empregando catalisadores contendo sítios metálicos e ácidos, reações de desoxigenação, isomerização, craqueamento e aromatização são passíveis de ocorrer, conforme esquema apresentado na Figura 5. Inicialmente, o éster, nesse caso, um triglicerídeo, sofre uma reação de hidrogenação das insaturações, formando um éster saturado. Em seguida, o éster saturado sofre reações de hidrocraqueamento formando três ácidos graxos livres e uma molécula de propano. Os ácidos graxos livres podem sofrer reações de desoxigenação e formar os hidrocarbonetos (VERIANSYAH et al., 2012). A formação de hidrocarbonetos de menor massa, isômeros e compostos aromáticos varia de acordo com o tipo de catalisador e a força e concentração dos sítios ácidos, além das condições reacionais.

Figura 5 – Rotas envolvidas no hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos empregando catalisadores com sítios ácidos.



Fonte: Adaptado de (VERIANSYAH et al., 2012).

As matérias-primas empregadas no hidroprocessamento de triglicerídeos incluem, por exemplo, o óleo de soja, o óleo de palma, óleo de cozinha usado e óleo de microalgas (PENG et al., 2012; SOUSA et al., 2018; VERIANSYAH et al., 2012; YUSUF; OLADEPO; GANIYU, 2023). Os triglicerídeos são compostos, principalmente, de ácidos graxos contendo 16 e 18 carbonos (ZHOU et al., 2023) e, em geral, os testes catalíticos são realizados empregando moléculas modelo de ácidos graxos tais como, ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico, além de ésteres metílicos, como o oleato de metila e estearato de metila (AYANDIRAN et al., 2022; CHEN et al., 2016; KUMAR et al., 2014; LI et al., 2023a). As rotas de reação do hidroprocessamento de moléculas modelos como, por exemplo, o ácido oleico e ésteres metílicos, para obtenção de combustíveis *drop-in* são similares às dos triglicerídeos.

No trabalho de Srifa et al. (2015) o hidroprocessamento do óleo de palma foi realizado empregando catalisadores monometálicos de Co, Ni, Pt e Pd suportados em γ -Al₂O₃, com proporção de 5% (m/m) do metal. Os testes catalíticos foram realizados em reator trifásico com temperatura de 330 °C, pressão de 5 MPa, LHSV de 1 h⁻¹ e razão H₂/óleo de 1000 cm³/1 cm³. Os autores observaram que para o catalisador contendo Co as rotas de hidrodesoxigenação (HDO), descarbonilação (DCO) e descarboxilação (DCO₂) predominam, enquanto que, para os demais catalisadores, as rotas DCO e DCO₂ são as predominantes. O ácido oleico é um dos principais ácidos graxos que constitui o óleo de palma e seu hidroprocessamento também foi avaliado empregando os mesmos catalisadores e mesmas condições de reação, exceto o LHSV que foi de 2 h⁻¹. Os autores observaram a predominância das mesmas rotas verificadas para a desoxigenação no óleo de palma (SRIFA et al., 2015).

Já no trabalho de Peng et al. (2012), catalisador contendo Ni, 10% (m/m), suportado em ZrO₂ foi avaliado na desoxigenação do ácido esteárico em reator batelada a 260 °C e 4 MPa de pressão de H₂. O principal produto da reação foi o heptadecano, com seletividade de 96%. Os autores também avaliaram o hidroprocessamento de óleo de microalga que apresenta majoritariamente ácidos graxos contendo 18 carbonos empregando o mesmo catalisador e condições reacionais similares. O principal produto obtido também foi o heptadecano, com rendimento de 68% (PENG et al., 2012).

Nesse sentido, a utilização de moléculas modelo nos testes catalíticos fornecem informações importantes sobre o desempenho dos catalisadores. Além disso, em geral, elas são empregadas para propor mecanismos e rotas de reação para os triglicerídeos.

3.5.1 Reações de desoxigenação

A desoxigenação de ácidos graxos e ésteres pode ser dividida em duas rotas. Uma delas é a HDO que é caracterizada pela redução do teor de oxigênio formando um hidrocarboneto saturado. Nessa rota, o oxigênio é removido na forma de água e o número de carbonos do hidrocarboneto formado é o mesmo da molécula de partida. A outra rota ocorre pela redução do oxigênio na forma de óxidos de carbono, ou seja, produzindo monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) pelas reações de DCO e DCO₂, respectivamente. Neste caso, ocorre redução no número de carbono na cadeia carbônica se comparado à molécula de partida (WAGENHOFER et al., 2017).

As reações relacionadas à desoxigenação de ácidos graxos estão apresentadas no Quadro 1. Apesar de todas as rotas serem termodinamicamente favoráveis a 573 K (300 °C), elas são

determinadas pela cinética da reação e pela funcionalidade do catalisador empregado (WAGENHOFER et al., 2017). A desoxigenação parcial do ácido graxo, conforme reação III, leva a formação de um aldeído que pode sofrer uma reação de descarbonilação, conforme reação IV, levando a formação de um hidrocarboneto e CO.

Quadro 1 – Possíveis reações que ocorrem durante a desoxigenação de ácidos graxos.

Reação	Representação estrutural	$\Delta_r G^\circ$ (573 K) kJ mol ⁻¹
I Descarboxilação direta		-96,4
II Desidratação-descarbonilação		-29,0
III Desoxigenação parcial		-2,8
IV Descarbonilação de aldeído		-76,0
V Hidrodescarboxilação		-9,9 ^a -78,7 ^b
VI Hidrodesoxigenação total		-98,2
VII Hidroformilação reversa		-26,3

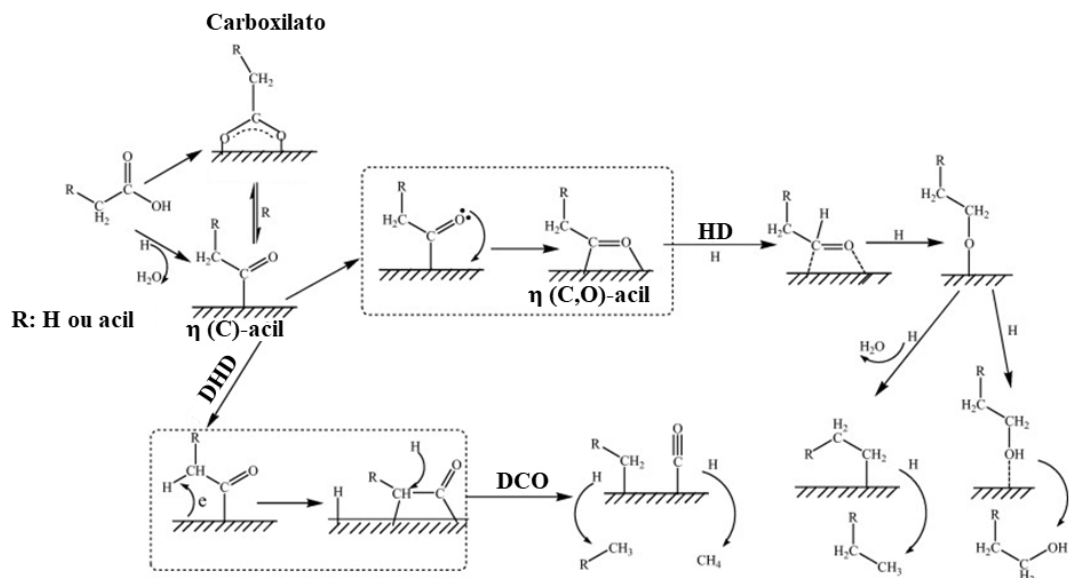
^a Valor obtido para formação de 0,5 equivalentes a ligação de hidrogênio em dímero de ácido fórmico.

^b Mudança na energia livre de Gibbs, quando a decomposição do dímero de ácido fórmico em monóxido de carbono e água.

Fonte: Adaptado de Wagenhofer et al. (2017).

As reações de desoxigenação, em geral, ocorrem pela interação do grupo carboxila com os sítios metálicos presentes no catalisador. Chen et al. (2011) avaliaram a hidrodesoxigenação de ácidos carboxílicos empregando catalisadores de Ru suportados em carvão ativado (Ru/C), óxido de zircônia (Ru/ZrO₂) e óxido de alumínio (Ru/Al₂O₃) e propuseram o mecanismo reacional com auxílio de análise *in situ* de Espectroscopia de Infravermelho Com Transformada de Fourier Por Reflectância Difusa (DRIFTS – *Difuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*), conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Mecanismo de reação de hidrodesoxigenação de ácidos carboxílicos em catalisadores de Ru suportados.



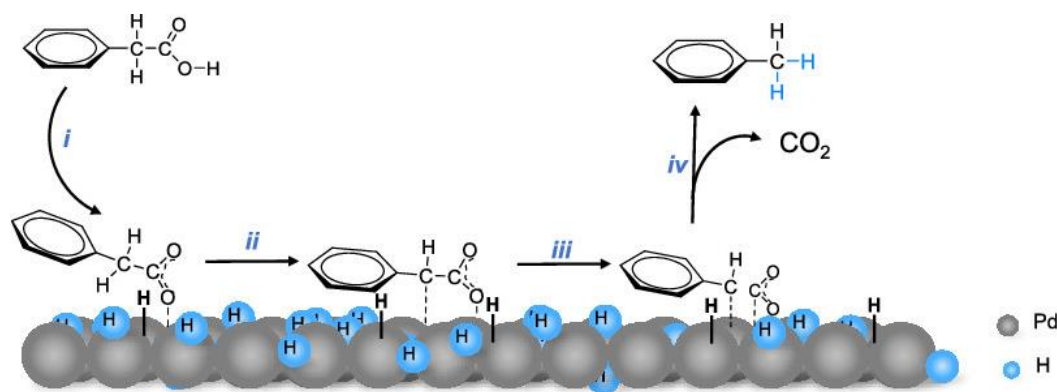
HD: reação de hidrogenação/DHD: reação de desidrogenação/DCO: reação de descarboxilação

Fonte: Adaptado de Chen et al. (2011).

Inicialmente, o ácido carboxílico dissocia para formar espécies acila diretamente na superfície do catalisador ou via formação de carboxilato. Uma das rotas propostas corresponde à formação de CO a partir do intermediário acila catalisado pelo Ru, que corresponde à descarboxilação. O metano pode ser formado a partir de CO adsorvido sobre o Ru por meio da reação de metanação. Um hidrocarboneto com um carbono a menos que o ácido carboxílico é formado por meio de reação de hidrogenação. Outra rota de reação ocorre por meio da hidrogenação do intermediário acila, formando um álcool intermediário. O álcool formado pode ser hidrogenado para formar um alcano correspondendo à rota de hidroximetilação (CHEN et al., 2011).

No trabalho de Deng et al. (2021) foi proposto um mecanismo de descarboxilação de ácido carboxílico empregando o Pd/C como catalisador. O ácido fenilacético foi utilizado como molécula modelo, uma vez que ácidos carboxílicos de cadeia longa, como os ácidos graxos, necessitam de condições severas de reação (≥ 250 °C e pressão de H₂ ≥ 1 MPa). Na Figura 7 está apresentado o mecanismo proposto pelos autores para descarboxilação do ácido fenilacético.

Figura 7 – Mecanismo de descarboxilação do ácido fenilacético em Pd/C.



Fonte: Adaptado de Deng et al., (2021).

Após a adsorção do ácido, o grupo OH da carboxila se liga ao sítio metálico levando a clivagem da ligação O-H com a formação do intermediário da etapa *i*. Em seguida, a ligação C-H do carbono α à carbonila adsorve no sítio metálico formando o intermediário da etapa *ii*. Esse último intermediário sofre clivagem da ligação C-C formando o intermediário fenilalquil e CO₂ na etapa *iii*. Por fim, o fenilalquil formado na etapa *iii* reage com o H adsorvido no catalisador para formar o hidrocarboneto. Na etapa *iv* ocorre a dessorção dos produtos formados (DENG et al., 2021).

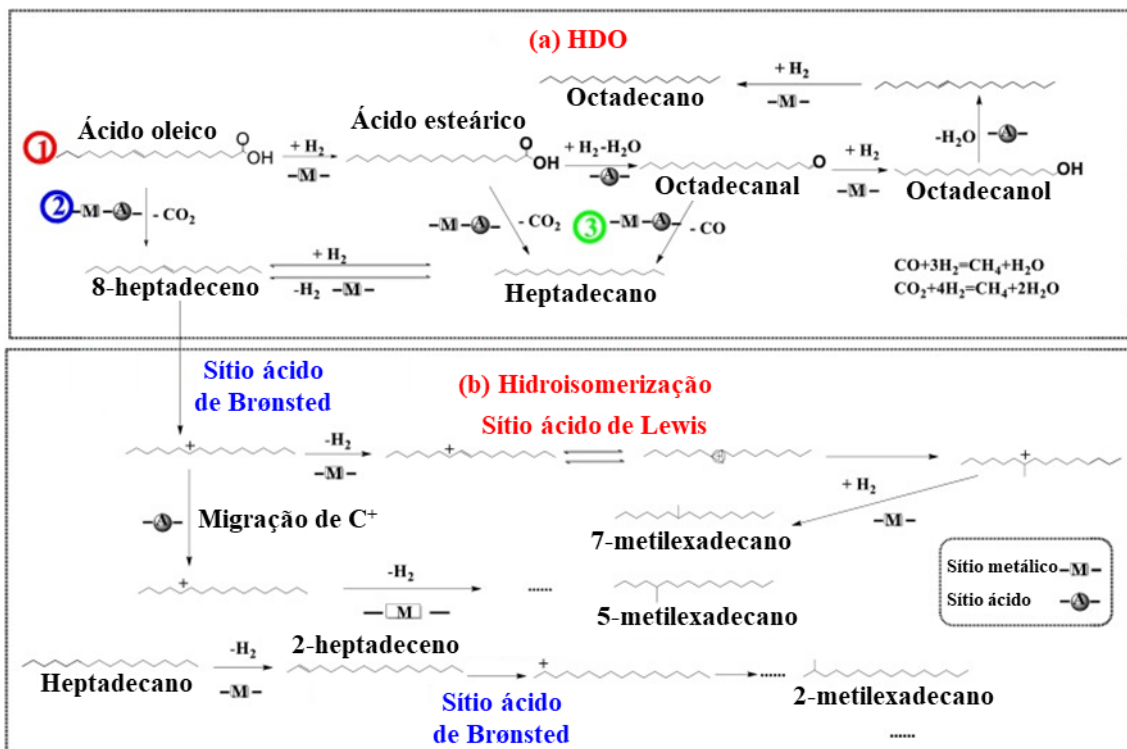
3.5.2 Reações de isomerização, craqueamento e aromatização

Catalisadores que apresentam sítios ácidos, tais como, materiais zeolíticos também podem atuar em reações de isomerização, craqueamento e aromatização. Essas rotas são fortemente influenciadas pela força dos sítios ácidos e pela temperatura de reação (FENG et al., 2020; KHAN et al., 2022; SCALDAFERRI; PASA, 2019a). Yang et al. (2019) avaliaram a desoxigenação de ácido oleico empregando Ni/SAPO-11 em reator batelada. As rotas de reação propostas pelos autores estão apresentadas na Figura 8.

A rota 1 da Figura 8 (a) corresponde à hidrogenação da ligação dupla presente no ácido oleico, sendo esta catalisada pelos sítios metálicos de Ni, com a formação de ácido esteárico. A hidrogenação ocorre devido a ativação das moléculas de H₂ no meio reacional. Uma vez que o Ni metálico apresenta orbitais 3d vazios, os elétrons da ligação do H₂ podem coordenar a esses orbitais vazios (LI et al., 2019). A hidrogenação subsequente do ácido esteárico leva a formação de octadecanal e sua hidrogenação leva a formação de octadecanol. O octadecanol pode sofrer uma reação de desidratação catalisada pelos sítios ácidos e formar um alceno, o qual é hidrogenado formando octadecano. A rota 2 da Figura 8 (a) corresponde à descarboxilação direta do ácido oleico levando à formação do 8-heptadeceno que pode sofrer uma reação de

hidrogenação da dupla ligação, levando à formação do heptadecano. A rota 3 da Figura 8 (a) corresponde à descarboxilação direta do ácido esteárico a heptadecano ou a descarbonilação do octadecanal a heptadecano (YANG et al., 2019).

Figura 8 – Rotas de desoxigenação do ácido oleico (a) e isomerização de hidrocarbonetos (b) empregando Ni/SAPO-11 como catalisador.



Fonte: Adaptado de Yang et al. (2019).

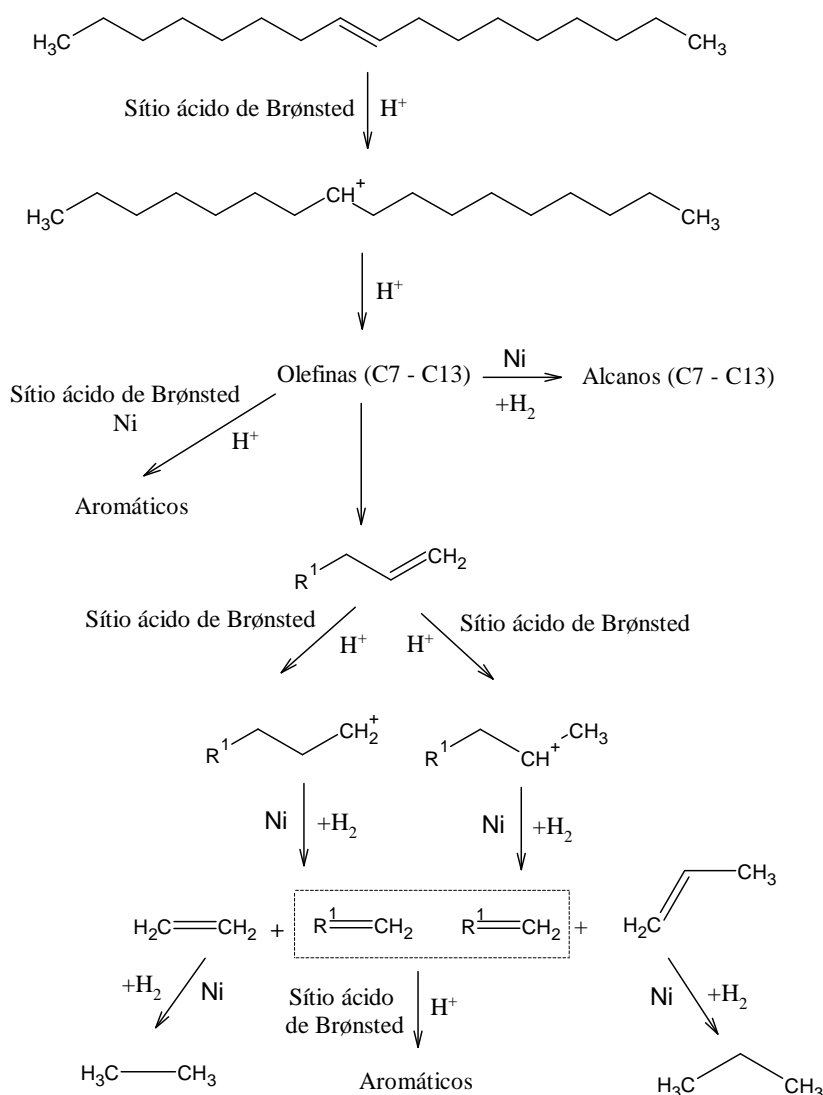
Além dos hidrocarbonetos lineares, os autores identificaram isômeros ramificados como produtos da reação. Esses foram formados devido à presença de sítios ácidos do material zeolítico SAPO-11 e também pela presença dos sítios metálicos. A presença de alcanos ramificados nos combustíveis *drop-in* contribui para diminuição da temperatura de solidificação do combustível, devido ao enfraquecimento das interações intermoleculares (SOUSA et al., 2018).

As rotas de reação propostas por Yang et al. (2019) para formação dos isômeros estão apresentadas na Figura 8 (b). O ácido oleico pode sofrer descarboxilação direta para formar o 8-heptadeceno. Esse processo é catalisado pelos sítios ácidos e metálicos. O 8-heptadeceno é protonado nos sítios ácidos de Brønsted para formar um intermediário, o íon 7-carbênio heptadeceno. Esse íon sofre um processo de ciclização nos sítios ácidos de Lewis formando um ciclo de três membros protonado. Em seguida, esse intermediário cíclico protonado é craqueado para formar o 7-metil-hexadecano por meio de uma reação de hidrogenação nos sítios

metálicos. Outros isômeros de C17 podem ser formados pela migração do íon carbênio durante o processo de isomerização.

Além disso, os sítios ácidos de Brønsted fortes podem atuar nas reações de craqueamento e aromatização. Na Figura 9 estão apresentadas as rotas de reação propostas por Li et al., (2019) para reações de craqueamento e aromatização do o 8-heptadeceno empregando Ni/ZSM-5, a qual é formada pela descarboxilação de ácido oleico, como mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Rotas para reações de craqueamento e aromatização do 8-heptadeceno empregando Ni-ZSM-5.



Fonte: Adaptado de Li et al. (2019).

O 8-heptadeceno pode ser adsorvido nos sítios ácidos de Brønsted e ser atacado pelo próton do sítio e formar um carbocátion alílico. Então, os sítios ácidos fortes de Brønsted podem catalisar a formação de olefinas de acordo com o princípio de quebra na posição β . As olefinas

de cadeia pequena ($C_7 - C_{11}$) podem sofrer reações de aromatização pela ação dos sítios ácidos fortes. Além disso, as olefinas de cadeia longa podem sofrer mais etapas de craqueamento e formar etileno e propileno, os quais podem ser hidrogenados a etano e propano nos sítios metálicos (LI et al., 2019).

3.6 Suporte e fase ativa dos catalisadores

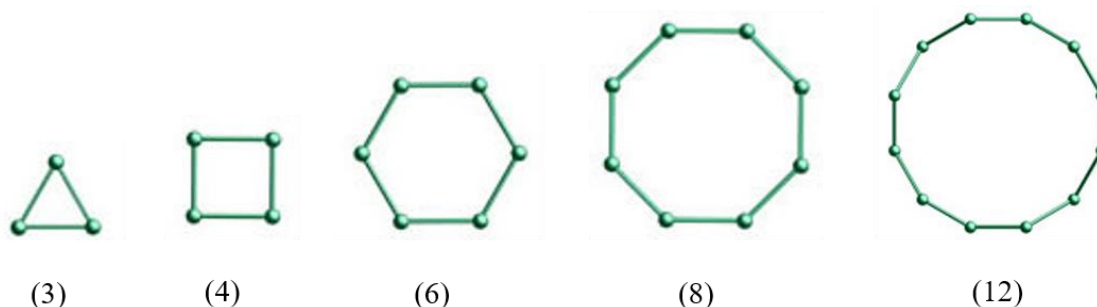
Os catalisadores mais empregados no hidrocessamento de ácidos graxos e ésteres são constituídos de metais de transição suportados em zeólitas, alumina, sílica, dentre outros materiais. Os metais mais utilizados são Pt, Pd e Ni e são a fase ativa dos catalisadores (CHEN et al., 2020; FENG et al., 2019b; LIU et al., 2015; SILVA et al., 2016). Em geral, o suporte é essencialmente inerte se comparado com a fase ativa. Entretanto, dependendo do suporte empregado, esse também pode participar da reação (SHAHINUZZAMAN; YAAKOB; AHMED, 2017). Isso acontece, por exemplo, quando são utilizados suportes contendo sítios ácidos, tais como as zeólitas.

3.6.1 Zeólitas

As zeólitas são sólidos microporosos, também conhecidas como peneiras moleculares. A comunidade mineralogista define zeólita como um aluminossilicato cristalino com quatro tetraedros conectados, contendo cavidades ocupadas por íons e moléculas de água (LOBO, 2003). A estrutura das zeólitas são constituídas pela combinação periódica de unidades de construção primárias (do inglês BBU, *basic building unit*), ou seja, tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , contendo como átomo central Si e Al, além de outros elementos, tais como Ge, Ga, P e B, os quais são ligados entre si por um átomo de oxigênio. A notação dos tetraedros é comumente simplificada como TO_4 (LOBO, 2003; PALČIĆ; VALTCHEV, 2020).

A ligação de BBU's forma unidades de construção secundárias (do inglês CBU's, *composite building units*). Os exemplos mais simples de CBU's são os anéis, os quais estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Anéis de tetraedros constituintes das zeólitas.

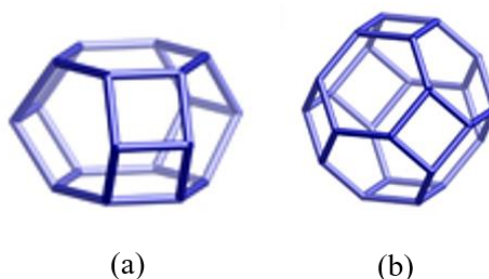


Fonte: Adaptado de International Zeolite Association (2020).

Zeólitas que apresentam anéis de 6 membros ou menos, possuem tamanho de abertura de aproximadamente 2 Å e o movimento de íons e moléculas por esses anéis é restrito. Enquanto as zeólitas que apresentam anéis grandes, íons e moléculas podem entrar nos espaços intracristalinos (PAYRA; DUTTA, 2003).

Um segundo tipo de estrutura CBU é formado pela combinação de diversos anéis de tetraedros formando poliedros e são denominadas cavidades. Na Figura 11 estão apresentadas duas destas unidades estruturais que é formada pela combinação de diferentes anéis. As unidades estruturais cancrinita e sodalita são comumente denominadas como $[4^6 6^5]$ e $[4^6 6^8]$, respectivamente. Nesse tipo de notação $[n_i^{m_i}]$, n se refere ao número de membros no anel e m se refere ao número de anéis de n membros (LOBO, 2003).

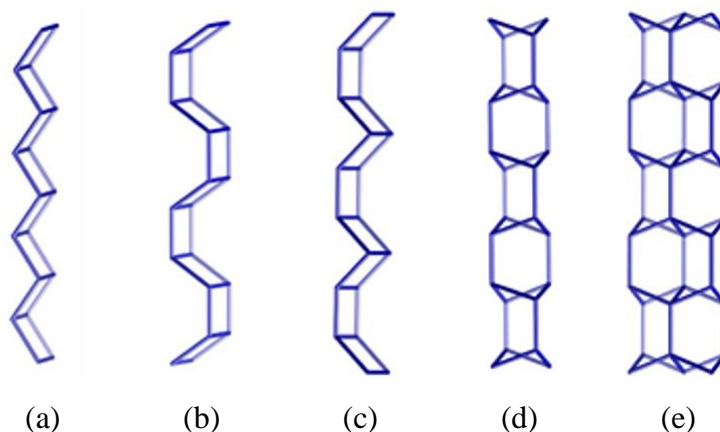
Figura 11 – Unidade cancrinita (a) e sodalita (b) encontradas em zeólitas.



Fonte: Adaptado de International Zeolite Association (2020).

Outro tipo de CBU's encontradas em zeólitas são as cadeias formadas por poliedros unidimensionais. Na Figura 12 estão apresentadas algumas estruturas de cadeias comumente encontradas em zeólitas (LOBO, 2003).

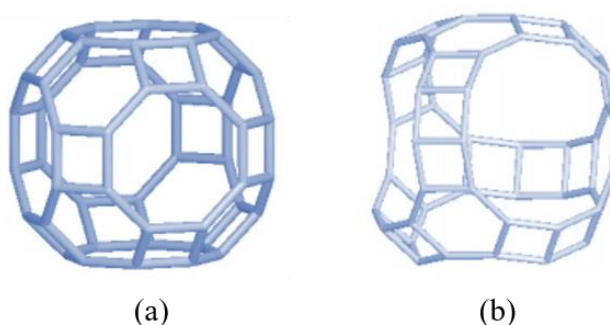
Figura 12 – Cadeias encontradas em zeólitas do tipo zig-zag duplo (a), Sawtooth duplo (b), Crankshaft duplo (c), Narsarsukite (d) e duplo Narsarsukite (e).



Fonte: Adaptado de International Zeolite Association (2020).

As supercavidades são unidades de poliedros formados pela combinação de CBU's que diferem das cavidades devido a presença de janelas que permitem a passagem de moléculas para dentro e para fora desta supercavidade. Essas não apresentam extensão infinita e devem ser diferenciadas de poros e canais. Na Figura 13 estão apresentadas as unidades estruturais de duas supercavidades que podem ser encontradas nas zeólitas, da zeólita A (LTA) e da zeólita faujasita (FAU). A primeira estrutura é constituída por anéis de 8 membros e permite a passagem de moléculas de água, alcanos e pequenas moléculas, tais como CO_2 e N_2 . Já a segunda estrutura, possui anéis de 12 membros, com diâmetro de 13 Å, e permite a passagem de moléculas maiores, tais como neopentano e trimetilbenzeno (LOBO, 2003; MARTENS; JACOBS, 1992).

Figura 13 – Cavidades das zeólitas A (a) e FAU (b).



Fonte: Adaptado de International Zeolite Association (2020).

Diferente da cavidade, o canal é um poro que apresenta extensão infinita em pelo menos uma direção, com tamanho de abertura mínimo, que permite a difusão de moléculas longitudinalmente. Em diversos tipos de zeólitas os canais se interconectam formando canais

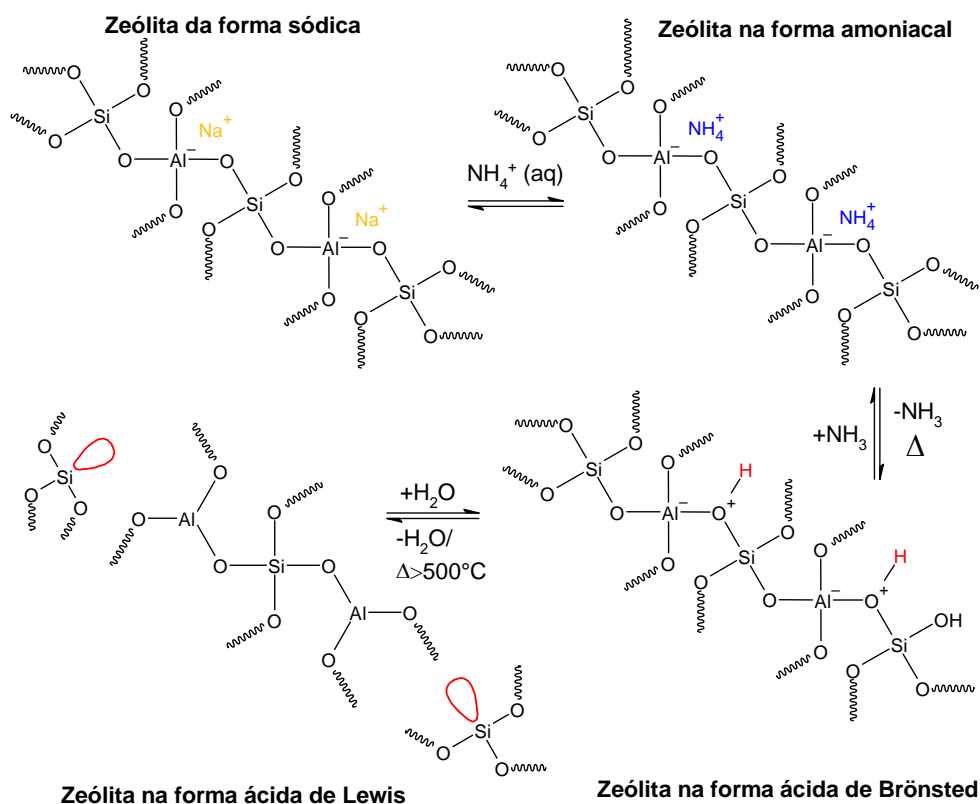
em duas e três dimensões. O tamanho dos poros é um fator crucial nas propriedades das zeólitas, já que sua dimensão determina o tamanho máximo da molécula que pode entrar desde a parte externa das zeólitas para o interior dos microporos (LOBO, 2003).

O diâmetro de poros nas zeólitas pode ser classificado de acordo com o número de membros dos anéis. Materiais constituídos de anéis de 8 membros são definidos como zeólitas que apresentam poros pequenos, com limitação da entrada de moléculas. Zeólitas classificadas com tamanho de poros médios apresentam anéis de 10 membros, enquanto zeólitas classificadas com poros grandes são constituídas por anéis de 12 membros. Zeólitas que apresentam poros supergrandes apresentam anéis com mais de 12 membros (PALČIĆ; VALTCHEV, 2020).

As zeólitas apresentam uma infinidade de aplicações industriais, incluindo o refino de petróleo, sendo empregadas em processos, tais como, FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), hidrocraqueamento, isomerização e aromatização. As zeólitas também são aplicadas na produção de compostos químicos e química fina, no setor energético e ambiental. Sua ampla aplicação é devido às suas características que incluem a presença de poros, elevada área específica, seletividade de forma e a possível presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis (MARTÍNEZ; CORMA, 2011).

Materiais que apresentam em sua estrutura apenas tetraedros de SiO_4 , são eletricamente neutros e não apresentam acidez. A substituição de átomos de Si^{4+} por átomos de Al^{3+} resulta na formação de carga negativa na estrutura que são compensadas pela presença de cátions, como, por exemplo, Na^+ (PALČIĆ; VALTCHEV, 2020). A zeólita na forma ácida, contendo sítios de Brønsted, pode ser obtida trocando o cátion de compensação por íons amônio seguido de tratamento térmico, conforme representado na Figura 14. Por outro lado, os sítios ácidos de Lewis são formados pela presença de átomos metálicos parcialmente coordenados, que atuam como aceptores de pares de elétrons (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013; PALČIĆ; VALTCHEV, 2020), os quais podem ser obtidos por meio de tratamento térmico a temperaturas acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$, conforme apresentado na Figura 14. Quando as zeólitas são submetidas a tratamento térmico superior a $500\text{ }^\circ\text{C}$, os sítios ácidos de Brønsted podem sofrer desidroxilação, ocasionando a formação de sítios ácidos de Lewis devido a presença de Si e Al com número de coordenação três (PALČIĆ; VALTCHEV, 2020; WEITKAMP, 2000).

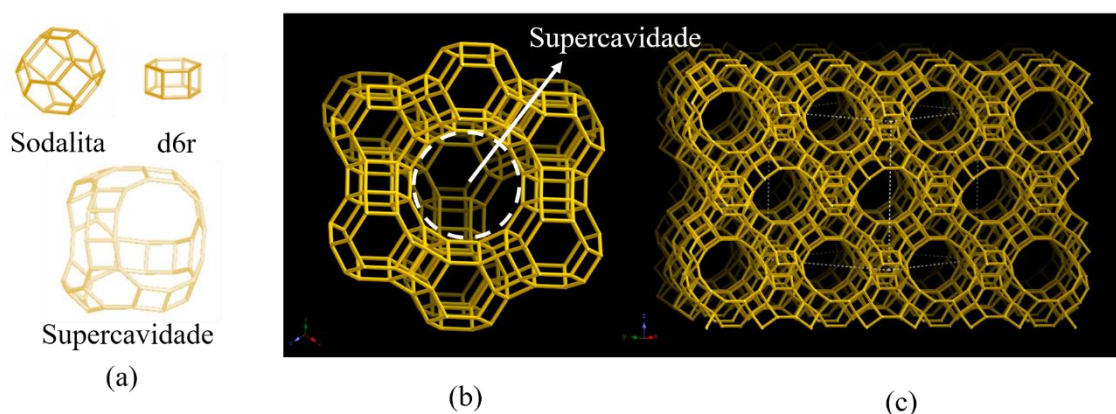
Figura 14 – Sítios ácidos de Brønsted e Lewis presentes na zeólita.



Fonte: Adaptado de Grecco, Rangel e Urquieta-González (2013).

As zeólitas X, Y e USY pertencem às faujasitas (FAU), possuem estrutura com anéis de 12 membros e tamanho de poro de $7,4 \text{ \AA}$. As zeólitas com estrutura FAU apresentam três unidades CBU: um anel duplo de 6 membros, a unidade sodalita e uma supercavidade com janelas de anéis de 12 membros, a qual é denominada supercavidade ou cavidade α , como mostra a Figura 15 (a). A combinação das unidades sodalitas e dos anéis duplos de seis membros formam uma unidade de célula, Figura 15 (b). A conexão de várias dessas células constitui a estrutura da FAU, que permite a difusão de moléculas nas três dimensões do interior do cristal, Figura 15 (c). A diferença entre as faujasitas X, Y e USY é a proporção entre Si e Al. Enquanto a zeólita X apresenta razão Si/Al de 1 a 1,5, a zeólita Y apresenta razão Si/Al superior a 1,5. Já a zeólita USY apresenta razão Si/Al de aproximadamente 5, 6 ou mais (LOBO, 2003; WEITKAMP, 2000).

Figura 15 – Unidades constituintes CBU's (a), célula unitária (b) e estrutura tridimensional das FAU's (c).



Fonte: Adaptado de International Zeolite Association (2020).

Na desoxigenação de ácidos graxos e compostos relacionados, a zeólita HY apresenta potencial aplicação, uma vez que o tamanho de seus poros é maior do que outros tipos de zeólitas, como, por exemplo, a HZSM-5, comumente empregada nesse tipo de reação. Comparando a zeólita HY com a HZSM-5, a HY tende formar menos hidrocarbonetos aromáticos devido ao seu maior diâmetro de poros (CHENG et al., 2014). Apesar de hidrocarbonetos aromáticos serem permitidos no bioquerosene, seu controle é fundamental, pois o elevado teor de compostos aromáticos contribui para formação de fuligem que pode causar danos ao sistema de vedação dos tanques de combustível (SCALDAFERRI; PASA, 2019b).

3.6.2 Sílicas-aluminas

Sílicas-aluminas são uma classe de materiais que apresentam acidez controlável. Elas foram desenvolvidas, inicialmente, como substitutas para as argilas bentonitas ativadas que eram empregadas em reações de craqueamento. Apesar de não serem mais utilizadas para essa finalidade, pois foram substituídas pelas zeólitas sintéticas faujasitas, as sílicas-aluminas também podem ser empregadas como suportes de catalisadores (BUSCA, 2020).

As sílicas-aluminas são materiais amorfos e suas propriedades ácidas ainda não foram completamente elucidadas. Elas podem ser aplicadas em processos de craqueamento de hidrocarbonetos, alquilação de compostos aromáticos, oligomerização de olefinas leves, craqueamento de éter metil terc-butílico, síntese de Fischer-Tropsch, síntese de aminas e de

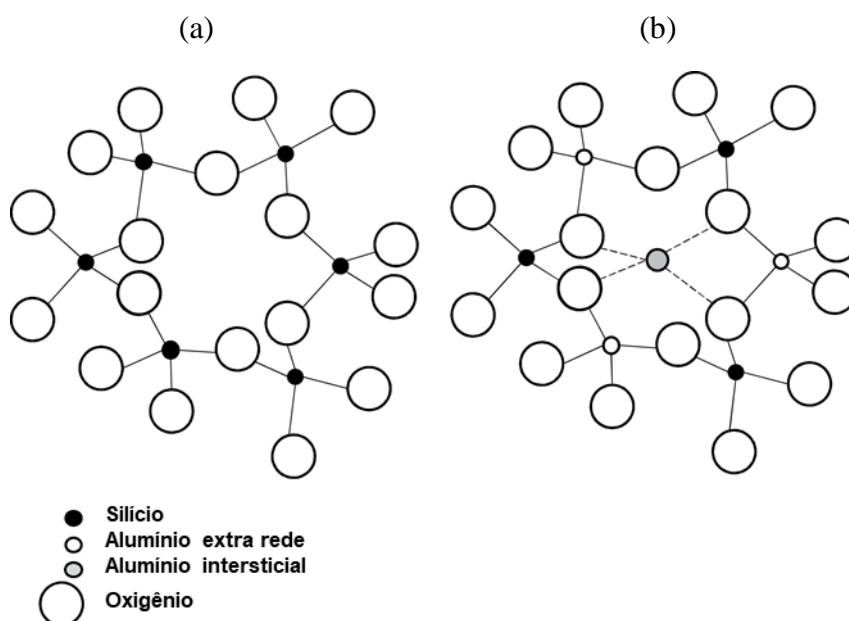
éteres, desidratação de etanol e isomerização de olefinas leves (BUSCA, 2020; CHIZALLET, 2020).

A presença de sítios ácidos nas sílicas-aluminas amorfas ocorre devido (i) à coordenação de átomos de Al à átomos de oxigênio de grupos silanóis vizinhos e (ii) à pseudo-ligação de grupos silanóis próximos a átomos de Al. Em ambos os modelos, é proposto que os sítios ácidos de Lewis (Al) interagem com grupos silanóis próximos, retirando densidade eletrônica do átomo de oxigênio do grupo hidroxila e melhorando a força ácida do próton, correspondendo à força de sítios ácidos de Brønsted moderados (BUSCA, 2020; WANG et al., 2020).

As sílicas-aluminas que apresentam baixo teor de Al (12-15% m/m), em geral, são completamente amorfas. Estruturas a base de sílica, mesmo quando cristalinas, apresentam baixa massa específica, levando à formação de sítios intersticiais que podem ser ocupados por cátions, tais como metais alcalinos e alcalinos terrosos. Íons Al^{3+} são menores se comparados aos metais alcalinos e alcalinos terrosos e podem facilmente ocupar esses interstícios e se ligar a átomos de oxigênio com coordenação tetraédrica, octaédrica ou até mesmo pentacoordenados (BUSCA, 2020).

Os íons Al^{3+} localizados nos interstícios tetraédricos extra rede são quase que indistinguíveis dos Al^{3+} substituintes na sílica. Quando íons Al^{3+} estão localizados nos interstícios, esses estarão próximos de 5 a 8 tetraedros, sendo três desses tetraedros de Al e os demais de Si. A presença de íons Al^{3+} cria clusters de tetraedros de AlO_4 na estrutura de tetraedros de SiO_4 , formando uma estrutura com distribuição não uniforme de Al (BUSCA, 2020). Na Figura 16 está apresentado um íon Al^{3+} em uma estrutura hipotética tipo quartzo ocupando um sítio tetracoordenado, conforme Figura 16 (b), e também uma com o interstício vazio, conforme Figura 16 (a).

Figura 16 – Modelo empírico para localização de íons Al^{3+} no interstício de uma estrutura amorfa do tipo quartzo: (a) interstício vazio de uma sílica-alumina e (b) interstício ocupado em uma sílica-alumina.

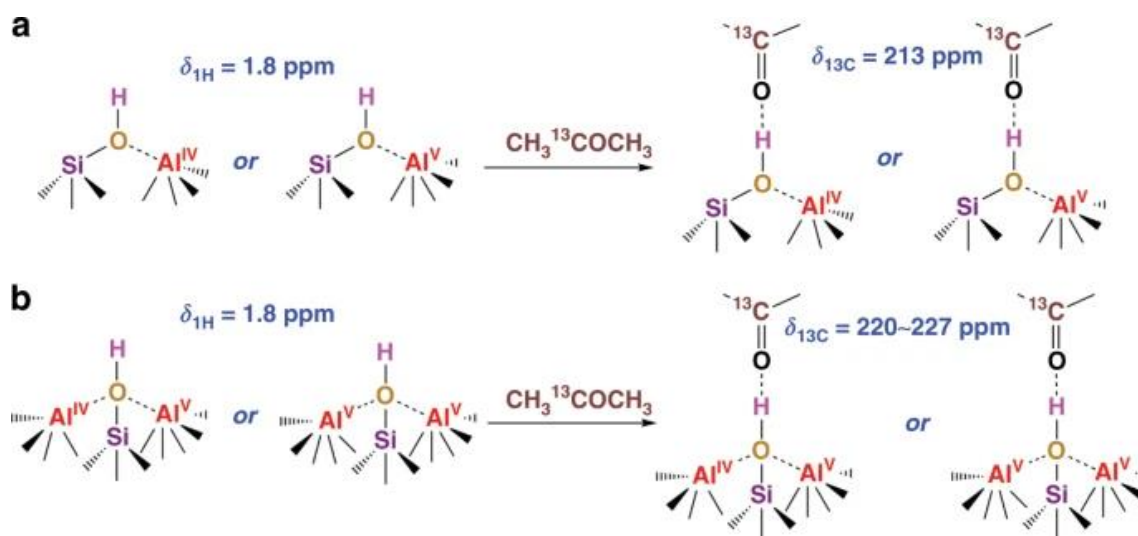


Fonte: Adaptado de Busca (2020).

Por outro lado, sílicas-aluminas com elevado teor de Al_2O_3 , maior que 20% (m/m), são essencialmente materiais bifásicos, constituídos por misturas de uma fase amorfa de sílica-alumina com uma fase de alumina incorporada a ela. Em geral, por uma fase segregada de alumina correspondente à estrutura gamma-alumina ($\gamma-Al_2O_3$), contendo silicatos isolados na superfície (BUSCA, 2020; MOUAT et al., 2015).

Wang et al. (2020) verificaram que as sílicas-aluminas com elevado teor de Al podem ter sua acidez melhorada. A presença de espécies de Al adicional próximo a grupos SiOH pode melhorar a acidez da sílica-alumina devido ao efeito sinérgico entre dois átomos de Al pentacoordenados (Al^V) ou um Al^{IV} e um Al^V próximos a grupos silanóis. Na Figura 17 estão apresentados os modelos de sítios ácidos de Brønsted em sílica-alumina amorfas com 10% (m/m) de Al (a) e 50% (m/m) de Al (b). Os autores avaliaram a interação de moléculas de propanona com as sílicas-aluminas com 10% e 50% de Al por RMN (Ressonância Magnética Nuclear) de carbono-13 e verificaram deslocamento químico maior para a sílica-alumina com 50% de Al, ou seja, a sílica-alumina com maior quantidade de Al tem sua acidez de Brønsted melhorada (WANG et al., 2020).

Figura 17 – Modelos propostos para sítios ácidos de Brønsted em sílicas-aluminas por (a) um centro de Al próximo a SiOH e (b) dois centros de Al próximo a SiOH.



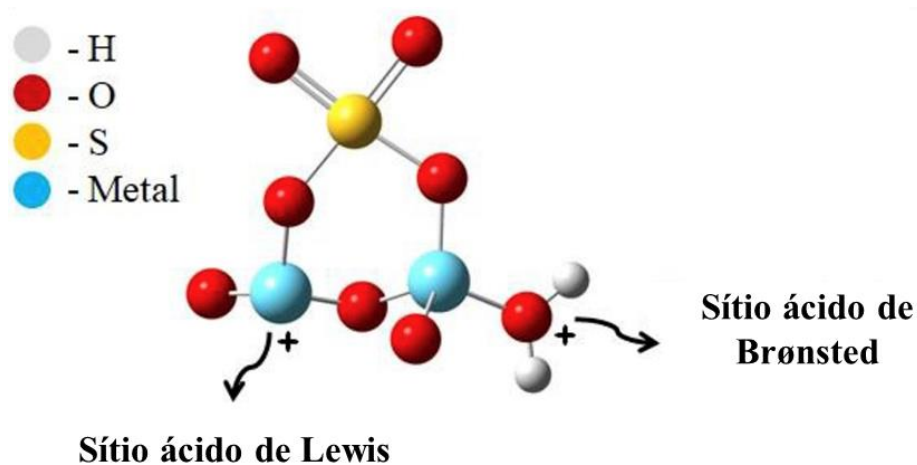
Fonte: Wang et al. (2020).

Devido à sua baixa acidez comparada às zeólitas, as sílicas-aluminas são pouco exploradas no hidroprocessamento de ácidos graxos e ésteres. Entretanto, apresentam algumas características que favorecem sua utilização nesse tipo de reação que incluem a presença de mesoporos e a elevada área específica (AYANDIRAN et al., 2022; SONI et al., 2020). A utilização de técnicas que possam melhorar a acidez das sílicas-alumina é uma alternativa que pode possibilitar sua aplicação em reações que envolvem sítios ácidos, como é o caso da hidredesoxigenação do ácido oleico.

3.6.3 Óxidos sulfatados

A acidez de catalisadores heterogêneos como os óxidos metálicos, pode ser melhorada pela inserção de grupos sulfatos em sua superfície. Óxidos metálicos sulfatados apresentam aplicações em diversos tipos de reação, tais como esterificação, isomerização, desidratação e hidrólise (SHEN et al., 2016; VIEIRA et al., 2017). A acidez desses materiais é melhorada devido à presença de sítios ácidos de Brønsted que são vizinhos a sítios ácido de Lewis. Os sítios ácidos de Lewis apresentam forte acidez devido ao efeito indutivo provocado pela presença do grupo sulfato ligado ao cátion metálico que o torna deficiente em elétrons. Na Figura 18 está representado o esquema de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis presentes em óxidos metálicos tetravalentes sulfatados (VIEIRA et al., 2018).

Figura 18 – Representação esquemática dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em óxidos metálicos tetravalentes sulfatados.



Fonte: Adaptado de Vieira et al. (2018).

De modo geral, os óxidos metálicos mássicos apresentam baixa área específica, que é um fator crucial no desempenho catalítico. Nesse sentido, trabalhos vêm sendo desenvolvidos com intuito de suportar óxidos metálicos sulfatados em sólidos micro ou mesoporosos, tais como, as zeólitas e sílicas mesoporosas.

Vieira et al. (2017) verificaram que a modificação da zeólita HZSM-5 com óxido de lantânio sulfatado (SLO/HZ) é capaz aumentar a acidez externa do catalisador. A acidez externa foi determinada por Py-FTIR empregando colidina como molécula sonda. Os valores obtidos para a HZSM-5 e para o SLO/HY foram, respectivamente, 34 e 46 $\mu\text{mol g}^{-1}$. As modificações realizadas contribuíram para o aumento da atividade catalítica na reação de esterificação de ácido oleico com metanol. (SHEN et al., 2016) avaliaram a atividade catalítica de ZrO_2 sulfatado suportado em sílica mesoporosa na conversão de celulose a 5-hidroximeitilfurfural. A elevada atividade catalítica foi atribuída a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, além da presença de poros de diferentes dimensões no material.

Catalisadores de óxidos metálicos sulfatados suportados também se mostraram eficientes em reação de hidrodessoxigenação. Yang et al. (2017) avaliaram a atividade de nanopartículas de Ru suportadas em sílica dopada com ZrO_2 sulfatada ($\text{SZrO}_2\text{-Ru/SiO}_2$) na hidrodessoxigenação de fenol. Os autores observaram uma melhora na seletividade ao cicloexano empregando esse catalisador comparado ao catalisador sem a presença de óxido de zircônio sulfatado (Ru/SiO_2). A elevada atividade catalítica foi atribuída ao efeito sinérgico entre os sítios metálicos (Ru) e os sítios ácidos provenientes do óxido de zircônio sulfatado, que

facilita a transferência de moléculas intermediárias entre ambos. Além disso, os autores observaram elevada atividade do catalisador em ciclos de reuso.

O óxido de nióbio sulfatado foi utilizado em reações de esterificação e transesterificação e apresentou elevada eficiência. Da Conceição et al. (2016) avaliaram a atividade catalítica de óxido de nióbio sulfatado ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4$) na reação de esterificação e transesterificação de óleo de macaúba com etanol. Os autores observaram elevada atividade catalítica e estabilidade em ciclos catalíticos subsequentes. (Sturt, Vieira e Moura (2019) avaliaram a atividade catalítica do óxido de nióbio sulfatado calcinado a 300 °C ($300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$) na reação de esterificação de ácido oleico com metanol. O catalisador apresentou atividade catalítica elevada se comparado ao Nb_2O_5 , devido, principalmente, ao aumento de sítios ácidos de Brønsted. Além disso, $300\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ apresentou pouca redução na conversão mesmo quando avaliado após quatro ciclos de reação.

O óxido de nióbio mesoporoso sulfatado (MNO-S) foi avaliado por Ngee et al. (2014) na reação de formação de 5-hidroximetilfurfural a partir da desidratação de açúcares. Os autores avaliaram o MNO-S calcinado a 100 °C, 300 °C e 400 °C e observaram elevada atividade catalítica comparando ao óxido de nióbio mesoporoso não sulfatado (MNO) e com o óxido de nióbio comercial, resultado que está relacionado com o aumento da acidez e da área específica do catalisador. No mesmo trabalho, foi observado que a temperatura de calcinação se mostrou um fator importante com relação ao grupo sulfato. Ao aumentar a temperatura de calcinação, a quantidade de grupos sulfato diminui. Por outro lado, MNO-S calcinado a 100 °C apresentou baixa incorporação do grupo sulfato na estrutura, sendo observado ainda a redução da sua atividade catalítica em ciclos de reação subsequentes (NGEE et al., 2014).

O grupo sulfato contribui para o aumento da proporção de sítios ácidos de Brønsted e também para o aumento da força dos sítios ácidos. Os sítios ácidos de Brønsted podem contribuir para o hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos, uma vez que eles podem atuar na desidratação de álcoois que são formados na reação de HDO de ácidos graxos levando a formação de hidrocarbonetos (CAO et al., 2022; PHAN; LEE, 2020; STRAPASSON et al., 2023). Entretanto, a utilização de catalisadores contendo óxidos metálicos sulfatados aplicados ao hidrocessamento de ácidos graxos e compostos relacionados é pouco explorada na literatura. Portanto, uma melhor investigação desses catalisadores para esse tipo de reação possibilitará o desenvolvimento de novos catalisadores para obtenção de biocombustíveis.

3.7 Catalisadores bimetálicos aplicados ao hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos

Além dos catalisadores monometálicos, catalisadores bimetálicos vêm sendo estudados no hidrocessamento de ácidos graxos e ésteres apresentando algumas vantagens, que incluem melhora na dispersão dos metais ao suporte e redução de custo e redução da quantidade de metais nobres utilizados.

Niu et al. (2020) sintetizaram catalisadores de Pt suportado em zeólita S1 (Pt/S1) e Pt e Ni suportados em S1 (PtNi/S1). O tamanho de partículas de metálicas em Pt/S1 foi de 5,73 nm, enquanto no catalisador bimetálico apresentou tamanho de partículas PtNi de 1,46 nm com distribuição uniforme sobre o suporte. A atividade dos catalisadores foi avaliada na reação de hidredesoxigenação de estearato de metila. PtNi/S1 apresentou atividade catalítica superior comparado ao catalisador monometálico a 340 °C e 360 °C. Os autores observaram também que o catalisador bimetálico apresentou maior seletividade à desoxigenação e formação de hidrocarbonetos de cadeia carbônica de tamanho correspondente ao do querosene, o que está relacionado com a atividade do Ni em reações de craqueamento de ligações C-C (NIU et al., 2020).

Cheah et al. (2020) avaliaram a atividade de catalisadores monometálicos de Pd, Cu e Ni e bimetálicos Pd_xCu_(100-x) e Pd_xNi_(100-x) suportados em carvão ativado na desoxigenação de ácido oleico empregando tetralina como fonte de hidrogênio. Em todos os catalisadores foi utilizado 5% (m/m) de metal em relação ao suporte, sendo que na notação dos catalisadores bimetálicos x corresponde à porcentagem de Pd. Os autores observaram melhora na seletividade a heptadecano quando foi empregado o catalisador bimetálico Pd₆₀Cu₄₀ se comparado aos catalisadores monometálicos, o que foi atribuído à melhora na transferência de hidrogênio, contribuindo para as reações de hidrogenação e desoxigenação (CHEAH et al., 2020).

No trabalho de Li et al. (2023b) catalisadores de Pt e Sn suportado em SAPO-11 foram avaliados no hidrocessamento de ésteres. Os autores observaram maior seletividade a isoalcanos quando o Pt-Sn/SAPO-11 (24,9%), se comparado com os catalisadores monometálicos, em que para Pt/SAPO-11 a seletividade foi de 18,8% e para Sn/SAPO-11 foi de zero. O aumento da seletividade a isoalcanos quando o catalisador bimetálico foi empregado foi associado à maior acidez do catalisador e a formação de partículas menores de Pt (LI et al., 2023b).

As rotas de reação, seletividade e distribuição dos produtos formados no hidrocessamento de ácidos graxos e ésteres apresenta forte influência do *design* do

catalisador, no que se refere ao tipo de metal utilizado, suporte, distribuição do metal no suporte, tamanho de partícula, área específica, acidez, dentre outros fatores (CHENG et al., 2014; FENG et al., 2019b; NIU et al., 2020). Entretanto, fatores operacionais, tais como, temperatura, pressão de H₂, tempo de reação ou velocidade espacial também influenciam na distribuição e composição dos produtos (LI et al., 2022).

3.8 Influência de parâmetros operacionais no hidrocessamento de ácidos graxos e ésteres

A temperatura de reação é um dos parâmetros que mais influenciam no hidrocessamento de ácido graxos e ésteres, principalmente no que se refere a distribuição dos produtos, formação de isômeros e de hidrocarbonetos aromáticos. Na Tabela 3 estão apresentadas as influências da temperatura e da pressão na desoxigenação de ácidos graxos e ésteres. De modo geral, temperaturas de reação maiores tendem a aumentar a conversão, ao passo que favorecem a formação de hidrocarbonetos de cadeia menor.

Elevadas temperaturas de reação favorecem a quebra de ligações C-C aumentando a seletividade a hidrocarbonetos de cadeia curta. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que as reações de hidroisomerização são levemente exotérmicas enquanto as reações de craqueamento são endotérmicas. Portanto, temperaturas menores favorecem a isomerização e temperaturas maiores favorecem as reações de craqueamento (YANG et al., 2019). Comportamento similar também foi observado para a desoxigenação de estearato de metila empregando Pt/S1 e PtNi/S1 como catalisadores (NIU et al., 2020) e na desoxigenação de metil ésteres com catalisador de Ni/HZSM-5 (CHEN et al., 2016).

Feng et al., (2019b) avaliaram o efeito da temperatura na seletividade a hidrocarbonetos de C₄-C₈, C₉-C₁₅ e C₁₆-C₁₈ na desoxigenação de ácido oleico empregando como catalisador Ni/ZSM-5 (Si/Al = 300, Ni = 7% (m/m)). Ao aumentar a temperatura de reação de 240 °C para 260 °C, os autores observaram aumento no rendimento de hidrocarbonetos de C₄-C₈ e houve redução no rendimento de C₁₆-C₁₈. Os autores também observaram que temperaturas mais altas de reação favoreceram a formação de hidrocarbonetos aromáticos. O aumento da formação de hidrocarbonetos aromáticos com o aumento da temperatura está relacionado com a formação de olefinas leves provenientes do craqueamento e desidrogenação de hidrocarbonetos de cadeia maior nos sítios ácidos de Brønsted. As olefinas leves podem sofrer reações do tipo Diels-Alder nos sítios ácidos de Lewis formando cicloalcanos. Estes, por sua vez, podem sofrer reação de

desidrogenação-aromatização sob os sítios ácidos de Brønsted e formar hidrocarbonetos aromáticos (CHEN et al., 2015).

O parâmetro LHSV (do inglês, *Liquid Hourly Space Velocity*) é uma medida de velocidade espacial e está relacionado com o tempo de residência dos reagentes no reator em contato com o catalisador apresentando influência na conversão e na distribuição dos produtos obtidos no hidrocessamento. Chen et al. (2016) observaram alteração na conversão de metil ésteres sob diferentes LHSV's (1, 2, 4, 8, 10 h⁻¹). Ao aumentar a LHSV de 1 para 10 h⁻¹ houve redução na conversão de 92,7% para 76,9%. Entretanto, houve aumento na seletividade a alcanos líquidos. A baixa LHSV, os reagentes têm tempo suficiente para as reações de desoxigenação, isomerização e craqueamento. Elevada LHSV contribui para o aumento de hidrocarbonetos líquidos devido a redução das reações de craqueamento. Comportamento similar foi observado por Yang et al. (2019) na desoxigenação de ácido oleico empregando 7% Ni/SAPO-11 como catalisador em reator batelada. Ao aumentar o tempo de reação de 1 h para 5 h, a razão entre isoalcanos e alcanos (C_{iso}/C_n) aumenta de 0,2 para 2,2.

No trabalho de Arumugam et al. (2023) o desempenho catalítico do Ni/h-HZSM-5, em que h-HZSM-5 corresponde a HZSM-5 com estrutura hierárquica na hidrodessoxigenação do ácido oleico. Ao aumentar a pressão de H₂ de 50 para 90 bar foi observado aumento na taxa de hidrodessoxigenação em relação à descarbonilação/descarboxilação. Desse modo, houve aumento no rendimento de C₁₈ e redução de C₁₇ (ARUMUGAM et al., 2023).

A partir do levantamento da literatura apresentado no Quadro 2, nota-se que a escolha das condições operacionais adequadas juntamente com o desenvolvimento de catalisadores, é fundamental no hidrocessamento de ácidos graxos e ésteres, pois possibilita aumentar a seletividade a hidrocarbonetos específicos, controlando sua composição no que se refere a formação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular (C₁-C₄), isômeros, hidrocarbonetos aromáticos, além de reduzir custos com o processo, principalmente ao se operar em temperaturas menores.

Quadro 2 – Influência da temperatura, pressão e catalisadores na conversão e seletividade no hidroprocessamento de ácidos graxos e compostos relacionados.

Catalisador	Reagente	T (°C)	P (MPa)	Conversão (%)	Seletividade (%)				Referência
					C1-C4	C5-C7	C8-C16	C17-C18	
Ni/HZSM-5 Si/Al=25	Metil ésteres	260	0,4	69,3	9,7	7,5	31,5	49,1	(CHEN et al., 2016)
		280	0,4	78,6	9,9	8,7	30,9	45,8	
		300	0,8	91,8	2	9,4	29,3	44,5	
		300	1,2	87,4	2,7	8,0	30	47	
					C4-C8	C9-C15	C16-C18		
Ni/ZSM-5 Si/Al=300	Ácido oleico	240	3	91	11	31	28	(FENG et al., 2019b)	
		250		100	15	41	23		
		260		100	23	39	13		
Pt/S1	Estearato de metila	340	3	90	1	2	85	(NIU et al., 2020)	
PtNi/S1		380		100	2	3	96		
		340		100	5,8	8,6	85,6		
		380		100	40	35,4	23,7		
					C15-C18				
Pt/SAPO-11	Ácido oleico	340	4	-	75,5	(LI et al., 2022)			
		380	4	-	98,7				
		420	4	-	80,2				
		380	2	-	91,6				
		380	6	-	94,3				
					C8-C18^a				
Ni/HZSM-5	Ácido oleico	350	5	86	65	(ARUMUGAM et al., 2023)			

^a Rendimento

Fonte: Do autor (2023).

3.9 Análise do estado da arte

A busca por fontes alternativas de energia é, sem dúvida, fundamental para redução dos impactos ambientais causados pela utilização dos combustíveis fósseis e para diversificação da matriz energética. Os biocombustíveis *drop-in* apresentam algumas vantagens em relação os biocombustíveis convencionais. Em um único processo podem ser obtidos hidrocarbonetos de cadeia carbônica de C₁ a C₁₈ e, por serem estruturalmente equivalentes aos combustíveis fósseis, podem ser misturados em maior proporção aos combustíveis fósseis, se comparado, por exemplo ao biodiesel. Além disso, a curto prazo, pode ser uma alternativa promissora para serem utilizados como biocombustíveis no setor aéreo.

Diversos estudos vêm sendo realizados para obtenção de biocombustíveis *drop-in* empregando o hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos. Os principais catalisadores estudados apresentam sítios metálicos obtidos pela utilização de metais de transição, tais como Pt, Pd e Ni suportados em materiais contendo sítios ácidos, como as zeólitas. A utilização desses metais tem se mostrado eficiente. Entretanto, o elevado custo associado a eles, principalmente a Pt e Pd, leva a busca pelo desenvolvimento de novos materiais para serem empregados como catalisadores.

Conforme já apresentado anteriormente, o óxido de nióbio sulfatado tem se mostrado eficiente como catalisador heterogêneo. Entretanto, ele ainda é pouco explorado se comparado com outros óxidos sulfatados. Além disso, os óxidos sulfatados suportados aplicados ao hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos também são pouco explorados na literatura. Nesse sentido, o intuito deste trabalho é avaliar o desempenho no hidrocessamento do ácido oleico de catalisadores Ni e/ou Pt suportados em zeólita HY e sílica-alumina, tanto em sua forma pura quanto modificada com Nb₂O₅ sulfatado com vista a contribuir para o desenvolvimento de novos catalisadores para produção de biocombustíveis.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho para preparo dos catalisadores, realização das caracterizações, testes catalíticos e quantificação estão listados no Quadro 3.

Quadro 3 – Reagentes utilizados para síntese dos catalisadores, caracterização e testes catalíticos.

Reagente	Marca	Pureza (%)
Nitrato de níquel hexahidratado	Sigma-Aldrich	97,0
Tetracloroplatinato de amônio	Sigma-Aldrich	99,0
Sulfato de amônio	Vetec	99,0
Polivinilpirolidona (PVP) MW=40000	Merck	99,0
Hidróxido de sódio	Vetec	97,0
Ácido clorídrico	Vetec	37,0
Etilenoglicol	Vetec	99,0
Ácido nióbbico (HY-340)	CBMM	99,5
Zeólita HY	Tosh Corporation	-
Sílica-alumina (Siral-30)	Sasol	-
Carbeto de silício	-	-
Ácido oleico	Vetec	99,0
Cicloexano	Merck	99,5
Padrão de alcanos (C ₈ -C ₂₀)	Merck	99,0
Tetracosano	Merck	99,0
N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida com trimetilclorosilano, BSTFA:TMCS (99:1)	Merck	99,0
Brometo de potássio	Merck	99,0
Hidrogênio	White Martins	99,99
Nitrogênio	White Martins	99,99

Fonte: Do autor (2023).

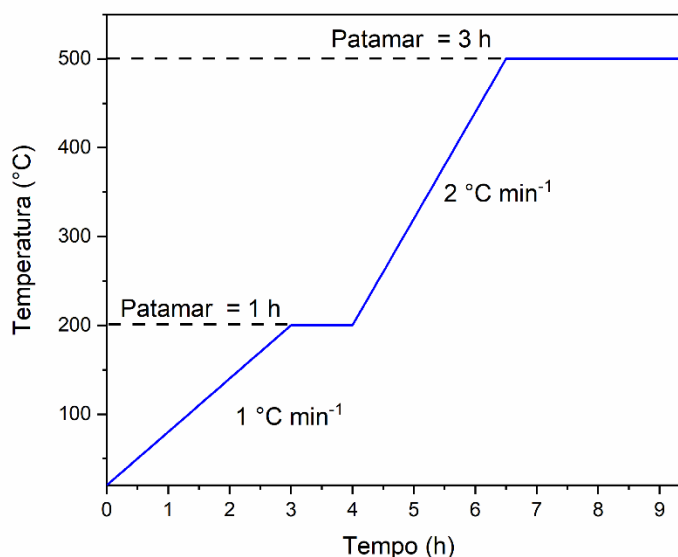
4.2 Preparação dos catalisadores

4.2.1 Zeólita HY e sílica-alumina amorfa

A zeólita HY, em sua forma protônica, foi fornecida pela Tosoh Corporation e apresenta razão Si/Al = 3. Já a sílica-alumina (SiAl), comercialmente conhecida como Siral 30, foi fornecida pela Sasol e apresenta 30% de SiO₂ e 70% de Al₂O₃. Ambos os materiais foram calcinados em forno tipo mufla em atmosfera estática empregando taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 200 °C, com patamar de 1 h a 200 °C, e aquecimento até

500 °C a 2 °C min⁻¹ e mantido a nessa temperatura por 3 h. Na Figura 19 está representado esquematicamente a programação de temperatura utilizada no tratamento térmico da HY e SiAl.

Figura 19 – Programação de temperatura empregada no tratamento térmico.



Fonte: Do autor (2023).

4.2.2 Zeólita HY e sílica-alumina modificadas com Nb₂O₅ sulfatado

O Nb₂O₅ foi obtido por meio do tratamento térmico do ácido nióbio (HY-340) a 500 °C por 5 h empregando taxa de aquecimento de 7,5 °C min⁻¹ sob atmosfera estática em um forno tipo mufla. O HY-340 foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Para a preparação da zeólita HY e da SiAl modificadas com óxido de nióbio sulfatado, a zeólita HY ou SiAl e o Nb₂O₅, na proporção de 10% (m/m) de Nb₂O₅ em relação à HY ou à SiAl foram adicionados a uma solução aquosa de (NH₄)₂SO₄, 3,0 mol L⁻¹, na proporção de 15 mL de solução para 1 g de HY ou SiAl e Nb₂O₅. A mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 24 h. Depois disso, o material foi filtrado, lavado com uma pequena porção de água deionizada (3,5 mL para 1 g de sólido) com intuito de retirar todo sólido contido no béquer empregado na síntese. O material obtido foi seco em estufa a 60 °C por 15 h e submetido a tratamento térmico empregando a programação de temperatura esquematizada na Figura 19. Os materiais obtidos foram designados como SNb/HY e SNb/SiAl.

Na Figura 20 está apresentado um esquema dos procedimentos empregados para a síntese da SNb/HY e SNb/SiAl. A síntese do Nb₂O₅ sulfatado puro foi realizada previamente

empregando os mesmos procedimentos. As condições empregadas na sulfatação foram escolhidas com base em testes de sulfatação do óxido de nióbio empregando diferentes condições experimentais. Uma vez que a zeólita HY pode sofrer desaluminização até mesmo empregando baixa concentração de ácido, optou-se por realizar a sulfatação com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Os resultados obtidos para sulfatação do óxido de nióbio empregando diferentes condições experimentais estão apresentados na forma de artigo no Apêndice A.

Figura 20 – Esquema síntese SNb-HY e SNb-SiAl.



Fonte: Do autor (2023).

4.2.3 Preparação dos catalisadores contendo Ni

O $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado à HY, SiAl, SNb/HY e SNb/SiAl pelo método de impregnação a umidade incipiente. Para isso, uma massa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ correspondente a 5% (m/m) de Ni em relação a HY, SiAl, SNb/HY e SNb/SiAl foi adicionada em água deionizada na proporção de 1 mL de solvente para 1 g de material sólido. A solução concentrada contendo o precursor foi gotejada aos poucos sobre o material sólido e homogeneizada utilizando almofariz e pistilo de ágata de modo a obter impregnação homogênea. A proporção de 5% (m/m) de Ni foi escolhida de acordo com a literatura (KUMAR et al., 2014). O sólido obtido foi seco em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 horas e submetido a um tratamento térmico em calcinador empregando reator de quartzo em U com fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} empregando a programação de temperatura da Figura 19. Os catalisadores foram designados Ni/HY, Ni/SNb-HY, Ni/SiAl e Ni/SNb-SiAl.

4.2.4 Obtenção das nanopartículas de Pt

As nanopartículas de platina foram obtidas de acordo com a metodologia de (SONG et al., 2006) que consiste na redução da platina empregando etilenoglicol em meio básico. Neste caso, o precursor de platina utilizado foi o $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$. Para a síntese, 0,096 g de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ foi solubilizada em 6,6 mL de etilenoglicol puro em um balão de fundo redondo de duas bocas e volume de 50 mL. Em seguida, 6,6 mL de solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em etilenoglicol foi adicionada ao balão. A mistura foi aquecida até $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Após atingir essa temperatura, alíquotas do sobrenadante foram retiradas do balão com intuito de avaliar a redução da Pt. As leituras foram realizadas em intervalos de 30 min e analisadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível empregando espectrofotômetro Thermo Scientific (Genesys 10S UV-Vis) na região de 200 a 800 nm. A redução completa da Pt foi obtida com 120 min de reação. Sendo assim, o período empregado para síntese das nanopartículas foi de 180 min para garantir a completa redução.

Após a síntese, as nanopartículas foram obtidas por precipitação utilizando 1,1 mL de solução de HCl 2 mol L^{-1} seguida de centrifugação a 3500 rpm até a completa precipitação das nanopartículas. O sobrenadante foi retirado do tubo Falcon e o precipitado foi redisperso em uma solução de PVP em etanol na razão de PVP/Pt de 10 (mol/mol), uma vez que foi o melhor resultado obtido por Ribeiro et al. (2014). A redispersão conduzida sob ultrassom utilizando banho ultrassônico (Solidsteel).

4.2.5 Preparo dos catalisadores suportados contendo nanopartículas de Pt

As nanopartículas de platina preparadas foram suportadas sobre a HY, SiAl, SNb/HY e SNb/SiAl e precursores dos catalisadores contendo níquel (Ni/HY, Ni/SNb-HY, Ni/SiAl e Ni/SNb-SiAl) empregando a solução coloidal preparada no item 4.2.4. O volume da solução coloidal empregado foi calculado de modo a obter teor de Pt igual a 0,5% (m/m) sobre os catalisadores. Para tanto, as nanopartículas coloidais foram sendo adicionadas gota a gota sobre o suporte puro e precursores dos catalisadores contendo níquel e homogeneizados lentamente com o auxílio de uma espátula. Os materiais obtidos foram secos em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h e submetidos a tratamento térmico sob fluxo de ar sintético (75 mL min^{-1}) empregando a programação de temperatura esquematizada na Figura 19. Na Tabela 2 estão apresentados os conjuntos de catalisadores de HY e SiAl.

Tabela 2 – Catalisadores sintetizados para reação de hidroprocessamento do ácido oleico com teor mássico teórico de Ni, Pt e Nb₂O₅.

Catalisadores HY	Ni (%)	Pt (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Catalisadores SiAl	Ni (%)	Pt (%)	Nb ₂ O ₅ (%)
HY	-	-	-	SiAl	-	-	-
Ni/HY	5	-	-	Ni/SiAl	5	-	-
NiPt/HY	5	0,5	-	NiPt/SiAl	5	0,5	-
Pt/HY	-	0,5	-	Pt/SiAl	-	0,5	-
SNb-HY	-	-	10	SNb-SiAl	-	-	10
Ni/SNb-HY	5	-	10	Ni/SNb-SiAl	5	-	10
Pt/SNb-HY	-	0,5	10	Pt/SNb-SiAl	-	0,5	10
NiPt/SN-HY	5	0,5	10	NiPt/SNb-SiAl	5	0,5	10

Fonte: Do autor (2023).

4.3 Caracterização dos catalisadores

4.3.1 Difratomia de raios X

A Difratomia de Raios X (DRX) é uma técnica utilizada para caracterização de sólidos cristalinos fornecendo suas informações estruturais. Por meio da técnica é possível determinar de modo qualitativo as fases presentes em uma amostra.

As análises de DRX foram realizadas com intuito de comprovar as características estruturais dos materiais referentes à identificação de fases cristalinas. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku (Miniflex), empregando radiação Cu-K α que apresenta comprimento de onda de 0,15406 nm, com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Os padrões de difração foram obtidos em intervalo de 5 a 80° (2 θ), com velocidade do goniômetro de 2° min⁻¹. As fases cristalinas dos materiais foram identificadas empregando fichas cristalográficas disponíveis na base de dados ICSD (do inglês, *Inorganic Crystal Structure Database*).

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado por meio da Equação de Scherrer (Equação 1) (CULLITY, 1978).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Em que:

D: é o tamanho médio do cristalito;

0,9: fator adimensional associado a forma das partículas

λ : é o comprimento de onda associado à fonte de raios X (0,15406 nm);

β : é a largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade;

θ : é o ângulo de difração de Bragg.

A cristalinidade relativa dos catalisadores suportados em HY foi calculada de acordo com a Equação 2 (REN et al., 2020).

$$Cristalinidade (\%) = \left(\frac{\text{Área } DRX_{\text{Catalisador suportado}}}{\text{Área } DRX_{\text{Padrão}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que:

$\text{Área } DRX_{\text{Catalisador suportado}}$: é a área abaixo da curva de DRX obtida para os catalisadores suportados em HY.

$\text{Área } DRX_{\text{Padrão}}$: é a área abaixo da curva de DRX obtida para a HY.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Catálise e Adsorção Aplicada (LACAp) do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia da Universidade Federal de São Carlos (CPqMAE/UFSCar).

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A Espectroscopia de infravermelho envolve a interação da radiação na região do infravermelho com vibrações moleculares. Essa técnica mede as transições entre níveis de energia vibracional molecular como resultado da absorção de radiação no infravermelho. Os grupos funcionais presentes em uma molécula apresentam vibrações características. A análise da frequência é utilizada para identificar a presença e ausência de vários grupos funcionais em um determinado composto (LARKIN, 2011).

Os grupos funcionais presentes nos catalisadores foram identificados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por reflectância total atenuada, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 256 scans, em equipamento Vertex 70V, Bruker. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise Instrumental da Escola de Engenharia da UFLA (LABMAI/EENG).

4.3.3 Análises termogravimétricas

A análise termogravimétrica (TG) permite avaliar a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo sob atmosfera inerte ou oxidante. Já a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que faz medições da temperatura da amostra e de um material de referência termicamente inerte mantidos sob a mesma programação de temperatura. As medições de temperatura são diferenciais, uma vez que registra a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, em função da temperatura ou tempo (IONASHIRO, 2004).

As análises termogravimétricas (TG) e térmica diferencial (DTA) foram realizadas com intuito de avaliar a estabilidade térmica dos sólidos HY, SNb-HY, SiAl e SNb-SiAl e estimar o teor de sulfato nas amostras. As análises foram realizadas em analisador termogravimétrico modelo SDT Q600, TA Instruments sob atmosfera de nitrogênio (30 mL min^{-1}), com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em faixa de temperatura que variou de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ no Laboratório de Catálise e Adsorção Aplicada (LACAp) do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia da Universidade Federal de São Carlos (CPqMAE/UFSCar).

4.3.4 Medidas de adsorção e dessorção de N_2

As propriedades texturais dos suportes e catalisadores foram determinadas por meio de medidas de adsorção e dessorção de N_2 . As análises foram realizadas em equipamento ASAP 2420 (Micromeritics) a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de condensação do N_2 . Antes das análises, as amostras foram tratadas a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, sob vácuo, para eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. Após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas à adsorção de N_2 com pressão relativa (P/P_0) variando de 0 a 1. Para os suportes e catalisadores contendo a zeólita HY, a área externa e volume de microporos foram obtidos empregando o método t-plot. Para os catalisadores e suportes contendo sílica-alumina amorfa, a área específica foi obtida por meio do método BET (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938). A distribuição do diâmetro de poros foi determinada empregando o método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). As medidas de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas no CPqMAE/UFSCar.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas com intuito de avaliar a distribuição e tamanho de partículas. Para tanto, foi empregado um microscópio JEOL JEM-2100, com canhão de elétrons LaB6 e tensão de aceleração de 200 kV. Além disso, o microscópio possui detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) que permite estimar o teor dos metais em diversos pontos do catalisador. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico empregando banho ultrassônico e 2 gotas da mistura foram adicionadas a uma grade de cobre de 400 mesh recoberta por um filme de carbono. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNANO) localizado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura em Modo Transmissão

A microscopia eletrônica de varredura em modo transmissão foi realizada para o NiPt/SNb-HY e NiPt/SNb-SiAl com intuito de realizar o mapeamento dos elementos que compõem esses catalisadores. As análises foram realizadas empregando as mesmas amostras utilizadas na análise de MET em microscópio eletrônico de transmissão Thermo Fischer/FEI Titan Cubed Themis com tensão de aceleração de 200 kV. As análises foram realizadas no LNNANO localizado no CNPEM.

4.3.7 Redução com H₂ à temperatura programada

A redução com H₂ à temperatura programada é uma técnica de caracterização utilizada para avaliar a redução de espécies químicas sob uma programação de temperatura com fluxo de H₂, em geral, diluído em um gás inerte. As análises de redução com H₂ à temperatura programada (RTP-H₂) foram realizadas com intuito de identificar espécies redutíveis presentes nos materiais, a faixa de temperatura de redução, o teor de redução e auxiliar na escolha da temperatura de ativação dos catalisadores. As análises de RTP-H₂ foram realizadas em equipamento AutoChem 2920 (Micromeritics) no LACAp do CPqMAE/UFSCar. Antes das análises, as amostras foram pré-tratadas sob fluxo de N₂, 50 mL min⁻¹, a 200 °C por 30 min empregando taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹. Após o pré-tratamento, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e aquecida até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C

min⁻¹, sob fluxo de H₂ (10% V/V em N₂). As medidas de H₂ consumido foram realizadas por meio do detector de condutividade térmica.

4.3.8 Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível

A espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível (DRS-UV-Vis, do inglês *Diffuse Reflectance Spectroscopy Ultraviolet-Visible*) é um fenômeno para obter informações espectroscópicas. Geralmente é utilizado para obter espectro de amostras em pó. O espectro de refletância é obtido pela coleta e análise da radiação eletromagnética refletida na superfície em função da frequência ou comprimento de onda (BLITZ, 1998).

A espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível permite obter informações sobre o estado de oxidação de metais de transição, sendo uma técnica complementar às demais realizadas. As análises foram realizadas em espectrofotômetro *Thermo Scientific* modelo *Evolution 300*, com porta amostra de teflon e janela de quartzo. As análises foram realizadas a temperatura ambiente na região de 200 a 800 nm no CPqMAE/UFSCar.

Os resultados de refletância foram tratados com a função Kubelka-Munk, $F(R)$, a qual está apresentada na Equação 3 que converte os dados de reflectância em absorbância.

$$F(R) = \frac{100(100 - R)^2}{2R} \quad (3)$$

Em que R é a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade de radiação refletida pela referência, sendo a amostra de referência o óxido de magnésio.

4.3.9 Dessorção de NH₃ à temperatura programada

A técnica de dessorção de NH₃ à temperatura programada (DTP-NH₃) é uma técnica empregada para avaliar a acidez de sólidos. A quantificação da NH₃ quimissorvida na amostra dá um indicativo da sua acidez. Nessa análise a NH₃ é adsorvida sobre a amostra e, em seguida, submetida a dessorção da NH₃ adsorvida sob uma programação de temperatura. Além disso, a técnica permite obter informações sobre a força dos sítios ácidos (NIWA; KATADA, 2013).

As análises de DTP-NH₃ foram realizadas para determinar a força dos sítios ácidos presentes nos catalisadores no mesmo aparato utilizado para realizar as reações de RTP-H₂. As amostras (100 mg) foram pré-tratadas sob fluxo de He, 30 mL min⁻¹, a 550 °C por 30 min, para retirada de impurezas do material, empregando taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Depois, as

amostras foram resfriadas até 200 °C empregando taxa de resfriamento de 30 °C min⁻¹. Em seguida, foram submetidas a adsorção de NH₃ (10% NH₃/He), 10 mL min⁻¹ a 200 °C por 30 min. Depois disso, o fluxo foi trocado para He (30 mL min⁻¹) e mantido sob essas condições por 1 h, de modo a remover a NH₃ que não foi adsorvida. A dessorção da NH₃ foi conduzida pelo aumento da temperatura de 200 °C a 550 °C a uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹, com patamar de 30 min a 550 °C.

Análises de TPD-NH₃ foram realizados empregando uma etapa de redução dos catalisadores bimetálicos com intuito de verificar as mudanças do catalisador com a redução. Para tanto, as amostras foram pré-tratadas sob fluxo de He, 30 mL min⁻¹, a 550 °C por 30 min, para retirada de impurezas do material, empregando taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Em seguida, foram resfriadas até 350 °C empregando taxa de resfriamento de 30 °C min⁻¹ e reduzidas a 350 °C por 2 h empregando H₂ (10% V/V em N₂). Logo após, as amostras foram resfriadas até 200 °C empregando taxa de resfriamento de 30 °C min⁻¹ com fluxo de He (30 mL min⁻¹) e foram submetidas a adsorção de NH₃ (10% NH₃/He), 10 mL min⁻¹ por 30 min. Depois disso, o fluxo foi trocado para He (30 mL min⁻¹) e mantido sob essas condições por 1 h, de modo a remover a NH₃ que não foi adsorvida. A dessorção da NH₃ foi conduzida pelo aumento da temperatura de 200 °C a 550 °C a uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹, com patamar de 30 min a 550 °C.

4.3.10 Adsorção e dessorção de piridina seguida de análise de espectroscopia na região do infravermelho

A acidez de Brønsted e de Lewis dos suportes e catalisadores bimetálicos foi determinada por meio da técnica de espectroscopia na região de infravermelho utilizando piridina como molécula sonda em um Vertex70, Bruker, com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 scans. Antes de cada análise, foi realizado um *background* na temperatura de aquisição dos espectros a 150 °C, com fluxo de argônio (100 mL min⁻¹). As amostras, na forma de pastilhas de aproximadamente 10 mg, foram submetidas a tratamento térmico a 350 °C por 60 min sob fluxo de Ar. Logo após, a temperatura do sistema foi reduzida para 150 °C e o espectro FTIR da amostra foi obtido nessa temperatura. Em seguida, vapor de piridina (Sigma-Aldrich, 99,0%) foi injetado ao sistema contendo a amostra até a saturação dos sítios ácidos, a qual foi observada pelo aumento da intensidade de uma banda de referência. Após atingir a saturação, o excesso de piridina e a porção fisicamente adsorvida foram purgados com Ar (100 mL min⁻¹).

Espectros foram adquiridos de modo a acompanhar a dessorção da piridina, o que foi observado até que não houvesse mais variação da intensidade das bandas. A concentração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis foram determinadas empregando as áreas das bandas de absorção em torno de 1545 e 1450 cm^{-1} , respectivamente. As absorvidades utilizadas para o cálculo da concentração dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted foram 1,23 $\text{cm} \mu\text{mol}^{-1}$ e 1,73 $\text{cm} \mu\text{mol}^{-1}$ para a ligação da piridina nos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, respectivamente (TAMURA; SHIMIZU; SATSUMA, 2012).

4.4 Avaliação dos catalisadores

Os testes catalíticos foram realizados empregando ácido oleico 5% (m/m) diluído em ciclohexano em reator de leito fixo operado com fluxo contínuo em um PID-ENG&Tech Microactivity Reactor modelo 11198. Para os testes empregaram-se 200 mg de catalisador diluídos em 200 mg de carbeto de silício (SiC), 60 Mesh. Antes de cada teste, o reator foi pré-aquecido por 1 h a 350 °C sob fluxo de N_2 (30 mL min^{-1}) com intuito de remover umidade e preparar o reator para a ativação do catalisador. Após esse período, a alimentação de N_2 foi substituída por H_2 (30 mL min^{-1}) e os catalisadores foram reduzidos a 350 °C por 2 h. Em seguida, a temperatura do reator foi reduzida para 290 °C. A mistura reacional foi alimentada ao reator empregando uma bomba de alta pressão (Gilson, modelo 307) com vazão de 0,1 mL min^{-1} , simultaneamente, o sistema reacional foi pressurizado até 5 MPa.

O efluente do reator foi direcionado a um separador gás/líquido e os compostos líquidos foram condensados em um sistema resfriado. As amostras líquidas foram coletadas em intervalo de 20 min em vials de 2 mL empregando um amostrador automático. A reação foi conduzida por 10 h e os resultados coletados a partir de 6 h, pois se alcançou o estado estacionário. Portanto, os dados empregados para os cálculos de conversão e distribuição dos produtos líquidos são correspondentes às últimas 4 h do teste. As condições reacionais foram escolhidas de acordo com a literatura (CHEN et al., 2016; PHAN; LEE, 2020). Os testes catalíticos foram realizados no CPqMAE/UFSCar.

4.4.1 Análise dos produtos líquidos

As amostras líquidas, previamente derivatizadas com BSTFA:TMCS, foram analisadas em cromatógrafo Shimadzu (GC-2014) com detector de ionização em chama. Para tanto, 20 μL da amostra coletada foi adicionada em um vial de 2,0 mL juntamente com 20 μL de

BSTFA:TMCS (99:1). O vial foi fechado, a mistura foi agitada e mantida sob aquecimento em banho de glicerina a 70 °C por 30 min. Após esse período, com a mistura a temperatura ambiente, 50 µL de solução de tetradecano (padrão interno, 50 ppm) em ciclohexano e 910 µL de ciclohexano foi adicionado ao vial. No Quadro 4 estão apresentados os principais parâmetros empregados nas análises cromatográficas. Na Figura 22 está apresentado a programação de temperatura empregada nas análises cromatográficas, enquanto nas Figuras B1 e B2 (Apêndice B) estão apresentados cromatogramas típicos obtidos.

Quadro 4 – Parâmetros utilizados nas análises cromatográficas.

Parâmetro	Especificação
Volume injetado (µL)	1
Razão split	1:30
Temperatura do injetor (°C)	270
Temperatura do detector (°C)	290
Gás de arraste, He (mL min ⁻¹)	1,41
Coluna	Rtx-5ms (30 m x 0,25 µm x 0,25 mm)
Temperatura do forno	Patamar 1: 1 min a 70 °C; Rampa 1: 150 °C a 10 °C min ⁻¹ ; Patamar 2: 1 min a 150°C; Rampa 2: 250 °C a 4°C min ⁻¹ ; Patamar 3: 5 min a 250 °C.

Fonte: Do Autor (2023).

A quantificação dos hidrocarbonetos presentes nos produtos da reação foi realizada empregando curva analítica formada pelos hidrocarbonetos lineares de C₈ a C₂₀ empregando as concentrações de 2, 4, 8 e 16 ppm. O tetracosano foi utilizado como padrão interno empregando a mesma concentração para quantificação das amostras.

Com intuito de avaliar os compostos desconhecidos presentes nos produtos líquidos, as amostras foram analisadas empregando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) em um Agilent 7890A. Para tanto, foram empregadas as mesmas condições de análises apresentadas no Quadro 4. As análises de GC/MS foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Instrumentais (LBMAI) da UFLA.

A conversão do ácido oleico (X_{AO}) foi calculada de acordo com a Equação 4.

$$X_{AO} = \frac{C_{AO,0} - C_{AO}}{C_{AO,0}} \times 100 \quad (4)$$

em que $C_{AO,0}$ é concentração de ácido oleico na mistura reacional e o C_{AO} é a concentração de ácido oleico após a reação.

A concentração do ácido oleico foi determinada por meio de curva analítica empregando as concentrações de 50, 100, 200 e 400 ppm de ácido oleico e o tetracosano como padrão interno na mesma concentração empregada para quantificação das amostras.

O rendimento mássico (Y_i) dos produtos presentes na fase líquida foi determinado de acordo com a Equação 5.

$$Y_i = \frac{C_i}{\sum_{n=1}^n (C_i)} \times 100 \quad (5)$$

em que C_i é a concentração mássica do produto i e $\sum_{n=1}^n (C_i)$ é o somatório da concentração de todos os produtos líquidos.

O balanço de carbono foi calculado de acordo com a Equação 6. Na equação, n_i é o número de mol do produto i , n_{ci} o número de carbonos do produto i e $n_{\text{ácido oleico}}$ é o número de mol de ácido oleico.

$$\text{Balanço de carbono (\%)} = \frac{\sum_{n=1}^n n_i \times n_{ci}}{n_{\text{ácido oleico}} \times 18} \quad (6)$$

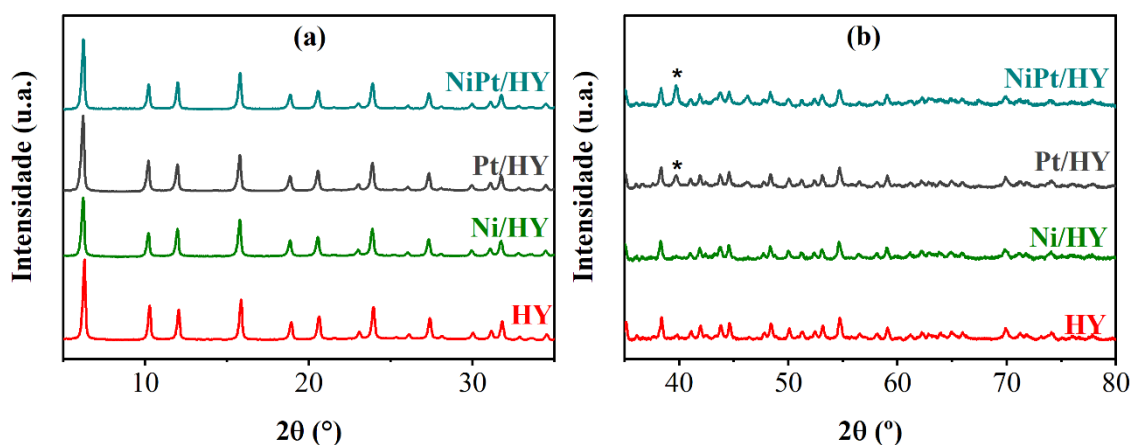
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Difratomia de raios X: catalisadores suportados em HY

Na Figura 21 estão apresentados os difratogramas de raios X obtidos para HY e catalisadores monometálicos e bimetálico de Ni e Pt suportados em HY. Os difratogramas mostram padrão de difração característico da faujasita com picos de difração mais intensos a 2θ iguais a $6,4^\circ$, $10,2^\circ$, 12° , $15,9^\circ$, $18,8^\circ$, $20,6^\circ$, 24° , $27,5^\circ$ e $31,95^\circ$ correspondendo aos planos cristalográficos (111), (220), (311), (331), (511), (440), (533), (642) e (555), respectivamente [ICSD – 049555]. Não foi observada variação no perfil de difração após a adição de Ni o que pode estar associado ao baixo teor de NiO e à elevada dispersão do metal. Além disso, o NiO apresenta picos de difração de maior intensidade em 2θ igual a $37,4^\circ$, $43,4^\circ$ e $62,9^\circ$ que coincidem com os picos de difração da HY (YENUMALA; MAITY; SHEE, 2016). Em 2θ igual a $39,7^\circ$, identificado por * na Figura 21, pode ser observado um pico de baixa intensidade para o Pt/HY e NiPt/HY que está associado à Pt metálica (RIBEIRO et al., 2014). Utilizando a equação de Scherrer foi calculado o tamanho médio de cristalito para a Pt de 23 e 24 nm para a Pt/HY e NiPt/HY, respectivamente.

Figura 21 – Difrátograma de raios X para catalisadores suportados em HY (o * indica os picos correspondentes à Pt).



Fonte: Do Autor (2023).

Na Tabela 3 estão apresentados os dados de cristalinidade relativa obtidos para os catalisadores de HY. Para o Ni/HY, Pt/HY e NiPt/HY observa-se ligeira redução na cristalinidade em relação à HY.

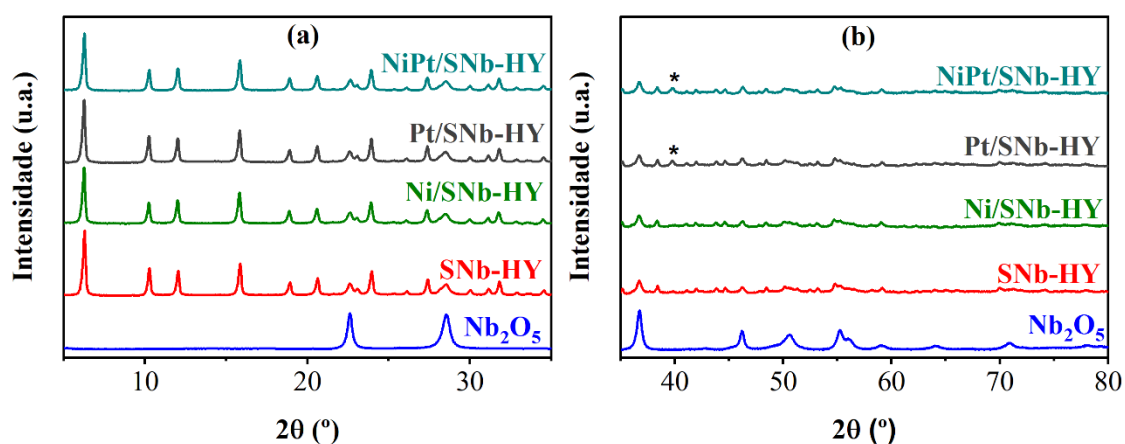
Tabela 3 – Cristalinidade relativa para os catalisadores suportados em HY e SNb-HY.

Catalisador	Cristalinidade Relativa (%)	Catalisador	Cristalinidade Relativa (%)
HY	100	SNb-HY	100
Ni/HY	91	Ni/SNb-HY	105
Pt/HY	92	Pt/SNb-HY	99
NiPt/HY	88	NiPt/SNb-HY	106

Fonte: Do Autor (2023).

Na Figura 22 estão apresentados os difratogramas de raios X obtidos para SNb-HY e os catalisadores monometálicos e bimetálico de Ni e Pt suportados na SNb-HY. Para o SNb-HY, Ni/SNb-HY, Pt/SNb-HY e NiPt/SNb-HY observa-se a presença de picos de difração característicos do Nb₂O₅ em 2 θ iguais a 22,6°, 28,5°, 36,7°, 46,1°, 50,5° e 55,3° correspondendo aos planos cristalográficos (001), (100), (101), (002), (110) e (102), respectivamente (GOMES et al., 2023; GOMES; MOHALLEM, 2021, 2022). Observa-se também que os picos de difração da HY não foram modificados após a sulfatação. Assim, como observado para os catalisadores contendo Ni suportado em HY, para os catalisadores de Ni suportados em SNb-HY não foram observados picos de difração do NiO.

Figura 22 – Difratograma de raios X para catalisadores suportados em SNb-HY (o * indica os picos correspondentes à Pt).



Fonte: Do autor (2023).

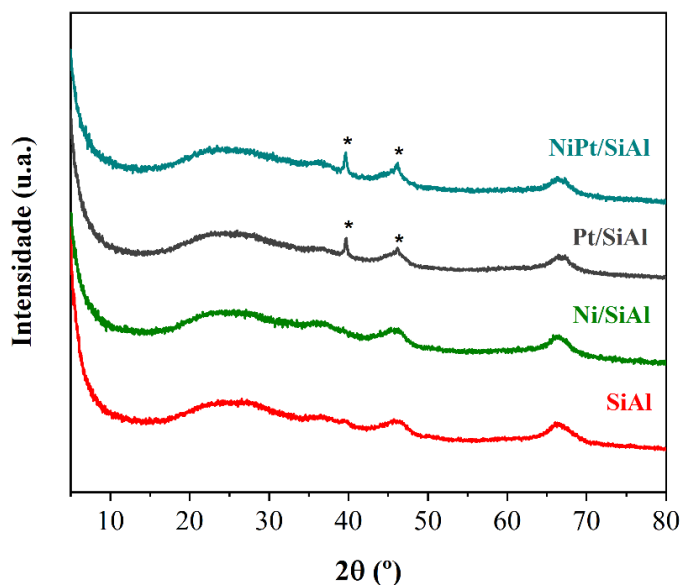
Em 2θ igual a $39,7^\circ$ (identificado por * na Figura 22), pode ser observado um pico de baixa intensidade para o Pt/SNb-HY e NiPt/SNb-HY que está associado à Pt metálica (RIBEIRO et al., 2014). Utilizando a equação de Scherrer foi calculado o tamanho médio de cristalito para a Pt de 27 e 21 nm para a Pt/HY e NiPt/HY, respectivamente.

Conforme pode ser observado na Tabela 2, o procedimento de sulfatação não contribuiu para a redução da cristalinidade da HY. Além disso, observa-se que os catalisadores de Ni e Pt suportados na SNb-HY não apresentaram redução da cristalinidade.

5.1.2 Difratomia de raios X: Catalisadores suportados em SiAl

Na Figura 23 estão apresentados os difratogramas de raios X obtidos para a SiAl e catalisadores de monometálicos e bimetálico de Ni e Pt suportados em SiAl. A SiAl é um material amorfo e apresenta sinal largo e de baixa intensidade em torno de $26,2^\circ$, característico do halo amorfo. Além disso, também são observados picos de baixa intensidade correspondentes a γ -Al₂O₃ em 2θ igual a $39,4^\circ$, $45,9^\circ$ e $66,9^\circ$, referentes aos planos cristalinos (111), (200) e (220), respectivamente, [ICSD – 030267].

Figura 23 – Difrátograma de raios X para catalisadores suportados em SiAl (o * indica os picos correspondentes à Pt).



Fonte: Do autor (2023).

Após adição de Ni à SiAl, não foram observados picos de difração do NiO, assim como não foram observados para HY e SNb-HY, o que pode estar associado ao baixo teor de Ni. No trabalho de Botin et al. (2023) picos de difração do NiO foram identificados para o NiO

suportado em γ - Al_2O_3 para materiais contendo teor de Ni maior que 6% (m/m) (BOTIN et al., 2023).

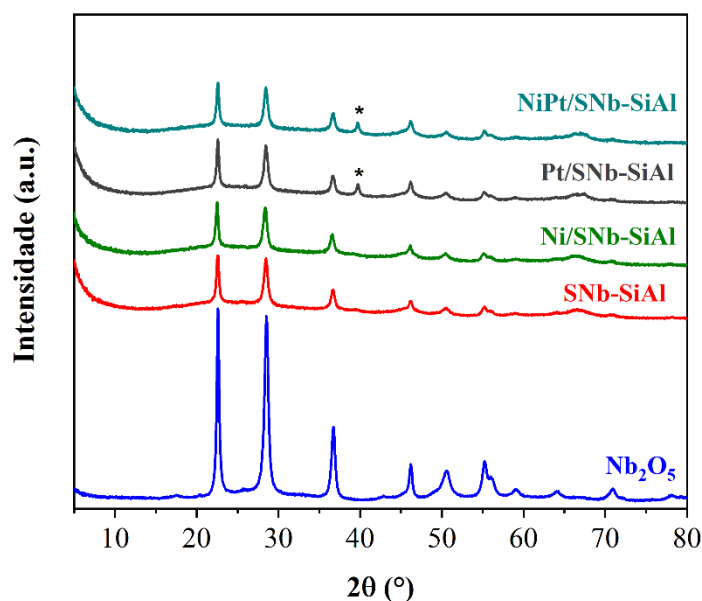
Quando o NiO é suportado em Al_2O_3 pode ocorrer a formação de NiAl_2O_4 . Entretanto, picos de difração do NiAl_2O_4 não foram identificados no difratograma de raios X da Ni/SiAl e NiPt/SiAl. Esse comportamento pode estar associado ao baixo teor de Ni nos materiais. No trabalho de Marinho et al. (2021) picos de difração do NiAl_2O_4 foram identificados com maior intensidade em matrizes contendo Al_2O_3 quando o teor foi superior a 5% (m/m). Além disso, os picos de difração do NiAl_2O_4 são próximos aos picos de difração da γ - Al_2O_3 (MARINHO et al., 2021).

Para os catalisadores Pt/SiAl e NiPt/SiAl foram observados picos de difração referentes à Pt, em 2θ a $39,7^\circ$ e $46,2^\circ$. Por meio da equação de Scherrer foi possível estimar o tamanho médio de cristalito das partículas de Pt, as quais foram de aproximadamente 17 nm e 22 nm para Pt/SiAl e NiPt/SiAl, respectivamente. No trabalho de Rioux et al. (2005) os autores identificaram picos de difração de Pt para partículas acima de 4 nm (RIOUX et al., 2005).

Na Figura 24 estão apresentados os difratogramas de raios X obtidos para a SNb-SiAl e catalisadores monometálicos e bimetálico de Ni e Pt suportados em SNb-SiAl. Para os catalisadores suportados em SNb-SiAl, observa-se a presença de picos de difração do Nb_2O_5 . Assim como observados para os demais catalisadores contendo Ni, também não foram observados picos de difração de Ni em Ni/SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl. Por outro lado, foram observados pico de difração da Pt em Pt/SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl em 2θ igual a $39,7^\circ$. Por meio da equação de Scherer, foi possível estimar o tamanho médio de cristalito das partículas de Pt e para ambos os catalisadores o valor obtido foi de aproximadamente 20 nm.

A partir das análises de DRX obtidas para os catalisadores suportados em SiAl verificou-se que o procedimento de sulfatação não modificou a estrutura da SiAl. Além disso, não foram identificados picos de difração de NiO e NiAl_2O_4 que, como já mencionado anteriormente, pode estar associado ao baixo teor de Ni. Nesse sentido, outras técnicas de caracterização, como, por exemplo, o RTP- H_2 poderá contribuir para identificação dessas espécies.

Figura 24 – Difratoograma de raios X para catalisadores suportados em SNb-SiAl (o * indica os picos correspondentes à Pt).



Fonte: Do autor (2023).

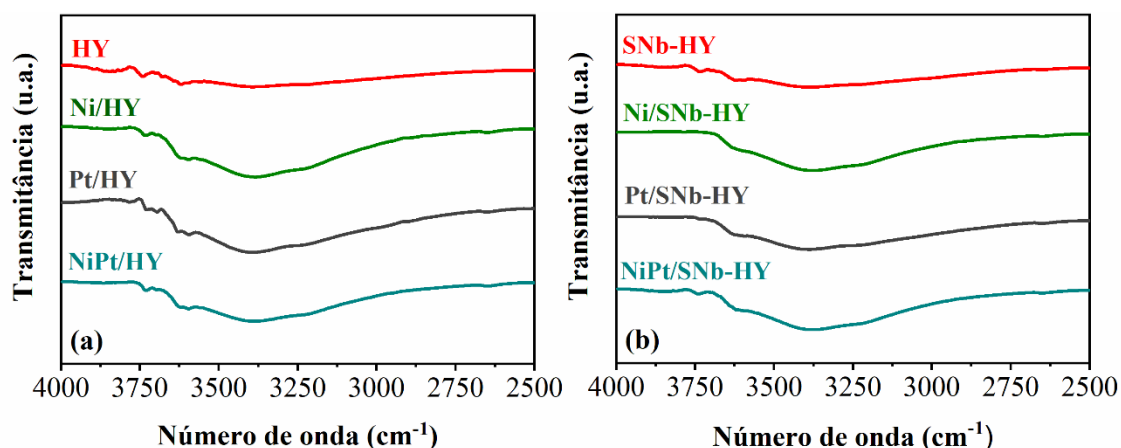
5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho: Catalisadores suportados em HY

Na Figura 25 (a) estão apresentados os espectros obtidos na região do infravermelho para a HY e catalisadores de Ni e Pt suportados na HY de 4000 a 2500 cm^{-1} . Já na Figura 25 (b) estão apresentados os espectros obtidos para a SNb-HY e catalisadores de Ni e Pt suportados na SNb-HY na mesma faixa espectral. A banda em torno de 3380 cm^{-1} corresponde ao estiramento de grupos OH de Si-(OH)-Al, vibração de ligação OH de grupos silanóis terminais (Si-OH), além da presença de vibrações do tipo Al-OH característicos de Al fora da rede presentes em espécies, tais como, Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{AlO}(\text{OH})$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$ (RESENDE et al., 2020).

Na Figura 26 (a) estão apresentados os espectros de FTIR na região de 2000 a 400 cm^{-1} para a zeólita HY, assim como para Ni/HY, Pt/HY e NiPt/HY. Os espectros obtidos para HY e para os catalisadores de Ni e Pt monometálicos e bimetálico são similares ao espectro obtido para a HY pura. Isso está associado ao baixo teor de NiO e Pt presentes nos catalisadores. A banda em torno de 1630 cm^{-1} corresponde a vibração das ligações de água adsorvida na zeólita (RAMLI; AMIN, 2015). As bandas em 1180 cm^{-1} e 817 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, da estrutura T-O-T (T = Si, Al) (SHAN et al., 2021). Já a banda em 1045 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico de grupos T-O-T externo (DADASHI et al., 2020). Na Figura 26 (b) estão apresentados os espectros obtidos para o SNb-

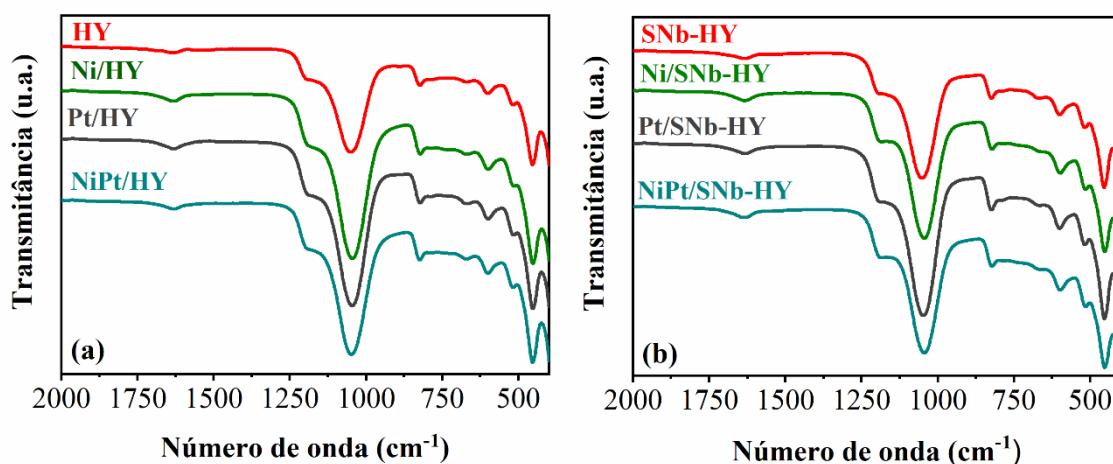
HY, Ni/SNb-HY, Pt/SNb-HY e NiPt/SNb-HY e, assim como observado para os catalisadores monometálicos e bimetálico de Ni e Pt suportados na HY, apresentam bandas características da zeólita HY.

Figura 25 – Espectros de FTIR de 4000 a 2500 cm^{-1} catalisadores suportados em HY (a) e SNb-HY (b).



Fonte: Do autor (2023).

Figura 26 – Espectros de FTIR de 2000 a 400 cm^{-1} para catalisadores suportados em HY (a) e SNb-HY (b).

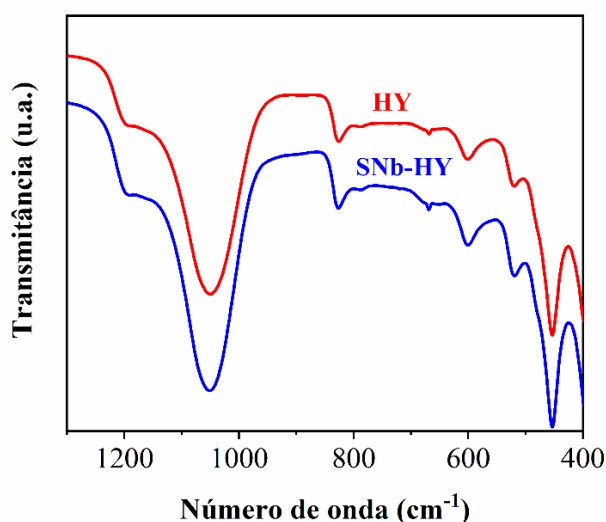


Fonte: Do autor (2023).

Já na Figura 27 estão apresentados os espectros de FTIR obtidos HY e para SNb-HY com destaque na região de absorção do grupo sulfato (900 a 1300 cm^{-1}) e do Nb_2O_5 (abaixo de 900 cm^{-1}). O espectro da SNb-HY é similar ao obtido para a HY pura. A similaridade entre os espectros está associada ao fato de que o grupo sulfato absorve na região de 1300 cm^{-1} a 900 cm^{-1} que é a mesma região de absorção da estrutura T-O-T presente na HY. Além disso, a

quantidade de grupo sulfato presente no SNb-HY é baixa. Entretanto, foi observado um aumento na intensidade da banda de absorção de 1300 a 900 cm^{-1} após a sulfatação, que pode ser atribuído à contribuição do grupo sulfato. A banda em torno de 600 cm^{-1} presente na HY corresponde às vibrações do anel duplo de 6 membros (D6R) presente nas faujasitas (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003; JENA et al., 2023). Para a SNb-HY, observa-se um aumento da intensidade da banda em torno de 600 cm^{-1} . Esse comportamento pode estar associado à contribuição das vibrações das ligações Nb-O-Nb do Nb_2O_5 , conforme pode ser observado na Figura A2 (Apêndice A) (STURT; VIEIRA; MOURA, 2019).

Figura 27 – Espectros obtidos para HY e SNb-HY.

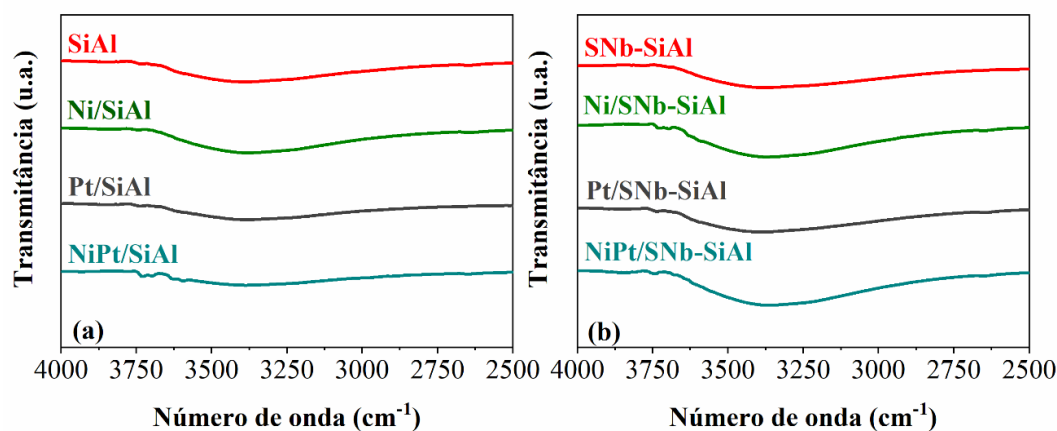


Fonte: Do autor (2023).

5.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho: catalisadores suportados em SiAl

Na Figura 28 (a) estão apresentados os espectros de FTIR obtidos para a SiAl pura e para os catalisadores de Ni e Pt monometálicos e bimetálicos suportados na SiAl na região de 4000 a 2500 cm^{-1} . Já na Figura 30 (b) estão apresentados os espectros obtidos para o SNb-SiAl e catalisadores monometálicos e bimetálico suportados na SNb-SiAl. A banda em torno de 3370 cm^{-1} se refere ao estiramento de grupos OH presentes na estrutura da Si-Al (SANCHEZ ESCRIBANO et al., 2017).

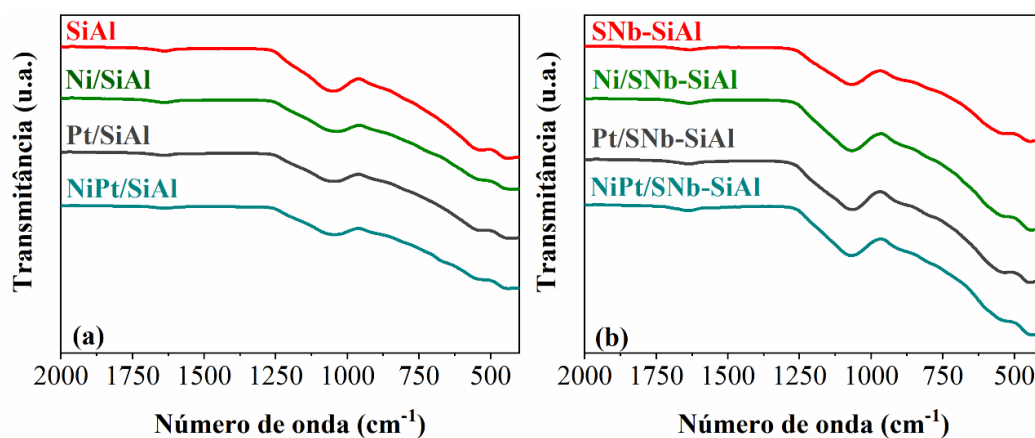
Figura 28 – Espectros de FTIR de 4000 a 2500 cm^{-1} para catalisadores suportados em SiAl (a) e SNb-SiAl (b).



Fonte: Do autor (2023).

Na Figura 29 (a) estão apresentados os espectros obtidos para a SiAl, Ni/SiAl, Pt/SiAl e NiPt/SiAl. Já na Figura 29 (b) estão apresentados os espectros de SNb-SiAl, Ni/SNb-SiAl, Pt/SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl na região de 2000 a 400 cm^{-1} . A banda de 1642 cm^{-1} corresponde à vibração de moléculas de água adsorvidas na superfície da Si-Al. As bandas próximas a 1044, 908 e 535 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico de ligações T-O-T (T=Al, Si), estiramento simétrico no plano (modo *bending*) e vibração T-O-T (modo *rocking*) (AYANDIRAN et al., 2022; SANCHEZ ESCRIBANO et al., 2017; SONI et al., 2020). Não foram observadas modificações nos espectros de FTIR para os catalisadores suportados se comparado à SiAl pura.

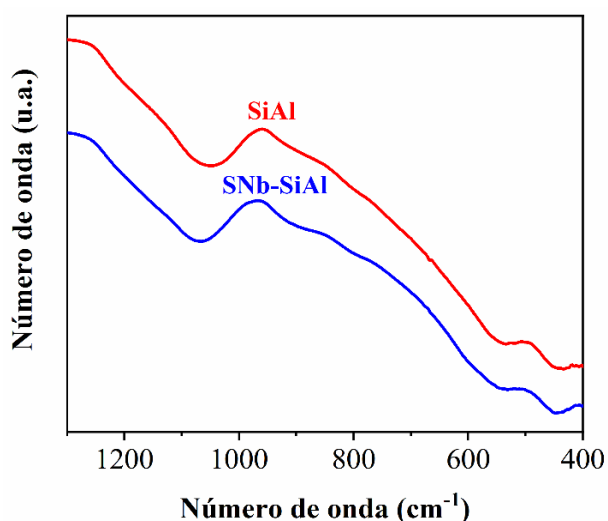
Figura 29 – Espectros de FTIR de 2000 a 400 cm^{-1} para catalisadores suportados em SiAl (a) e SNb-SiAl (b).



Fonte: Do autor (2023).

Os espectros obtidos para o SNb-SiAl e os catalisadores de Ni e Pt monometálicos e bimetálico suportados apresentaram espectros de FTIR similares aos espectros obtidos para a SiAl pura. Por outro lado, conforme pode ser observado pela Figura 30, houve um deslocamento da banda em torno de 1070 cm^{-1} para o SNb-SiAl em relação à SiAl pura, o que pode estar associado à presença do grupo sulfato uma vez que ele absorve na mesma região da estrutura T-O-T da SiAl.

Figura 30 – Espectros obtidos para SiAl e SNb-SiAl.



Fonte: Do Autor (2023).

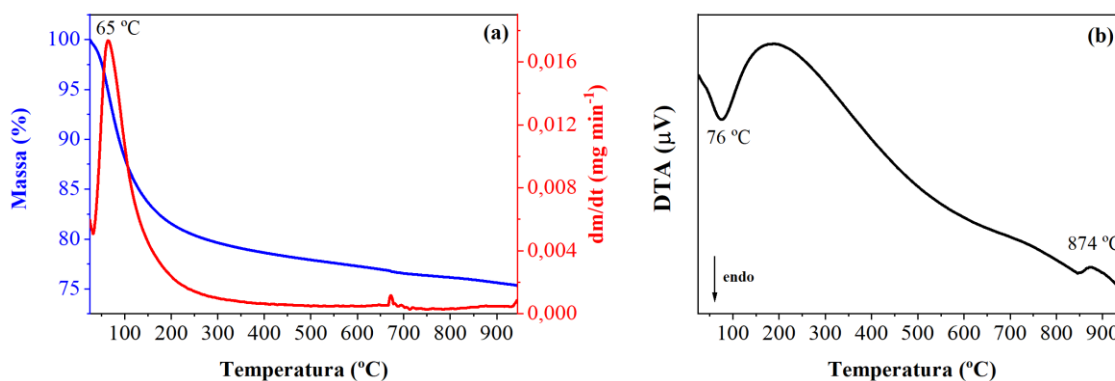
Por meio das análises de FTIR, verificou-se que os materiais monometálicos e bimetálico apresentaram espectros similares aos respectivos catalisadores sem Ni e Pt. Uma vez que o grupo sulfato apresenta absorção na mesma região dos grupos funcionais presentes na HY e na SiAl, sua identificação se torna um pouco dificultada apenas por meio na técnica de FTIR.

5.1.5 Análise termogravimétrica: HY e SNb-HY

Na Figura 31 (a) estão apresentados os perfis de perda de massa (TG), representado pela curva azul, e a derivada do perfil de perda de massa (DTG), representada pela curva vermelha, da zeólita HY. A principal perda de massa da HY ocorre abaixo de 200 °C que está associado à perda de água adsorvida na zeólita. Por meio da DTA da HY, a qual está apresentada na Figura 31 (b), é observado um evento endotérmico em torno de 75 °C que está associado ao calor envolvido na evaporação da água adsorvida na HY. Já o evento exotérmico que ocorre em torno

de 875 °C está associado à desidroxilação da HY que leva ao colapso de sua estrutura (TRIGUEIRO et al., 2002).

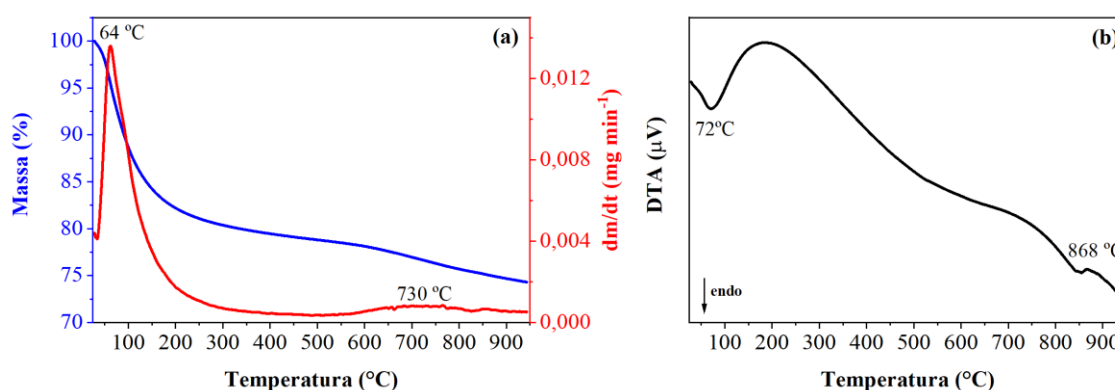
Figura 31 – Perfis TG e DTG (a) e DTA (b) para HY.



Fonte: Do autor (2023).

As análises de TG e DTG para a SNb-HY estão apresentadas na Figura 32 (a). A perda de massa abaixo de 200 °C está associada à água adsorvida na SNb-HY. Já a perda de massa acima de 500 °C está associada aos grupos sulfato do SNb-HY (MAO et al., 2011). Por meio da perda de massa da SNb-HY foi estimado a quantidade de grupo sulfato, que corresponde à 1,9% (m/m). A partir do perfil DTA da SNb-HY apresentado na Figura 32 (b), observa-se um evento endotérmico em torno de 72 °C que está associado à evaporação de água adsorvida na SNb-HY e o evento exotérmico em torno de 868 °C está associado à desidroxilação da HY, como já mencionado anteriormente.

Figura 32 – Perfis TG e DTG (a) e DTA (b) para SNb-HY.



Fonte: Do autor (2023).

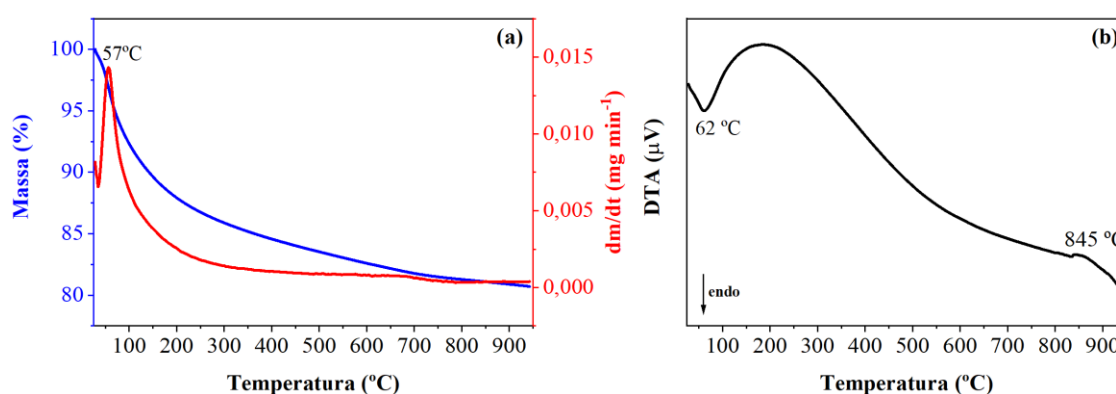
Com base nos resultados de análise termogravimétrica verificou-se que a zeólita HY sofre colapso da estrutura acima de 800 °C e que tratamentos térmicos acima de 550 °C para os

materiais sulfatados leva à decomposição do grupo sulfato. Além disso, observa-se que a sulfatação não modificou a estabilidade térmica da zeólita HY.

5.1.6 Análise termogravimétrica: SiAl e SNb-SiAl

Na Figura 33 (a) estão apresentados perfis TG e DTG da SiAl. Conforme pode ser observado, a principal perda de massa da SiAl ocorre abaixo de 200 °C e está associado à água adsorvida na SiAl. O perfil DTA da SiAl está apresentado na Figura 33 (b) e observa-se um evento endotérmico correspondente a evaporação da água em torno de 62 °C e um evento exotérmico em torno de 845 °C pode associado à transição de fase da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (HUANG et al., 2021).

Figura 33 – Perfis TG e DTG (a) e DTA (b) para SiAl.

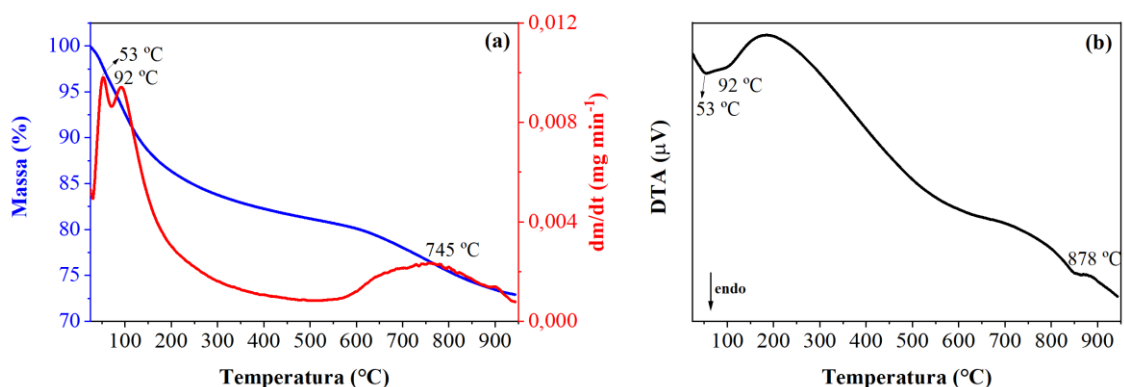


Fonte: Do autor (2023).

Os perfis TG e DTG obtidos para o SNb-SiAl estão apresentados na Figura 34 (a). A perda de massa abaixo de 200 °C está associada à perda de água fisissorvida na SNb-SiAl e ocorre em duas etapas, com máximos a 53 °C e 92 °C. A perda de massa acima de 500 °C está associada a decomposição do grupo sulfato que corresponde a 8,3% em massa.

A partir das perdas de massa para a SiAl e SNb-SiAl acima de 500 °C, foi possível estimar a quantidade de sulfato presente na SNb-SiAl que é de 5,5% em massa. Na Figura 34 (b) está apresentado o perfil DTA obtido para a SNb-SiAl com eventos endotérmicos em torno de 53 °C e 92 °C, correspondentes à evaporação de água fisissorvida. Já o evento endotérmico em torno de 878 °C está associado à mudança de fase da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, conforme já discutido anteriormente.

Figura 34 – Perfis TG e DTG (a) e DTA (b) para SNb-SiAl.



Fonte: Do Autor (2023).

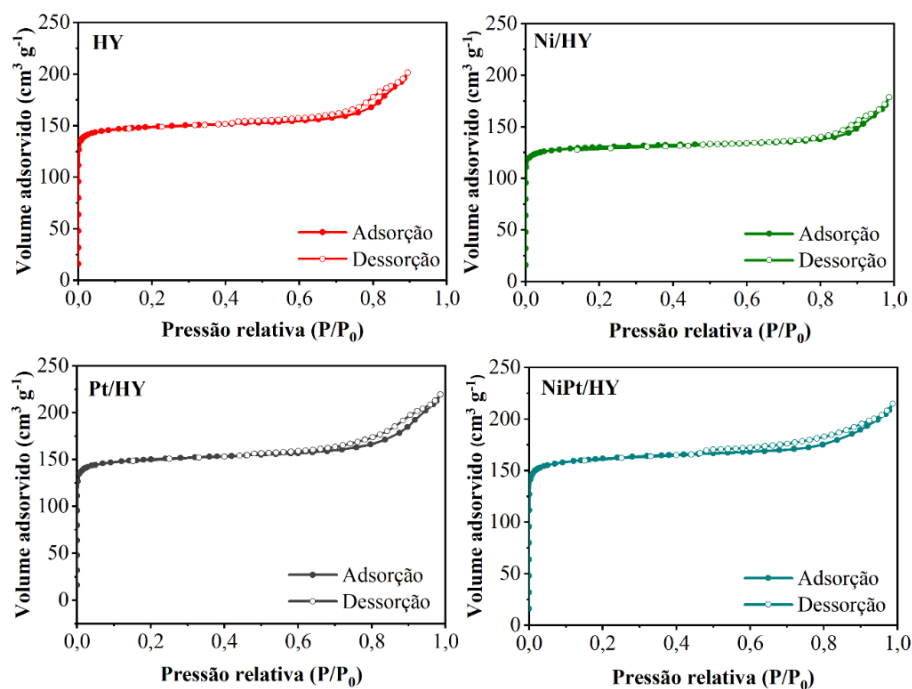
Assim como observado para SNb-HY, as análises termogravimétricas indicaram que a SNb-SiAl apresenta decomposição do grupo sulfato em temperatura superior a 500 °C, indicando a elevada estabilidade térmica dos materiais sulfatados.

5.1.7 Análises de adsorção e dessorção de N₂: catalisadores suportados em HY

Na Figura 35 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas para a HY e catalisadores suportados na HY. De acordo com a IUPAC, as isotermas obtidas são do tipo I, característico de material microporoso. As isotermas apresentaram uma espécie de histerese do tipo H4 que pode estar associado com a formação de cristais agregados de zeólitas, visto que a HY é microporosa (HUSSAIN et al., 2016; THOMMES et al., 2015).

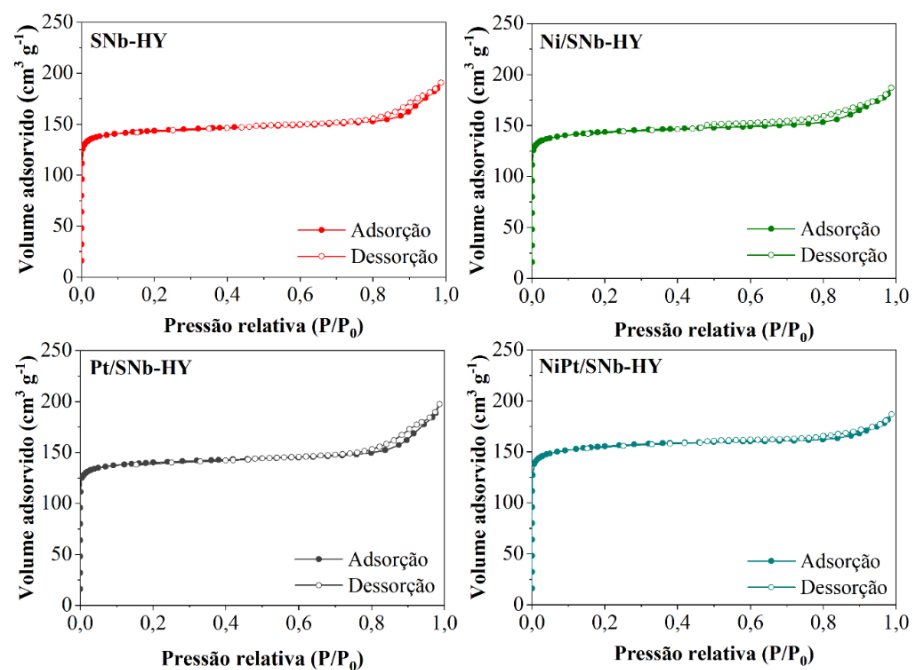
Já na Figura 36 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção obtidos para o SNb-HY e catalisadores de Ni e Pt monometálicos e bimetálicos suportados na SNb-HY. As isotermas de adsorção obtidas para esses materiais, assim como as obtidas para HY, Ni/HY, Pt/HY e NiPt/HY, são do tipo I, e apresentam histerese do tipo H4.

Figura 35 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para catalisadores suportados em HY.



Fonte: Do autor (2023).

Figura 36 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para catalisadores suportados em SNb-HY.



Fonte: Do autor (2023).

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados das propriedades texturais para HY e SNb-HY e catalisadores de Ni e Pt monometálicos e bimetálicos suportados na HY e na SNb-HY.

Para o Ni/HY houve ligeira redução na área externa se comparado com a HY, o que pode estar associado à presença de NiO nos poros e canais da zeólita ocasionando sua oclusão e que também foi acompanhado pela ligeira redução no volume de microporos (RAMLI; AMIN, 2015). Por outro lado, a adição das nanopartículas de Pt à HY proporcionou um aumento na área externa em relação à HY pura, o que pode estar associado à adsorção de moléculas de N₂ sobre as nanopartículas de Pt e sugere, que as nanopartículas estão presentes na superfície externa da HY (DAVIDSON; KLUHERZ; TREWYN, 2018; HANAFI et al., 2014). O volume de microporos não apresentou variação expressiva para o Pt/HY e NiPt/HY.

Tabela 4 – Propriedades texturais para catalisadores suportados em HY e SNb-HY.

Catalisador	Área externa (m² g⁻¹)	Volume de microporos (cm³ g⁻¹)
HY	53	0,21
Ni/HY	43	0,18
Pt/HY	62	0,20
NiPt/HY	70	0,22
SNb-HY	59	0,20
Ni/SNb-HY	65	0,19
Pt/SNb-HY	55	0,19
NiPt/SNb-HY	78	0,21

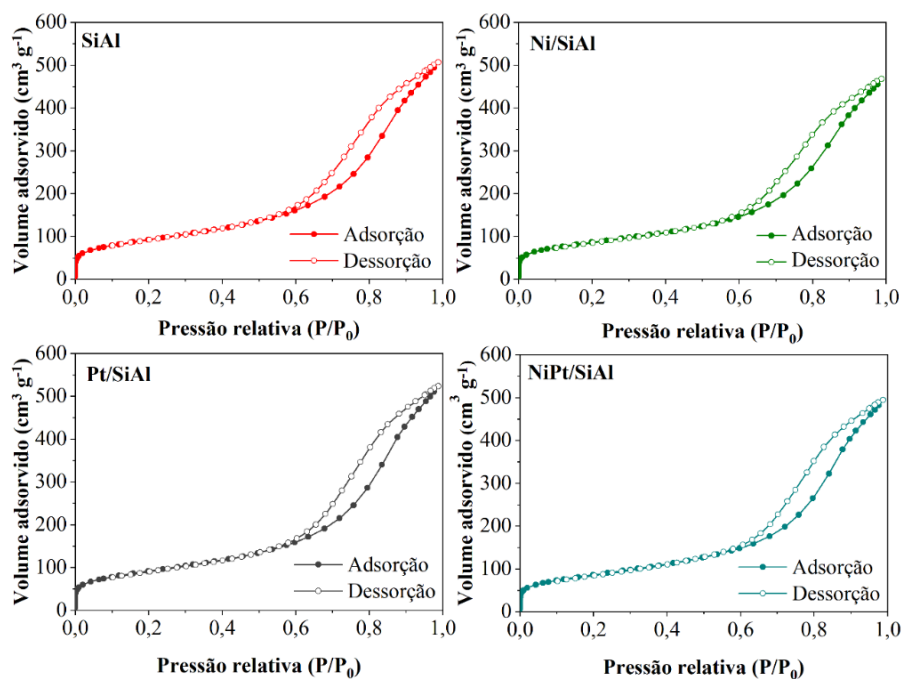
Fonte: Do autor (2023).

O SNb-HY apresentou ligeiro aumento na área externa se comparado com a HY. O mesmo comportamento foi observado por Vieira et al. (2018) para zeólita HZSM-5 modificada com óxido de lantânio sulfatado. Diferente do observado para o Ni/HY, o Ni/SNb-HY apresentou ligeiro aumento na área externa se comparado com a SNb-HY. O NiPt/SNb-HY apresentou aumento expressivo da área externa se comparado com a SNb-HY, assim como observado para o NiPt/HY.

5.1.8 Análises de adsorção e dessorção de N₂: catalisadores suportados em SiAl

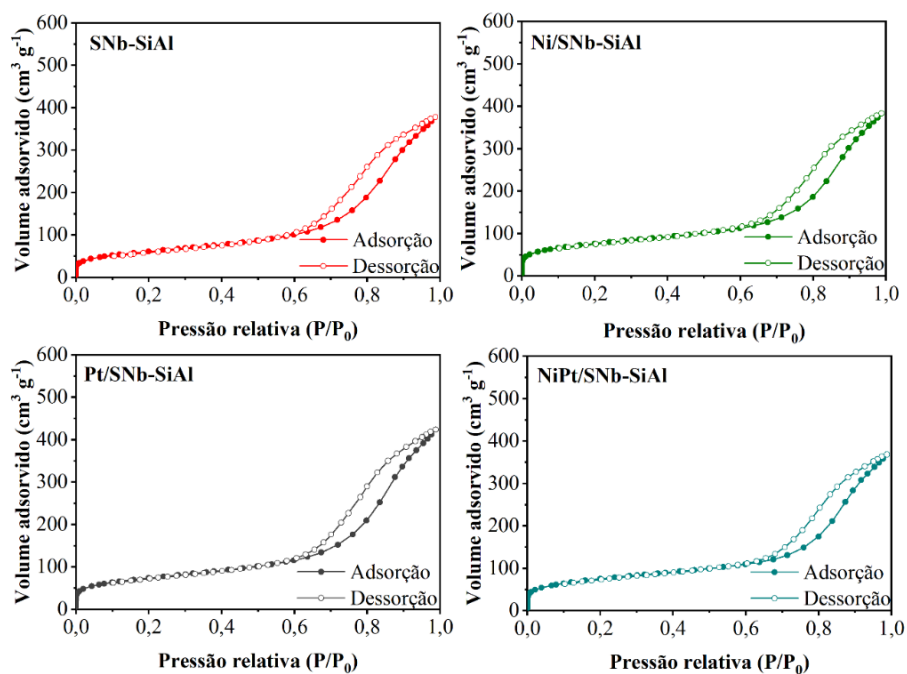
Nas Figuras 37 e 38 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os catalisadores suportados em SiAl e SNb-SiAl, respectivamente. As isotermas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos que são acompanhados da condensação capilar. A histerese obtida para esses materiais é do tipo H2 e está associada a poros em forma de garrafa (THOMMES et al., 2015).

Figura 37 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para catalisadores suportados em SiAl.



Fonte: Do autor (2023).

Figura 38 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para catalisadores suportados em SNb-SiAl.



Fonte: Do autor (2023).

Na Tabela 5 estão apresentadas as propriedades texturais obtidas para a SiAl e SNb-SiAl e catalisadores de Ni e Pt suportados na SiAl e na SNb-SiAl. A área específica obtida para

a SiAl e o volume total de poros apresentaram resultados similares à Siral-30 utilizada por Lee et al. (2018). É observada ligeira redução na área específica para o Ni/SiAl e NiPt/SiAl, o que pode ser associado à presença de espécies de níquel nos poros da SiAl (LEE et al., 2018). O tamanho médio de poros da SiAl para os catalisadores de Ni e Pt não apresentou variação expressiva após impregnação com os metais.

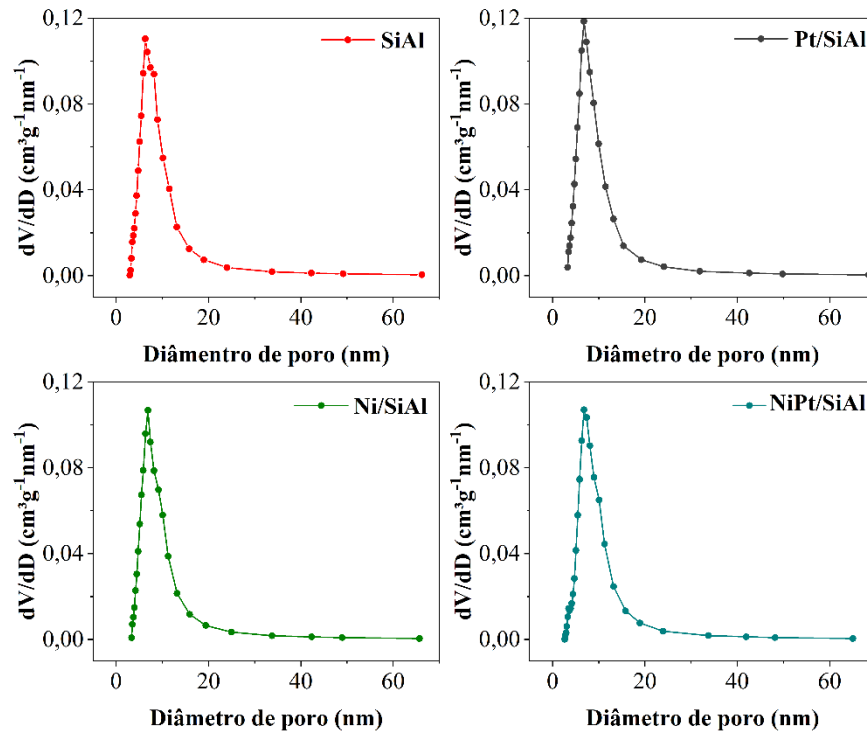
Tabela 5 – Propriedades texturais da SiAl e catalisadores de Ni e Pt suportados na SiAl.

Catalisador	Área específica (m² g⁻¹)	Volume total de poros (cm³ g⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
SiAl	324	0,77	6,3
Ni/SiAl	302	0,71	6,8
Pt/SiAl	323	0,80	6,8
NiPt/SiAl	302	0,75	6,8
SNb-SiAl	220	0,58	6,7
Ni/SNb-SiAl	258	0,58	7,5
Pt/SNb-SiAl	252	0,64	7,2
NiPt/SNb-SiAl	258	0,56	8,3

Fonte: Do autor (2023).

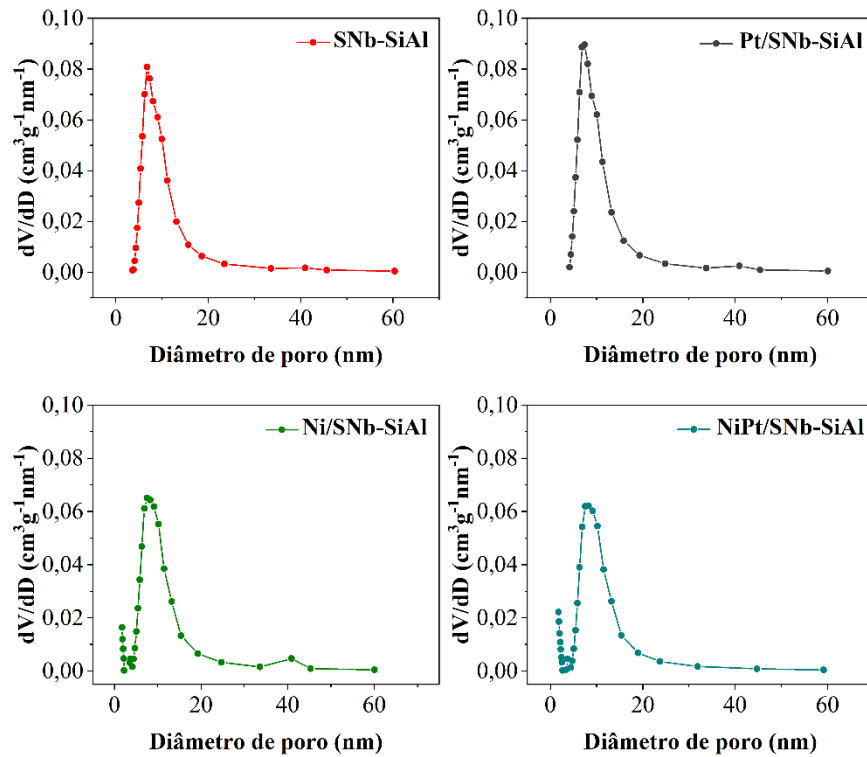
Para a SNb-SiAl, houve redução na área específica se comparado com a SiAl, o que está associado à presença de óxido de níquel nos poros da SiAl e, conseqüentemente, houve redução no volume total de poros. De modo similar, também houve redução na área específica e volume total de poros para os catalisadores de Ni e Pt suportados no SNb-SiAl se comparado com os de Ni e Pt suportados na SiAl. O aumento do diâmetro de poros observado para Ni/SNb-SiAl, Pt/SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl pode estar associado à contribuição do diâmetro médio de poros do Nb₂O₅ que é cerca de 11 nm. A distribuição de tamanho de poros para os catalisadores suportados em SiAl e SNb-SiAl estão apresentados nas Figuras 39 e 40, respectivamente.

Figura 39 – Distribuição de diâmetro de poros para catalisadores suportados em SiAl.



Fonte: Do autor (2023).

Figura 40 – Distribuição de diâmetro de poros para catalisadores suportados em SNb-SiAl.

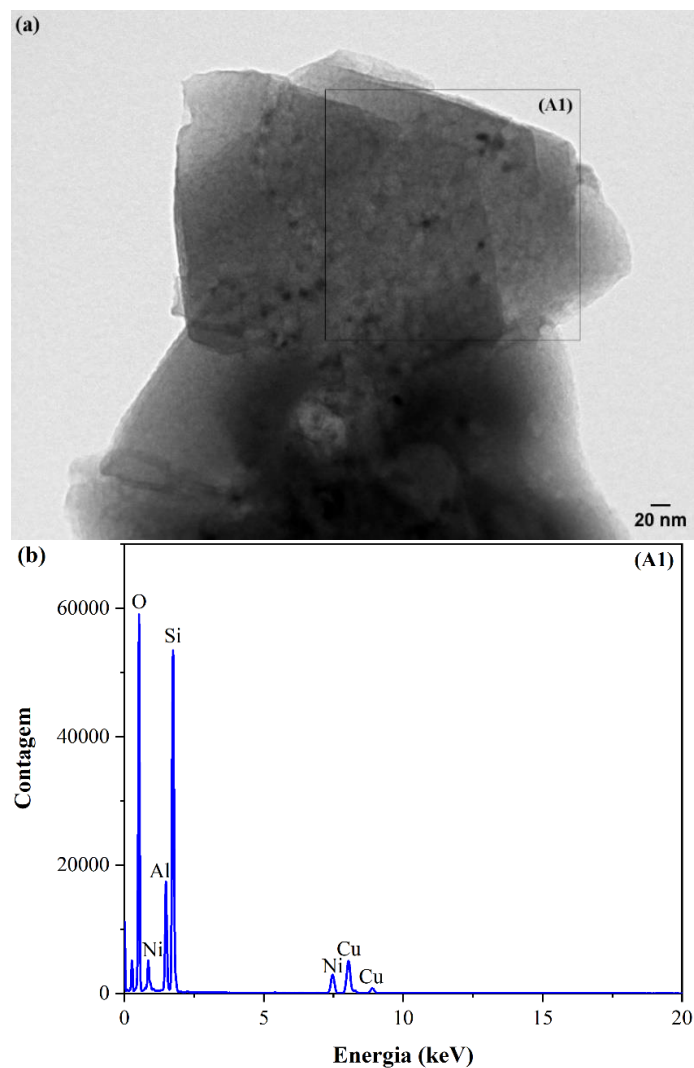


Fonte: Do autor (2023).

5.1.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão: Catalisadores Suportados em HY

Na Figura 41 (a) está apresentado a MET do NiPt/HY com a região C1 em destaque e o espectro de EDS obtido para essa região é apresentado na Figura 41 (b). Apesar do espectro de EDS obtido não ter apresentado bandas correspondentes à platina, considerando o contraste químico, as partículas mais escuras dessas regiões foram atribuídas como sendo do metal. O resultado pode estar associado à baixa concentração de platina no ponto analisado.

Figura 41 – Imagem de MET, NiPt/HY (a) e espectro de EDS, região A1 (b).



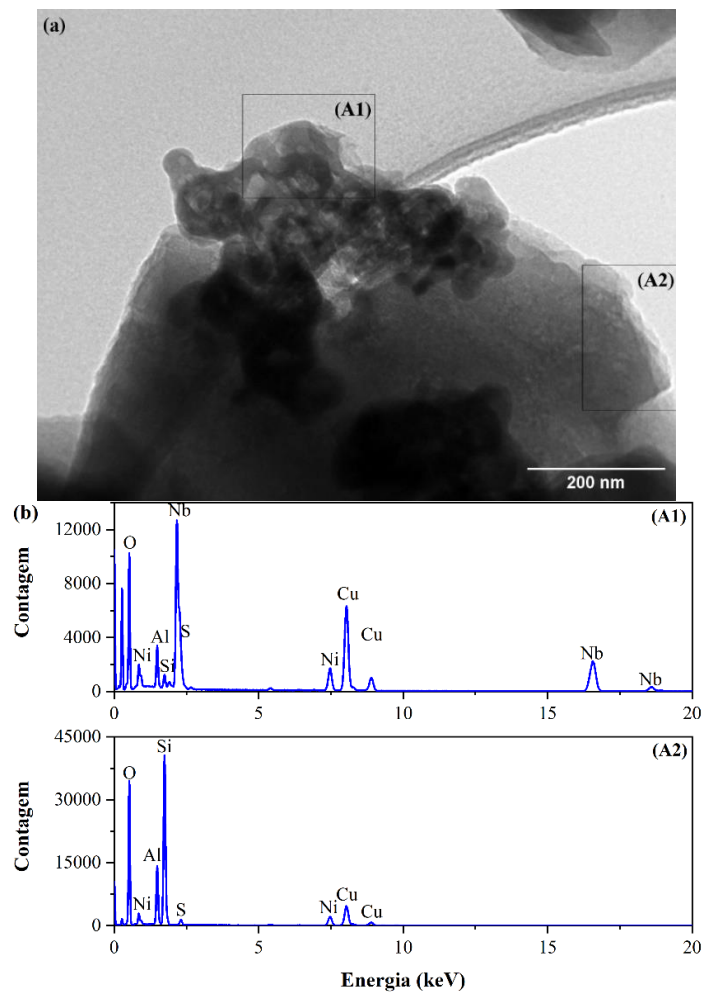
Fonte: Do autor (2023).

Baseado na Figuras 41 (a) nota-se uma distribuição heterogênea do tamanho das partículas de Pt, corroborando com os dados de DRX que indicam que algumas nanopartículas consistem de um único cristalito, enquanto outras são constituídas de diversos cristalitos juntos. A aglomeração dos cristalitos levou à formação de nanopartículas de platina maiores, o que

pode ter ocorrido pelo efeito do tratamento térmico que foi realizado para remoção do PVP que é um fator crítico para aplicação em catálise (ROMERO et al., 2022).

Na Figura 42 (a) está apresentada uma imagem de MET obtida para o NiPt/SNb-HY. As duas áreas destacadas apresentam diferentes morfologias. Conforme pode ser observado pela Figura 42 (b), na região A1 estão presentes átomos de Nb, o que sugere a presença de Nb₂O₅ nessa região, já a região A2 corresponde predominantemente à HY.

Figura 42 – Imagem de MET, NiPt/SNb-HY (a) e espectros de EDS, regiões A1 e A2 (b).

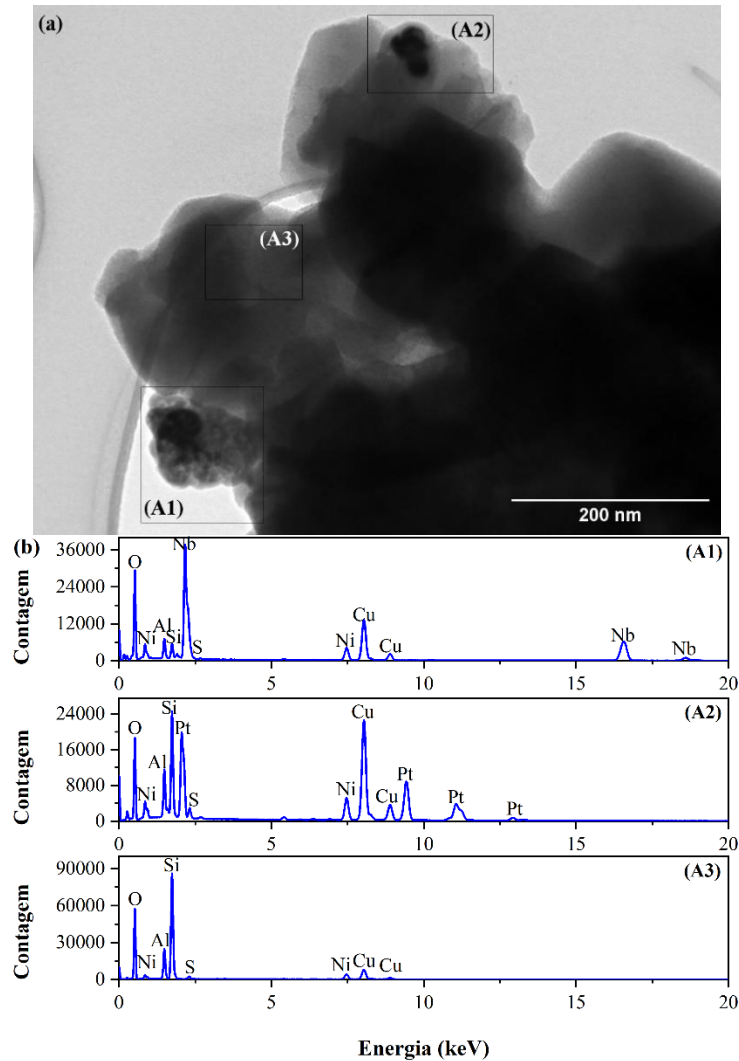


Fonte: do Autor (2023).

Na Figura 43 (a) está apresentado a imagem de MET obtida para o NiPt/SNb-HY com três regiões em destaque (C1, C2 e C3). A região C1 pode conter Nb₂O₅ pois, conforme pode ser observado pelo espectro C1 na Figura 43 (b), é observado a presença de átomos de Nb. A região C3 da Figura 43 (a) corresponde a zeólita HY contendo Ni pois, conforme pode ser observado pelo espectro C3 da Figura 43 (b) a região contém átomos de Al e Si que são

característicos da zeólita e átomos de Ni. Na região C2 pode ser observado a formação de um aglomerado de platina.

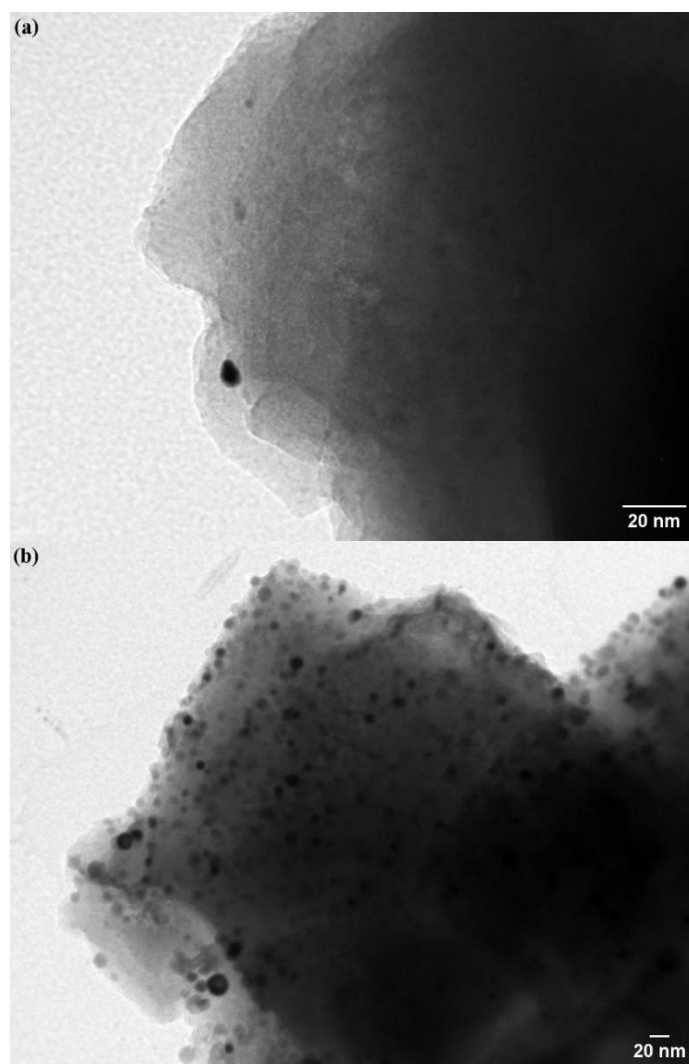
Figura 43 – Imagem de MET, NiPt/SNb-HY (a) e espectros de EDS, regiões C1, C2 e C3 (b).



Fonte: Do autor (2023).

Como pode ser visto na Figura 44 (a), tem-se uma nanopartícula de Pt de cerca de 6 nm encontrada no NiPt/SNb-HY. Já a Figura 44 (b) mostra diversas partículas de Pt localizadas em uma região da NiPt/SNb-HY, com tamanho médio de 10 nm. Em outros trabalhos também foram obtidas nanopartículas de Pt com distribuição de tamanho heterogênea. No trabalho de (CONG et al., 2018) foram obtidas nanopartículas de Pt-Pd variando de 3 a 12 nm (CONG et al., 2018). Já no trabalho de (AMYAB; SAEVAR-IRANIZAD; BAYAT, 2016) foram obtidas nanopartículas de Pt de 8 a 20 nm (AMYAB; SAEVAR-IRANIZAD; BAYAT, 2016).

Figura 44 – Imagens de MET obtidas para o NiPt/SNb-HY.



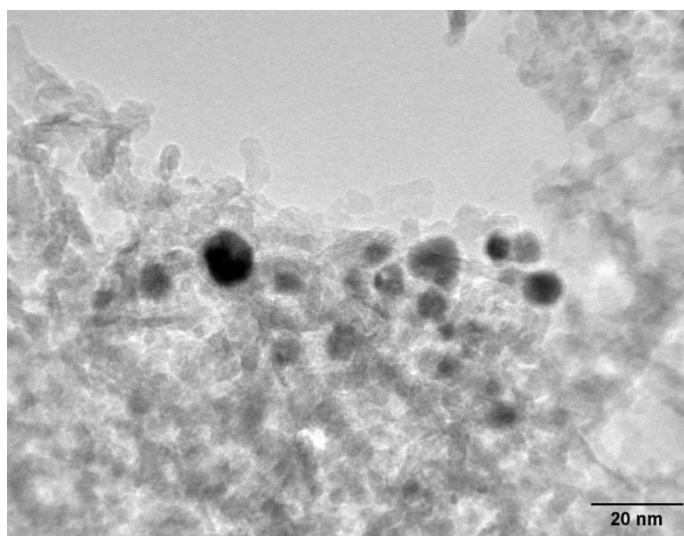
Fonte: Do autor (2023).

A partir da análise de MET da NiPt/SNb-HY foi possível verificar a presença do Nb_2O_5 nos catalisadores sulfatados e as nanopartículas de Pt apresentam diâmetro heterogêneo. Além disso, observa-se a presença de Ni em todos os espectros obtidos, corroborando os resultados de DRX observados que sugere elevada dispersão do NiO na HY.

5.1.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão: Catalisadores Suportados em SiAl

Na Figura 45 está apresentada uma imagem de MET obtida para o NiPt/SiAl. As regiões mais escuras da imagem foram atribuídas a Pt devido ao contraste químico. As nanopartículas de Pt presentes nessa região apresentam diâmetro de até cerca de 10 nm.

Figura 45 – Imagens de MET obtidas para o NiPt/SiAl.

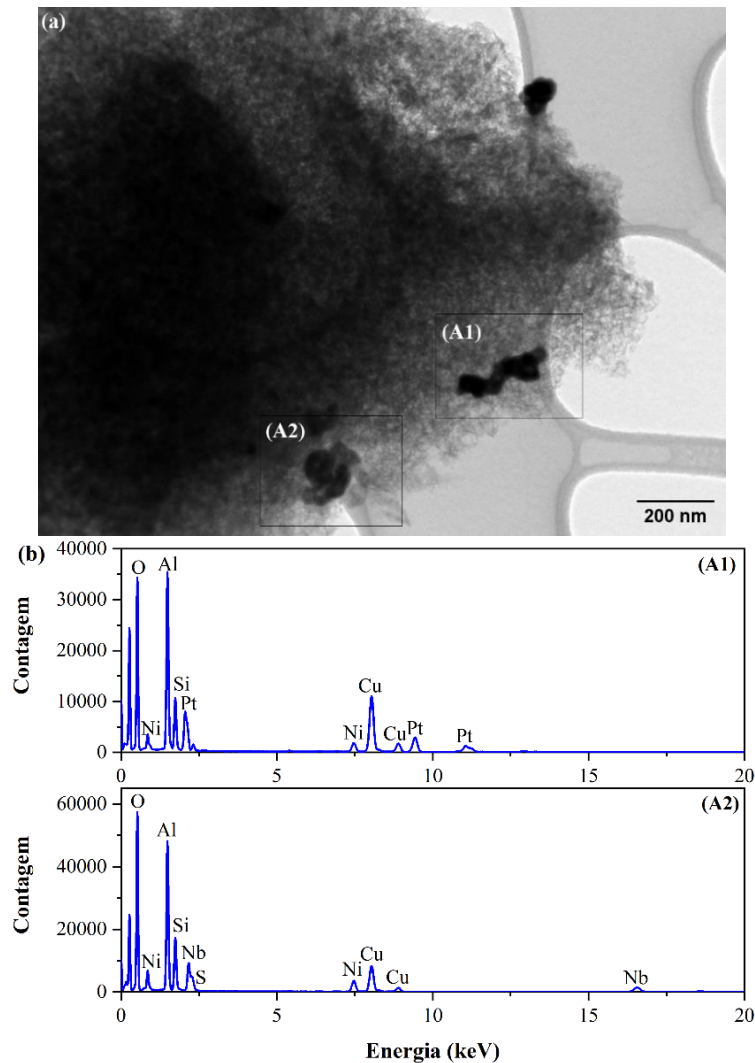


Fonte: Do autor (2023).

Na Figura 46 está apresentado uma imagem de MET obtida para o NiPt/SNb-SiAl com destaque nas regiões A1 e A2. A região A1 corresponde à platina, conforme pode ser confirmado pela presença do metal pelo espectro A1 da Figura 46 (b). Já a região A2 possui Nb_2O_5 , conforme pode ser confirmado pela presença de nióbio no espectro A2.

Por meio das análises de MET do NiPt/HY, NiPt/SNb-HY, NiPt/SiAl e NiPt/SNb-SiAl, foi possível identificar nanopartículas de Pt de diferentes diâmetros. Além disso, com o auxílio da análise de EDS foi possível identificar a presença de Ni e do Nb_2O_5 nos catalisadores.

Figura 46 – Imagem de MET, NiPt/SNb-SiAl (a) e espectros de EDS, regiões A1 e A2 (b).

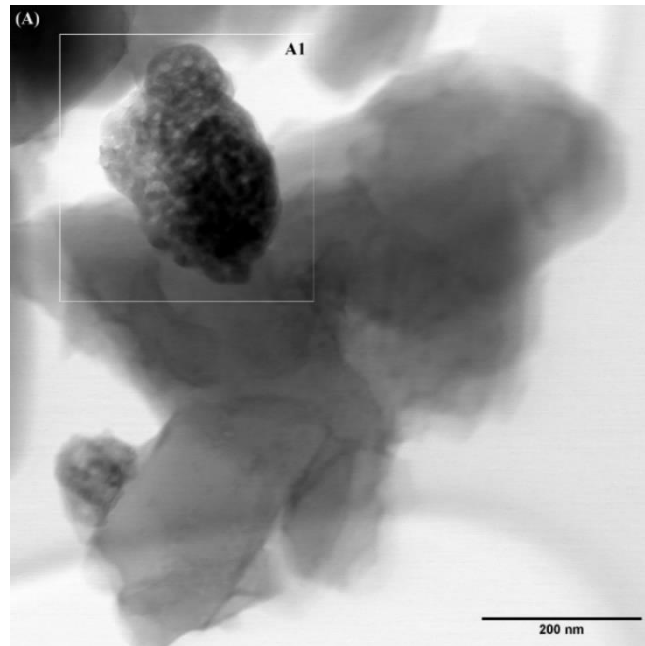


Fonte: Do autor (2023).

5.1.11 Microscopia Eletrônica de Varredura em Modo Transmissão: Catalisadores Suportados em HY

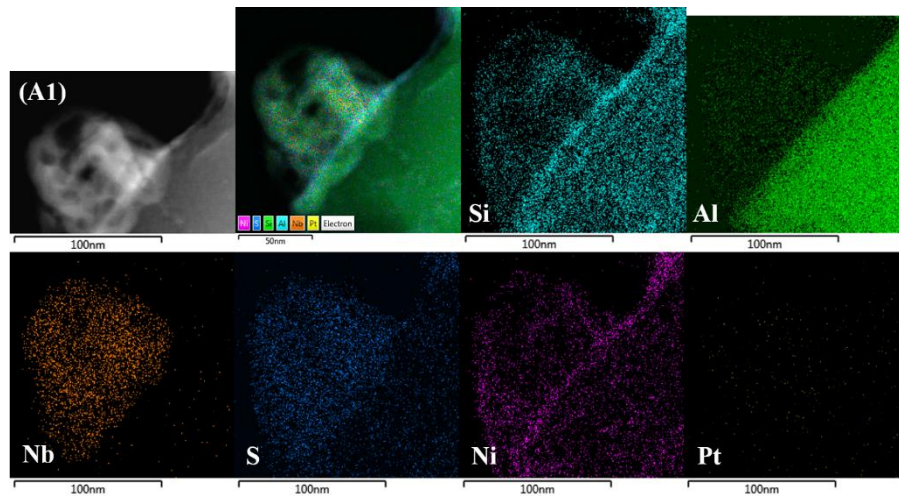
Na Figura 47 está apresentada a imagem de MEV obtida em modo transmissão para o NiPt/SNb-HY. O mapeamento por contraste químico dos elementos dessa região pode ser observado na Figura 48. Na região A1 (Figura 47) observa-se a presença do óxido de nióbio, conforme mapeamento por EDS (Figura 48). O alumínio e o silício estão bem distribuídos no NiPt/SNb-HY conforme pode ser verificado pela Figura 48. Além disso, também se observa elevada distribuição do níquel e de enxofre. A técnica de MEV em modo transmissão confirma a presença de enxofre corroborando os resultados obtidos pelas análises termogravimétricas e de FTIR.

Figura 47 – Imagem de MEV em modo transmissão NiPt/SNb-HY (Região 1).



Fonte: Do autor (2023).

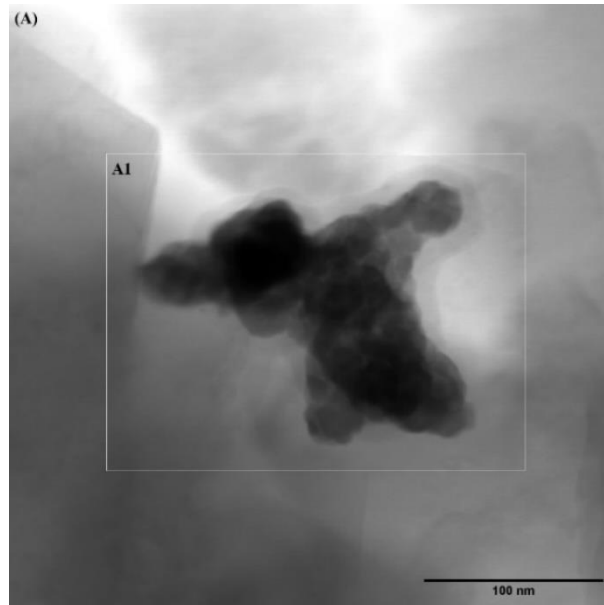
Figura 48 – Mapeamento por MEV em modo transmissão do NiPt/SNb-HY (região 1).



Fonte: Do autor (2023).

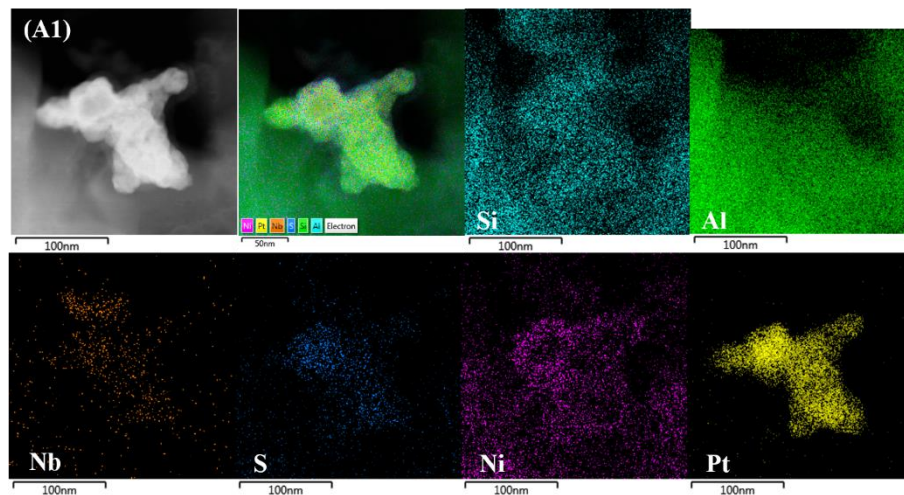
Na Figura 49 está apresentado uma imagem de MEV em modo transmissão obtida para o NiPt/SNb-HY com a região A1 em destaque. O mapeamento dos elementos dessa região está apresentado na Figura 50 e corresponde a partículas Pt em torno de 18-20 nm aglomeradas. Observa-se também que o níquel, o enxofre e o nióbio apresentam elevada distribuição.

Figura 49 – Imagem de MEV em modo transmissão NiPt/SNb-HY (Região 2).



Fonte: Do autor (2023).

Figura 50 – Mapeamento por MEV em modo transmissão do NiPt/SNb-HY (região 2).



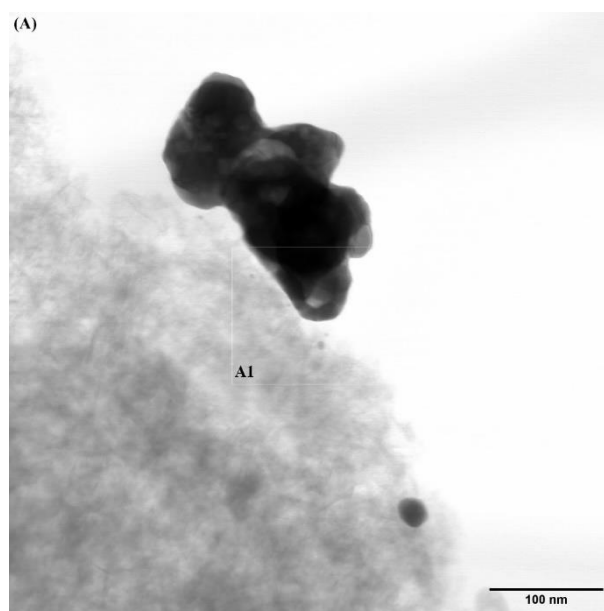
Fonte: Do autor (2023).

5.1.12 Microscopia Eletrônica de Varredura em Modo Transmissão: Catalisadores Suportados em SiAl

Na Figura 51 está apresentado a imagem de MEV em modo transmissão obtida para o NiPt/SNb-SiAl com a região A1 em destaque. Na região A1 foi realizado mapeamento dos principais elementos que compõem o catalisador, o qual está apresentado na Figura 52. A região mais escura da Figura 51 corresponde a um aglomerado de nanopartículas, conforme pode ser confirmado pelo mapeamento da Figura 52. O alumínio e silício estão bem distribuídos no

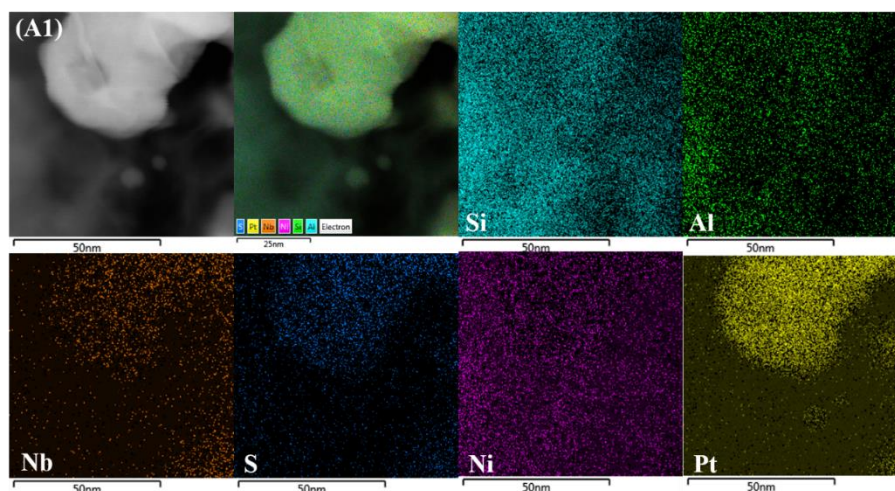
catalisador, conforme já esperado, uma vez que constituem a sílica-alumina. O nióbio, enxofre e níquel apresentaram elevada distribuição no catalisador.

Figura 51 – Imagem de MEV em modo transmissão NiPt/SNb-SiAl (região 1).



Fonte: Do autor (2023).

Figura 52 – Mapeamento por MEV em modo transmissão do NiPt/SNb-SiAl (região 1).

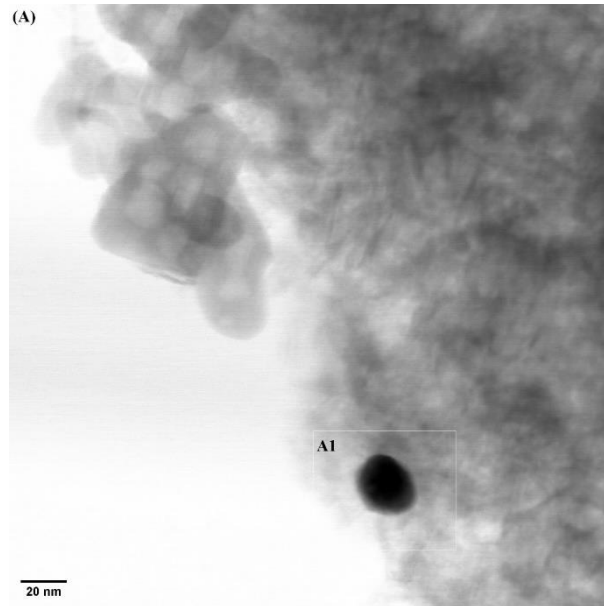


Fonte: Do autor (2023).

Na Figura 53 está apresentada a imagem de MEV em modo transmissão obtida de outra região da amostra de NiPt/SNb-SiAl. O mapeamento por EDS dessa região está apresentado na Figura 54. Na região A1 da Figura 53 observa-se uma nanopartícula de platina, conforme confirmado pelo mapeamento da Figura 54, que apresenta aproximadamente 20 nm. Na região

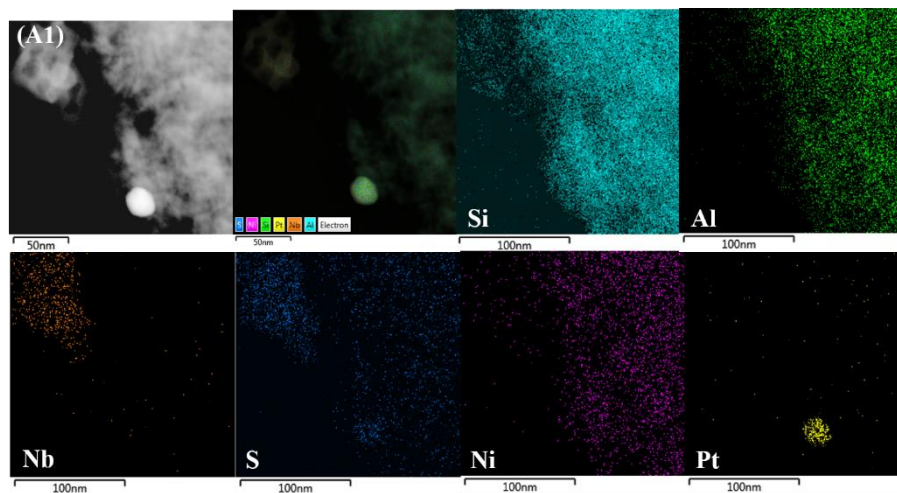
A1 observa-se a presença de óxido de nióbio, conforme pode ser observado pelo mapeamento por EDS da Figura 54. O enxofre e níquel apresentam elevada distribuição no catalisador.

Figura 53 – Imagem de MEV em modo transmissão NiPt/SNb-SiAl (região 2).



Fonte: Do autor (2023).

Figura 54 – Mapeamento por MEV em modo transmissão do NiPt/SNb-SiAl (região 2).

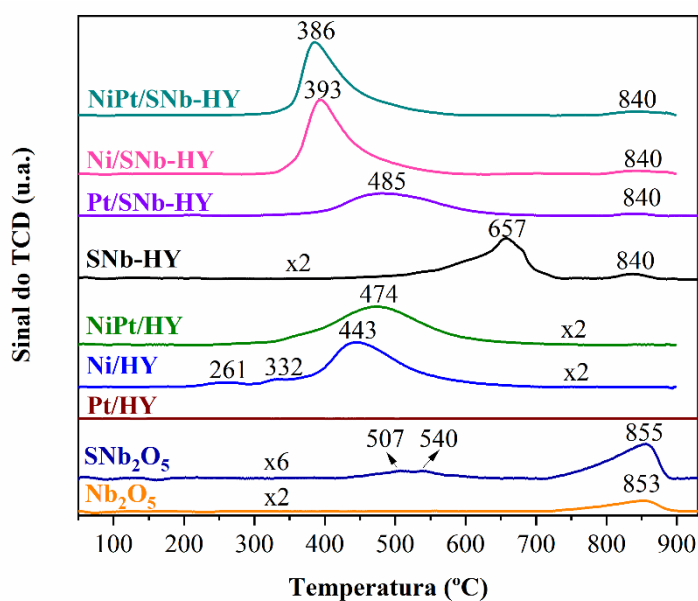


Fonte: Do autor (2023).

5.1.13 Redução com H₂ à Temperatura Programada

Os perfis de RTP-H₂ obtidos para o Nb₂O₅, SNb₂O₅ e catalisadores suportados em HY estão apresentados na Figura 55. Já na Tabela 6 estão apresentados os resultados do consumo de H₂ obtidos para catalisadores suportados em HY, Nb₂O₅ e teor de redução das espécies.

Figura 55 – Perfis de RTP-H₂ para catalisadores suportados em HY e SNb-HY.



Fonte: Do autor (2023).

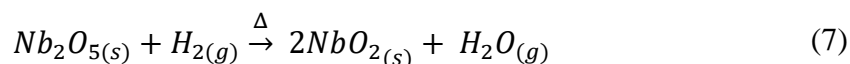
Tabela 6 – Consumo de H₂ e teor de redução para catalisadores suportados em HY e SNb-HY.

Material	Espécie	Temperatura (°C)	H ₂ (mmol g ⁻¹)	Redução (%)
Ni/HY	Ni ²⁺	443	0,746	88
NiPt/HY	Ni ²⁺	474	0,708	83
SNb-HY	SO ₄ ²⁻	657	0,493	50
	Nb ⁵⁺	840	0,0263	7
Pt/SNb-HY	SO ₄ ²⁻	485	0,862	87
	Nb ⁵⁺	840	0,065	9
Ni/SNb-HY	Ni ²⁺ /SO ₄ ²⁻	393	1,438	78
	Nb ⁵⁺	840	0,0267	7
NiPt/SNb-HY	Ni ²⁺ /SO ₄ ²⁻	386	1,381	75
	Nb ⁵⁺	840	0,0257	9
Nb ₂ O ₅	Nb ⁵⁺	853	0,532	14
SNb ₂ O ₅	Nb ⁵⁺	855	0,600	16

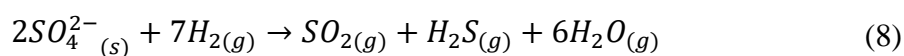
Fonte: Do autor (2023).

5.1.13.1 Nb₂O₅ e SNb₂O₅

De acordo com a Figura 55, o Nb₂O₅ apresenta consumo de hidrogênio em torno de 853 °C que corresponde à redução de Nb (V) a Nb (IV) que é representada pela Equação 7 (STURT; VIEIRA; MOURA, 2019). O baixo teor de redução do Nb (V) a Nb (IV), conforme observado na Tabela 6, pode estar associado à elevada temperatura de redução do metal.



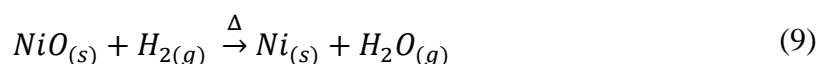
O consumo de hidrogênio neste mesmo intervalo de temperatura também é observado para o SNb₂O₅, com teor de redução do Nb (V) a Nb (IV) similar ao obtido para o Nb₂O₅. Além disso, o SNb₂O₅ apresenta consumo de hidrogênio com máximo em torno de 507 °C e 540 °C, que pode ser atribuído à redução do grupo sulfato. O grupo sulfato pode ser reduzido a SO₂ e H₂S na presença de H₂, conforme Equação 8 (GU et al., 2017). No trabalho de Sturt, Vieira e Moura (2019) também foi observado consumo de hidrogênio correspondente à redução do grupo sulfato para o óxido de nióbio sulfatado.



Os resultados de RTP-H₂ obtidos para Nb₂O₅ e SNb₂O₅ indicam a presença do grupo sulfato no SNb₂O₅ evidenciando a eficiência da metodologia de sulfatação e da técnica empregada para caracterização.

5.1.13.2 Catalisadores suportados em HY

O Ni (II) presente no NiO pode ser reduzido por H₂ de acordo com a reação química representada pela Equação 9.



Conforme pode ser observado na Figura 55, o Ni/HY apresenta dois picos de redução de baixa intensidade em menor temperatura, com máximo em 261 °C e 332 °C, que é atribuído às espécies de Ni (II) finamente dispersos sobre a HY. Já o pico de maior consumo de hidrogênio, com máximo em 445 °C, pode ser atribuído à redução de aglomerados de espécies de Ni (II) que podem apresentar maior interação com a HY em comparação àquelas espécies

que reduziram em temperaturas menores. O níquel em Ni/HY apresentou elevado teor de redução, conforme pode ser observado na Tabela 6.

Para o NiPt/HY, o perfil de RTP-H₂ é muito similar ao obtido para Ni/HY. A presença da Pt em NiPt/HY apresentou pouca influência no perfil de redução do Ni (II), o que pode ser justificado pelo baixo teor de Pt. Os resultados obtidos confirmam que a Pt se encontra na forma reduzida, visto que o perfil RTP-H₂ obtido para o Pt/HY (Figura 55) não apresenta consumo de H₂. Assim como observado para o Ni/HY, o níquel presente em NiPt/HY apresentou elevado teor de redução.

O perfil RTP-H₂ obtido para o SNb-HY apresentou consumo de H₂ com máximo em torno de 657 °C que está associado à redução do grupo sulfato a SO₂ e H₂S, conforme já mencionado. A redução do grupo sulfato em SNb-HY ocorreu em maiores temperaturas se comparado com o SNb₂O₅. Essa diferença pode ser explicada pela interação do Nb₂O₅ e do grupo sulfato com a HY. A redução do grupo sulfato em SNb-HY apresentou baixo teor, conforme pode ser observado pela Tabela 6.

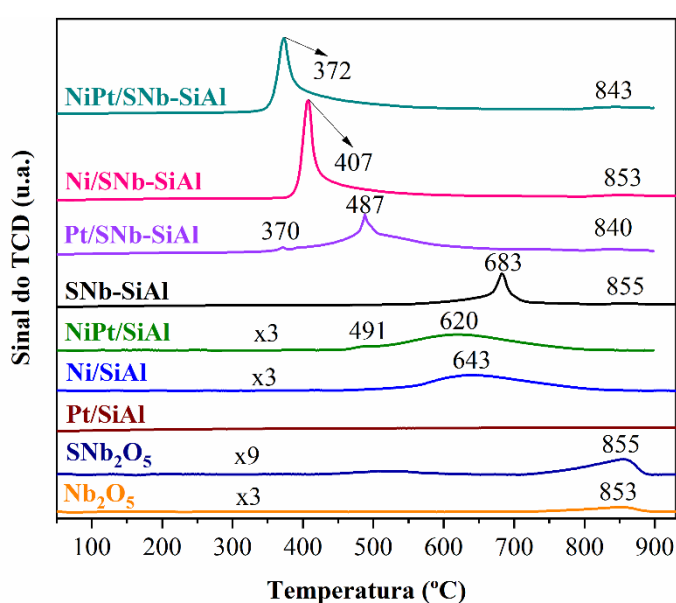
Já o consumo de H₂ em torno de 840 °C observado para o SNb-HY está associado à redução do Nb (V) a Nb (IV). O consumo de H₂ também foi observado em Pt/SNb-HY, Ni/SNb-HY e NiPt/SNb-HY. A redução do Nb (V) a Nb (IV) obtido para o SNb-HY apresentou menor grau se comparado com o Nb₂O₅. Resultado similar foi observado em Pt/SNb-HY, Ni/SNb-HY e NiPt/SNb-HY. Para o Ni/SNb-HY e NiPt/SNb-HY foi observado consumo de H₂ com máximo em 393 e 386 °C, respectivamente, que corresponde à redução do NiO. Vale ressaltar que o grupo sulfato também foi reduzido juntamente com o Ni (II) devido ao elevado consumo de H₂ para Ni/SNb-HY e NiPt/SNb-HY, se comparado com Ni/HY e NiPt/HY. Além disso, a redução do NiO observada para o Ni/HY e NiPt/HY ocorrem em maiores temperaturas.

Para o Pt/SNb-HY ocorre consumo de H₂ com máximo em 485 °C, o que pode ser atribuído à redução do grupo sulfato que é facilitada pela presença de Pt metálica. Uma vez que a Pt se encontra na forma metálica, a quantidade de sulfato reduzida em Pt/SNb-HY pode ter sido maior se comparado com a quantidade de sulfato reduzida em SNb-HY, conforme pode ser observado pelo teor de redução apresentado na Tabela 6.

5.1.13.3 Catalisadores suportados em SiAl

Os perfis de RTP-H₂ obtidos para o Nb₂O₅, SNb₂O₅, Pt/SiAl, Ni/SiAl, NiPt/SiAl, SNb-SiAl, Pt/SNb-SiAl, Ni/SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl estão apresentados na Figura 56. Já na Tabela 7 estão apresentados os resultados do consumo de H₂ obtidos para Ni/SiAl, NiPt/SiAl, SNb-SiAl, Pt/SNb-SiAl, Ni/SNb-SiAl, NiPt/SNb-SiAl, Nb₂O₅ e SNb₂O₅ além do teor de redução das espécies.

Figura 56 – Perfis de RTP-H₂ para suportados em SiAl e SNb-HY.



Fonte: Do autor (2023).

Tabela 7 – Consumo de H₂ e teor de redução para catalisadores suportados em SiAl e SNb-SiAl.

Material	Espécie	Temperatura (°C)	H ₂ (mmol g ⁻¹)	Redução (%)
Ni/SiAl	Ni ²⁺	643	0,819	96
NiPt/SiAl	Ni ²⁺	620	0,765	90
SNb-SiAl	SO ₄ ²⁻	683	1,164	41
	Nb ⁵⁺	855	0,0312	8
Pt/SNb-SiAl	SO ₄ ²⁻	487	2,171	76
	Nb ⁵⁺	840	0,0367	13
Ni/SNb-SiAl	Ni ²⁺ /SO ₄ ²⁻	407	2,772	75
	Nb ⁵⁺	853	0,0671	18
NiPt/SNb-SiAl	Ni ²⁺ /SO ₄ ²⁻	372	2,750	74
	Nb ⁵⁺	843	0,0324	11
	Nb ⁵⁺	853	0,532	14
Nb ₂ O ₅	Nb ⁵⁺	853	0,532	14
SNb ₂ O ₅	Nb ⁵⁺	855	0,600	16

Fonte: Do autor (2023).

Assim como observado em Pt/HY, o Pt/SiAl não apresentou consumo de H₂, o que sugere que a platina se encontra na forma metálica. Para o Ni/SiAl o consumo de H₂ observado entre 450 e 850 °C, com máximo em 643 °C, corresponde a redução do óxido de níquel. Esse resultado indica elevada interação do NiO com a SiAl, uma vez que o NiO mássico sofre redução com H₂ entre 350 e 600 °C (KIM et al., 2021). A redução com H₂ observada por Kim e colaboradores (2021) para o NiAl₂O₄ mássico ocorreu entre 700 e 900 °C. Nesse sentido, o consumo de H₂ em elevada temperatura observada para o Ni/SiAl pode estar associado à formação de NiAl₂O₄. Entretanto, picos de NiAl₂O₄ não foram identificados nos difratogramas de raios X, devido ao baixo teor do metal nos catalisadores, conforme mencionado anteriormente. A faixa de redução para o Ni está de acordo com os resultados obtidos por Yenumala, Maity e Shee (2016) para Ni suportado em sílica-alumina para proporção de Ni similar.

O NiPt/SiAl apresentou perfil de redução com H₂ similar ao Ni/SiAl, com máximo em torno de 620 °C. A formação de um ombro em torno de 490 °C para o NiPt/SiAl pode estar associado à presença de espécies de Ni (II) de baixa interação com a SiAl. Conforme pode ser observado na Tabela 7, o Ni/SiAl e NiPt/SiAl apresentaram teores de redução similares.

Ainda na Figura 56 podemos ver os termogramas de redução com H₂ para os materiais contendo Ni e Pt suportados em SNb-SiAl. Para o SNb-SiAl há um evento de redução com máximo em torno de 683 °C que está associado à redução de SO₄²⁻, similar ao observado em SNb-HY. Além disso, o teor de redução do grupo sulfato obtido para o SNb-SiAl foi baixo. A redução que aparece para todos os materiais em torno de 840-850 °C corresponde à redução de Nb (V) a Nb (IV), conforme já mencionado anteriormente.

O consumo de H₂ observado em Pt/SNb-SiAl com máximo em 487 °C está associado à redução do grupo sulfato. A faixa de temperatura de redução observada para o grupo sulfato em Pt/SNb-SiAl foi menor se comparado com o SNb-SiAl. Esse resultado pode estar associado à capacidade de dissociação do H₂ sobre a Pt que pode ter facilitado a redução do grupo sulfato (MA et al., 2018). Além disso, foi observado um aumento no teor de redução do grupo sulfato em Pt/SNb-SiAl se comparado com o SNb-SiAl, que também pode estar associado à capacidade de dissociação do H₂ na Pt o que pode ter contribuído para redução do grupo sulfato.

Para Ni/SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl a redução do NiO ocorre em temperatura consideravelmente menor se comparado com Ni/SiAl e NiPt/SiAl. Esse resultado sugere que não houve formação de NiAl₂O₄ em Ni/SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl, ou seja, a sulfatação pode ter contribuído para diminuir a interação do NiO com a SiAl. O Ni/SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl

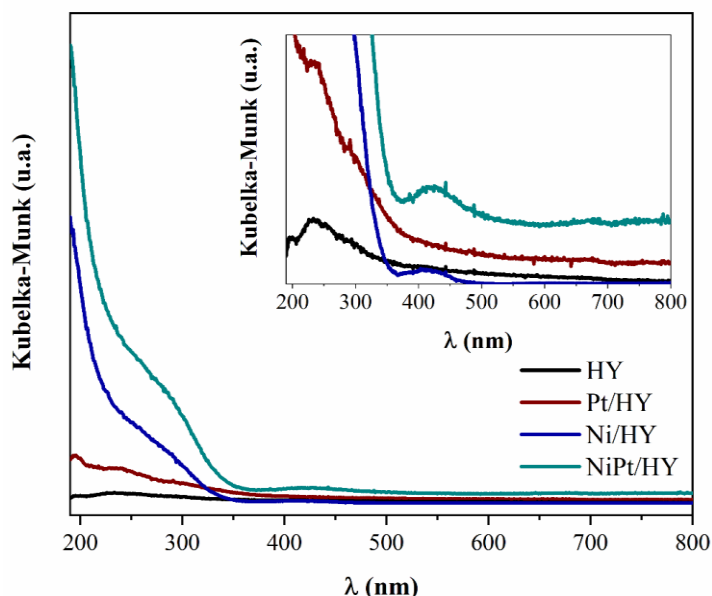
apresentaram teores de redução do $\text{Ni}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ similares, conforme pode ser observado na Tabela 7.

Com base nos resultados de RTP- H_2 , conclui-se que a sulfatação pode ter contribuído para diminuir a interação do níquel com a HY e a SiAl. Além disso, a temperatura de redução escolhida para os catalisadores para os testes catalíticos foi de 350 °C de modo a evitar a completa redução do grupo sulfato durante a ativação do catalisador.

5.1.13.4 Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis: Catalisadores Suportados em HY

Na Figura 57 estão apresentados os espectros de DRS-UV-Vis para a HY e os catalisadores de Ni e Pt suportados na HY. Para os materiais contendo Ni, aparecem duas bandas de absorção em torno de 220 a 330 nm e em torno de 380 a 480 nm. A primeira região de absorção corresponde a transferência de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ do NiO com simetria octaédrica. Já a segunda região de absorção, está associada a transição de elétrons d-d de espécies Ni^{2+} octaédricas do NiO. A absorção abaixo de 250 nm está associada à alta dispersão do NiO sobre a HY (KOUSI et al., 2016).

Figura 57 – Espectros de DRS-UV-Vis para catalisadores suportados em HY.



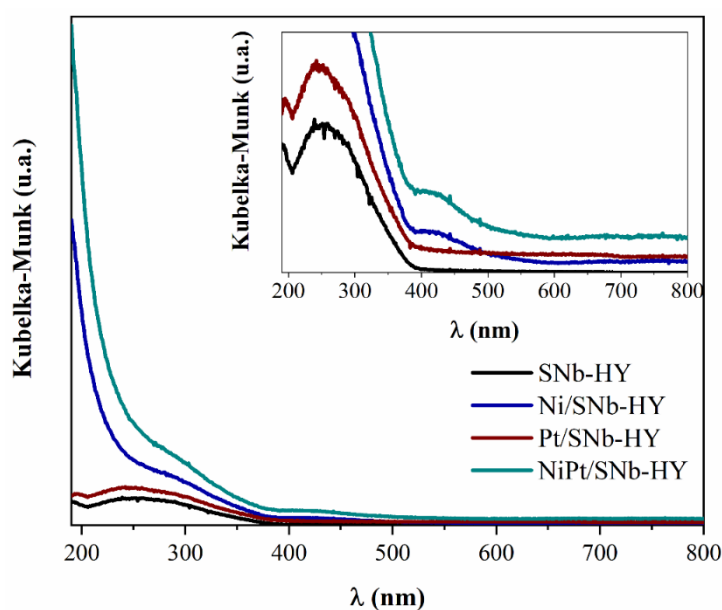
Fonte: Do autor (2023).

O espectro de DRS-UV-Vis obtido para Pt/HY é similar ao espectro obtido para a HY pura. Entretanto, foi observado um ligeiro aumento na absorção de energia abaixo de 400 nm

para o Pt/HY. De acordo com Zhang et al., (2016) nanopartículas menores que 10 nm apresentam absorção em 240, 290 e 450 nm quando suportadas em SiO₂. Entretanto, quando as nanopartículas de Pt foram suportados em Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, CeO₂ e ZnO, não foram observadas as bandas de absorção das nanopartículas de Pt uma vez que as absorções correspondentes ao suporte podem mascarar as transições da Pt. A banda de absorção correspondente ao PtO₂ aparece em torno de 350 – 400 nm (LAIYUAN et al., 1994; SOLANGE DE RESENDE; EON; SCHMAL, 1999). Para os espectros obtidos para os materiais monometálicos contendo Pt não foi observada banda de absorção nessa região. Sendo assim, pode-se inferir que a Pt se encontra na forma reduzida corroborando com o resultado de RTP-H₂.

Os espectros de DRS-UV-Vis por refletância difusa obtidos para o SNb-HY e catalisadores de Pt e Ni suportados na SNb-HY estão apresentados na Figura 58. A absorção em torno de 200 a 380 nm está associada à transferência de carga metal-ligante de átomos de oxigênio para o Nb(V) com o Nb₂O₅ contendo a fase hexagonal como principal componente (DAMYANOVA et al., 2003; FERRAZ et al., 2017). Além disso, observa-se também bandas de absorção em torno de 220 a 330 nm e 380 a 480 nm para o Ni/SNb-HY e NiPt/SNb-HY que estão associados ao NiO.

Figura 58 – Espectros de DRS-UV-Vis para catalisadores suportados em SNb-HY.

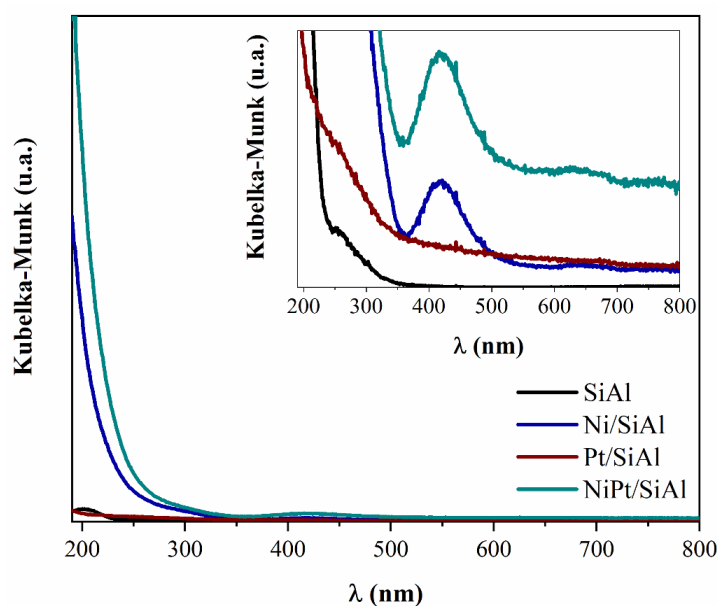


Fonte: Do autor (2023).

5.1.14 Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis: Catalisadores suportados em SiAl

Os espectros de DRS-UV-Vis obtidos para a SiAl e catalisadores de Ni e Pt suportados na SiAl estão apresentados na Figura 59. A absorção em torno de 200 nm para a SiAl está associada à transição de carga de $O^{2-} \rightarrow Al^{3+}$ referente à $\gamma-Al_2O_3$ (KOUSI et al., 2016). Assim como observado para os materiais contendo Ni suportadas em HY e SNb-HY, os espectros de DRS-UV-Vis obtidos para o Ni/SiAl e NiPt/SiAl apresentam bandas de absorção em torno de 220 a 330 nm e de 380 a 480 nm que estão associados ao NiO. Os espectros obtidos para a Ni/SiAl e NiPt/SiAl apresentam uma banda em torno de 600 a 700 nm associada ao Ni^{2+} com coordenação tetraédrica com a SiAl, ou Ni^{2+} com coordenação tetraédrica difundido na Al_2O_3 ou às espécies $NiAl_2O_4$ (CANCINO-TREJO et al., 2022).

Figura 59 – Espectros de DRS-UV-Vis para catalisadores suportados em SiAl.

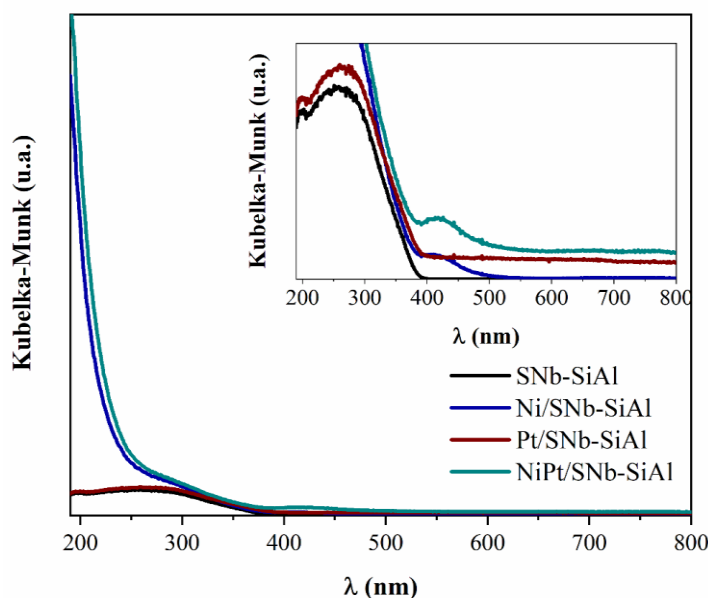


Fonte: Do autor (2023).

Os espectros de DRS-UV-Vis obtidos para o SNb-SiAl e catalisadores de Ni e Pt suportados na SNb-SiAl estão apresentados na Figura 60. A banda de absorção em torno de 200 a 380 nm está associada ao Nb_2O_5 conforme discutido anteriormente. Além disso, observa-se também bandas de absorção em torno de 220 a 330 nm e 380 a 480 nm para o Ni/SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl que estão associados ao NiO, conforme já mencionado. Entretanto, para esses materiais não foi observada a banda em torno de 600 a 700 nm como observado para Ni/SiAl e NiPt/SiAl. Esse resultado pode estar associado à ausência de $NiAl_2O_4$ em Ni/SNb-SiAl e

NiPt/SNb-SiAl. Esse resultado está de acordo com o observado nas análises de RTP-H₂. Os espectros obtidos para o Pt/SNb-SiAl e para o SNb-SiAl são muito similares.

Figura 60 – Espectros de DRS-UV-Vis para catalisadores suportados em SNb-SiAl.



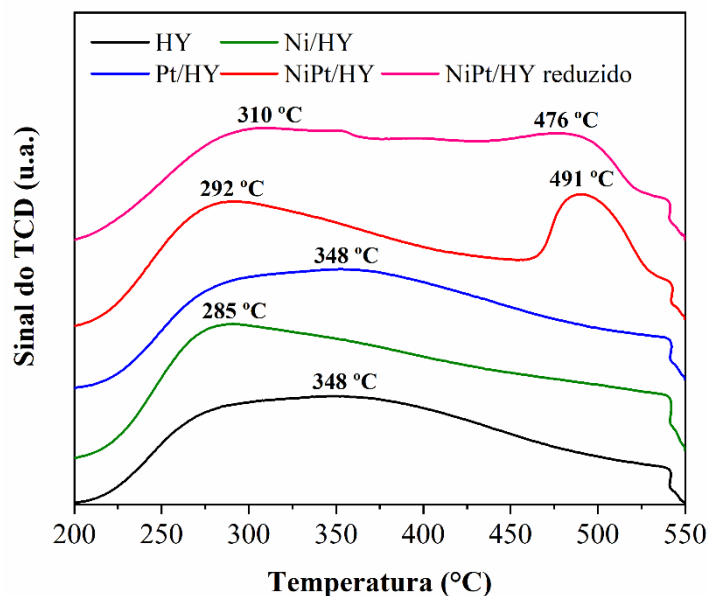
Fonte: Do autor (2023).

A partir das análises de espectroscopia por reflectância difusa na região UV-Vis permitiu identificar que o Ni apresenta estado de oxidação +2 e o Nb se encontra no estado de oxidação +5, corroborando com os resultados observados nas análises de DRX. Além disso, os resultados obtidos sugerem a presença de NiO e NiAl₂O₄ em Ni/SiAl e NiPt/SiAl que não foram observados nas análises de DRX.

5.1.15 Dessorção de NH₃ à temperatura programada: Catalisadores Suportados em HY

Na Figura 61 estão apresentados os perfis de DTP-NH₃ para a zeólita HY e para os catalisadores de Ni e Pt suportados na HY. A análise de DTP-NH₃ permite avaliar a afinidade da NH₃ pela superfície de sólidos fornecendo, também, um indicativo da sua acidez. A HY e catalisadores de Ni e Pt suportados na HY apresentam perfil de dessorção de NH₃ em uma ampla faixa de temperatura, indicando a presença de sítios ácidos de diferentes forças. Esses sítios podem ser classificados em fraco (para a NH₃ dessorvida abaixo de 250 °C), médio (para NH₃ dessorvida entre 250 °C e 450 °C) e sítios fortes (para a NH₃ dessorvida acima de 450 °C) (SHINKEVICH et al., 2022).

Figura 61 – Perfis de DTP-NH₃ para catalisadores suportados em HY.



Fonte: Do autor (2023).

O perfil de dessorção da NH₃ sobre o Pt/HY é similar à HY, com dessorção de NH₃ máxima em torno de 348 °C. Para o Ni/HY e NiPt/HY observa-se elevada dessorção de NH₃ em torno de 285 °C e 292 °C, o que está associado a presença de sítios ácidos de força média. Para o NiPt/HY observa-se um pico de dessorção em torno de 491 °C devido à formação de sítios ácidos fortes. Esse comportamento pode estar associado a sítios ácidos criados devido ao Ni adjacente à Pt (NABGAN et al., 2022). O perfil DTP-NH₃ foi obtido para o NiPt/HY com intuito de avaliar suas características após passar por redução em condições próximas daquelas empregadas na reação. Comparando o perfil obtido para o NiPt/HY sem redução e com redução, observa-se que o NiPt/HY reduzido apresentou distribuição da dessorção de NH₃ mais uniforme.

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados de NH₃ total dessorvida para a HY e SNb-HY e catalisadores de Ni e Pt suportados na HY e SNb-HY. Para o Pt/HY, Ni/HY e NiPt/HY observa-se ligeiro aumento na acidez se comparado com a HY. Resultado similar foi observado por Shinkevich et al. (2022) e Kostyniuk, Bajec e Likozar (2021) para Ni suportado em HY. Os autores associaram o aumento da acidez ao NiO devido aos sítios ácidos de Lewis (KOSTYNIUK; BAJEC; LIKOZAR, 2021; SHINKEVICH et al., 2022). O resultado obtido para dessorção do NH₃ para o NiPt/HY reduzido foi similar ao obtido para o NiPt/HY não reduzido.

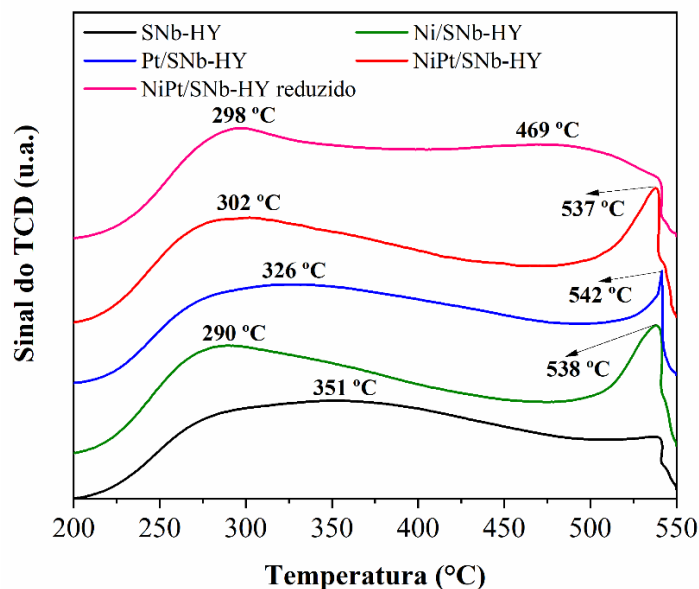
Tabela 8 – NH₃ desorvida para catalisadores suportados em HY e SNb-HY.

Catalisador	NH ₃ (mmol g ⁻¹)	Catalisador	NH ₃ (mmol g ⁻¹)
HY	1,0	SNb-HY	1,2
Pt/HY	1,1	Pt/SNb-HY	1,2
Ni/HY	1,2	Ni/SNb-HY	1,3
NiPt/HY	1,2	NiPt/SNb-HY	1,4
NiPt/HY ^a	1,2	NiPt/SNb-HY ^a	1,4

^a Reduzida a 350 °C por 2 h sob fluxo de H₂ (10% V/V em N₂).

Fonte: Do Autor (2023).

Na Figura 62 estão apresentados os perfis de DTP-NH₃ obtidos para o SNb-HY e catalisadores de Ni e Pt suportados na SNb-HY. O perfil de DTP-NH₃ obtido para o SNb-HY é similar ao da HY. Entretanto, o SNb-HY apresentou ligeiro aumento na acidez se comparado com a HY, conforme pode ser observado pela Tabela 8. O aumento da acidez obtido para o SNb-HY pode estar associado a formação de sítios ácidos provocado pelo grupo sulfato. Observa-se também aumento da acidez para Pt/SNb-HY, Ni/SNb-HY e NiPt/SNb-HY se comparado com Pt/HY, Ni/HY e NiPt/HY, respectivamente.

Figura 62 – Perfis de DTP-NH₃ para catalisadores suportados em SNb-HY.

Fonte: Do autor (2023).

Para o Pt/SNb-HY, Ni/SNb-HY e NiPt/SNb-HY observa-se a formação de um pico em torno de 542 °C, 538 °C e 537 °C, respectivamente. Apesar de alguns trabalhos científicos associarem esse pico com a formação de sítios ácidos forte (COLETO et al., 2010; OH; DASH; LEE, 2011; PENG et al., 2011), outros autores identificaram que pode ocorrer evolução de SO₂

por óxidos sulfatados durante análise de DTP-NH₃ (SIKABWE et al., 1995; SMIRNOVA et al., 2010). O grupo sulfato pode reagir com a NH₃ adsorvida no óxido sulfatado levando a formação de SO₂ e N₂ (BARTHOS et al., 2000; SIKABWE et al., 1995; SMIRNOVA et al., 2010). Essa reação pode ser catalisada pelos sítios ácidos de Lewis (SMIRNOVA et al., 2010). Uma vez que o detector TCD não distingue NH₃ e SO₂, o resultado obtido para quantificação da NH₃ pode ser superestimado pela eluição do SO₂. Sendo assim, a utilização de outras técnicas para avaliação da acidez para materiais sulfatados é de fundamental importância.

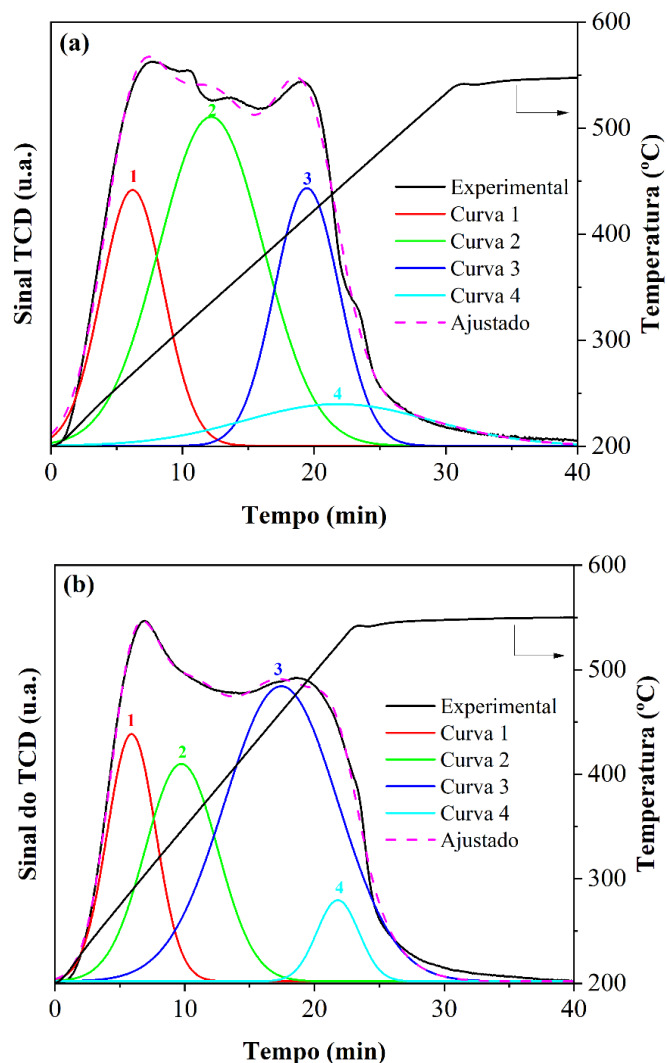
O NiPt/SNb-HY reduzido a 350 °C apresentou acidez parecida com o NiPt/SNb-HY não reduzido. Entretanto, o perfil de dessorção não apresentou dessorção associada a sítios ácidos fortes em temperatura acima de 500 °C, como observado para a amostra tal como sintetizada.

5.1.15.1 Distribuição dos sítios ácidos nos catalisadores suportados em HY

Na Figura 63 estão apresentados a distribuição de sítios ácidos presentes em NiPt/HY e NiPt/SNb-HY reduzidos a 350 °C empregando a deconvolução de picos. Um ajuste melhor foi obtido empregando quatro curvas. As curvas 1 e 2 correspondem aos sítios ácidos de força fraca-média e as curvas 3 e 4 de força forte. Na Tabela 9 estão apresentados a quantidade de NH₃ dessorvida que correspondem aos sítios ácidos fracos-médios e fortes. A quantidade de NH₃ dessorvida dos sítios fracos-médios e fortes para SNb-HY são superiores à quantidade observada para HY que, conforme já discutido, está associado à inserção de grupos ácidos após a sulfatação.

O NiPt/HY reduzido apresenta maior proporção de sítios ácidos fracos-médios e menor proporção de sítios fortes se comparado à HY. Esse resultado está associado a criação de novos sítios ácidos fracos-médios e o cobrimento de sítios ácidos fortes pelos metais (DE OLIVEIRA CAMARGO et al., 2020). Por outro lado, o NiPt/SNb-HY apresentou aumento da proporção de sítios ácidos fracos-médios e manteve a mesma proporção de sítios ácidos fortes se comparado à SNb-HY. Esse resultado evidencia que o procedimento de sulfatação contribuiu para modificar as propriedades ácidas do catalisador, o que poderá contribuir para o desempenho catalítico.

Figura 63 – Distribuição dos sítios ácidos para NiPt/HY (a) e NiPt/SNb-HY reduzidos a 350 °C (b).



Fonte: Do autor (2023).

Tabela 9 – Sítios ácidos fracos-médios e fortes obtidos para HY, SNb-HY, NiPt/HY e NiPt/SNb-HY.

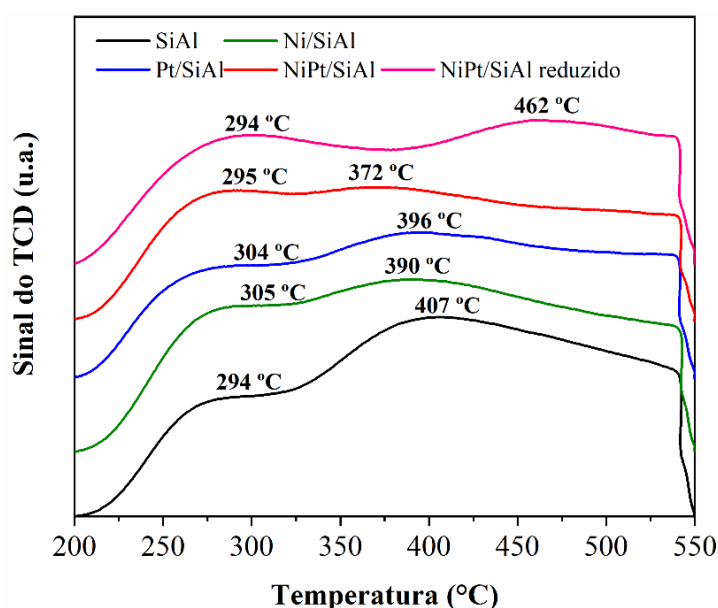
Catalisador	Sítios ácidos (mmol g ⁻¹)	
	Fracos-Médios	Fortes
HY	0,3	0,7
SNb-HY	0,4	0,8
NiPt/HY	0,8	0,4
NiPt/SNb-HY	0,6	0,8

Fonte: Do autor (2023).

5.1.16 Dessorção de NH₃ à Temperatura Programada: Catalisadores suportados em SiAl

Na Figura 64 estão apresentados os perfis DTP-NH₃ obtidos para a SiAl, Pt/SiAl, Ni/SiAl e NiPt/SiAl. Os perfis apresentam duas regiões de dessorção de aproximadamente 200 °C a 325 °C e de 325 °C a 550 °C que correspondem à acidez fraca-média e forte, respectivamente (MENG et al., 2012; MESSOU; VIVIER; ESPECEL, 2018). A acidez da SiAl está associada aos grupos OH das espécies Al³⁺ presentes na γ -Al₂O₃ (BUSCA, 2020).

Figura 64 – Perfis de DTP-NH₃ obtidos para catalisadores suportados em SiAl.



Fonte: Do autor (2023).

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados da NH₃ dessorvida obtida para a SiAl, SNb-SiAl e catalisadores de Ni e Pt suportados na SiAl e SNb-SiAl. A quantidade de NH₃ dessorvida para a SiAl apresentou valor similar ao resultado encontrado na literatura para a sílica-alumina amorfa com razão molar Si/Al similar (REGENHARDT et al., 2012). Observa-se ligeira redução da quantidade de NH₃ dessorvida para Pt/SiAl, Ni/SiAl e NiPt/SiAl se comparado com a SiAl pura. Esse resultado, provavelmente, está associado a presença de Ni e Pt nos sítios ácidos da SiAl (REGENHARDT et al., 2012).

A acidez do NiPt/SiAl reduzida a 350 °C apresentou valor similar ao obtido para o NiPt/SiAl. Entretanto, o perfil de dessorção da NH₃ é diferente. Observa-se que o segundo pico de dessorção da NH₃ obtido para o NiPt/SiAl reduzido a 350 °C se deslocou para cerca de 462 °C se comparado com NiPt/SiAl não reduzida. Esse resultado sugere que quando o níquel se

encontra na forma reduzida há um aumento na quantidade de sítios ácidos forte. No trabalho de Subhan et al. (2018) o perfil DTP-NH₃ obtido para catalisador de níquel suportado em ZSM-5 também foi observado um pico de dessorção de NH₃ em torno de 440 °C para o catalisador reduzido. Outros autores também identificaram a aumento da acidez para catalisadores de Ni suportado em γ -Al₂O₃ (MIRANDA et al., 2014) e ZSM-5 (SUBHAN et al., 2018).

Tabela 10 – Quantificação de NH₃ dessorvida para SiAl, SNb-SiAl e catalisadores suportados em SiAl e SNb-SiAl.

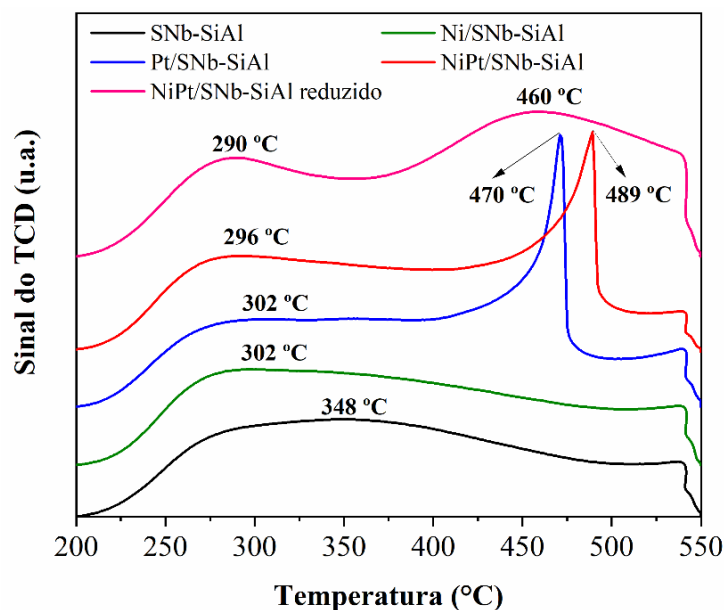
Catalisador	NH₃ (mmol g⁻¹)	Catalisador	NH₃ (mmol g⁻¹)
SiAl	1,1	SNb-SiAl	1,3
Pt/SiAl	0,9	Pt/SNb-SiAl	1,4
Ni/SiAl	1,1	Ni/SNb-SiAl	1,2
NiPt/SiAl	0,9	NiPt/SNb-SiAl	1,3
NiPt/SiAl ^a	0,9	NiPt/SNb-SiAl ^a	1,8

^a Reduzida a 350 °C por 2 horas sob fluxo de H₂ (10% V/V em N₂).

Fonte: Do autor (2023).

Na Figura 65 estão apresentados os perfis de DTP-NH₃ obtidos para o SNb-SiAl e para os catalisadores de Ni e Pt suportados na SNb-SiAl. Conforme pode ser observado, o Pt/SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl apresentaram picos intensos de dessorção a 470 °C e 486 °C, respectivamente. Esses picos também foram observados para os catalisadores de Ni e Pt suportados SNb-HY e pode estar associado à decomposição do grupo sulfato a partir da NH₃, conforme já discutido anteriormente (SMIRNOVA et al., 2010). Conforme pode ser observado na Tabela 10, a acidez do SNb-SiAl apresentou valor superior à SiAl o que está associado à presença do grupo sulfato (TAHIER et al., 2021). A acidez obtida para o NiPt/SNb-SiAl reduzido a 350 °C apresentou valor superior ao NiPt/SNb-SiAl não reduzido sugerindo que o Ni reduzido contribui para o aumento da acidez do catalisador.

Figura 65 – Perfis de DTP-NH₃ para catalisadores suportados em SNb-SiAl.



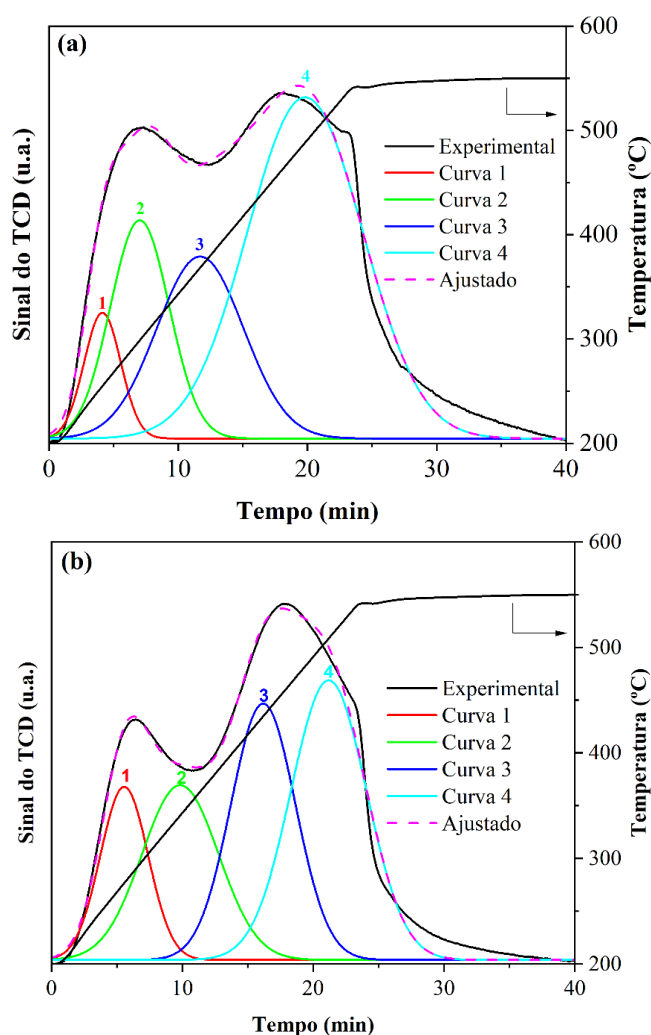
Fonte: Do autor (2023).

5.1.16.1 Distribuição dos sítios ácidos catalisadores suportados em SiAl

A distribuição dos sítios ácidos do NiPt/SiAl e NiPt/SNb-SiAl reduzidos a 350 °C também foi realizada empregando deconvolução de picos e está apresentado na Figura 66. As curvas 1 e 2 correspondem à dessorção de NH₃ de sítios ácidos fracos-médios e as curvas 3 e 4 correspondem à dessorção da NH₃ dos sítios ácidos fortes. Na Tabela 11 estão apresentados a quantidade de NH₃ dessorvida dos sítios ácidos fracos-médios e fortes obtidos para a SiAl, SNb-SiAl e NiPt/SiAl e NiPt/SNb-SiAl reduzidos a 350 °C. Diferente do que foi observado na sulfatação da HY, o SNb-SiAl apresentou redução na distribuição de sítios ácidos fortes, o que pode estar associado ao cobrimento dos sítios fortes da SiAl pelo óxido de nióbio e grupo sulfato. Entretanto, a distribuição de sítios ácidos fracos e médios apresentou um aumento o que está associado à criação de novos sítios ácidos devido ao grupo sulfato.

O NiPt/SiAl reduzido apresentou diminuição na distribuição dos sítios ácidos fortes em relação à SiAl o que pode estar associado à presença de Ni e Pt nos sítios ácidos da SiAl. Já o NiPt/SNb-SiAl reduzido apresentou considerável aumento na distribuição de sítios ácidos fracos-médios e fortes em relação ao SNb-SiAl. Além disso, o NiPt/SNb-SiAl apresentou maior dessorção de NH₃ correspondentes aos sítios ácidos fracos-médios e fortes se comparado ao NiPt/SiAl. Esse resultado sugere que a sulfatação contribui para formação de sítios ácidos no catalisador.

Figura 66 – Distribuição dos sítios ácidos para NiPt/SiAl (a) e NiPt/SNb-SiAl (b) reduzidos a 350 °C.



Fonte: Do autor (2023).

Tabela 11 – Sítios ácidos fracos-médios e fortes obtidos para SiAl, SNb-SiAl, NiPt/SiAl e NiPt/SNb-SiAl.

Catalisador	Sítios ácidos (mmol g ⁻¹)	
	Fracos/Médios	Fortes
SiAl	0,2	1,0
SNb-SiAl	0,5	0,8
NiPt/SiAl	0,2	0,7
NiPt/SNb-SiAl	0,7	1,2

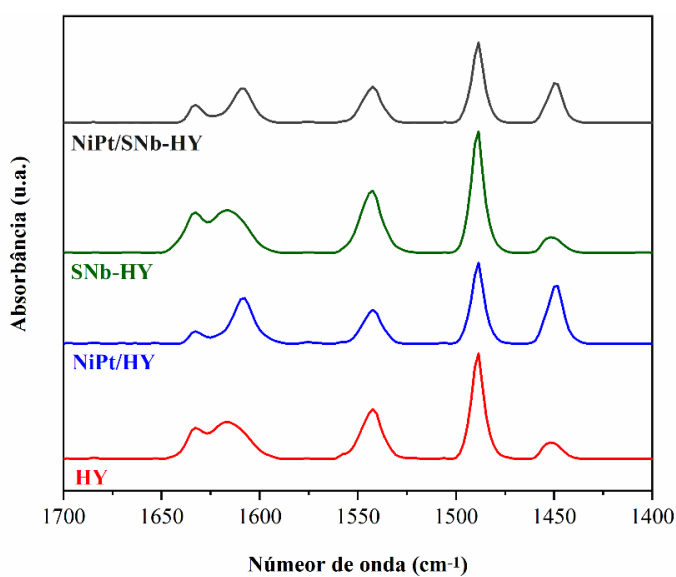
Fonte: Do autor (2023).

A análise de DTP-NH₃ não permite avaliar a natureza dos sítios ácidos. A utilização de outras técnicas, como, por exemplo, as técnicas espectroscópicas são ferramentas que auxiliam na análise qualitativa e quantitativa dos tipos de sítios ácidos presentes em catalisadores.

5.1.17 Adsorção de piridina seguida de espectroscopia de infravermelho

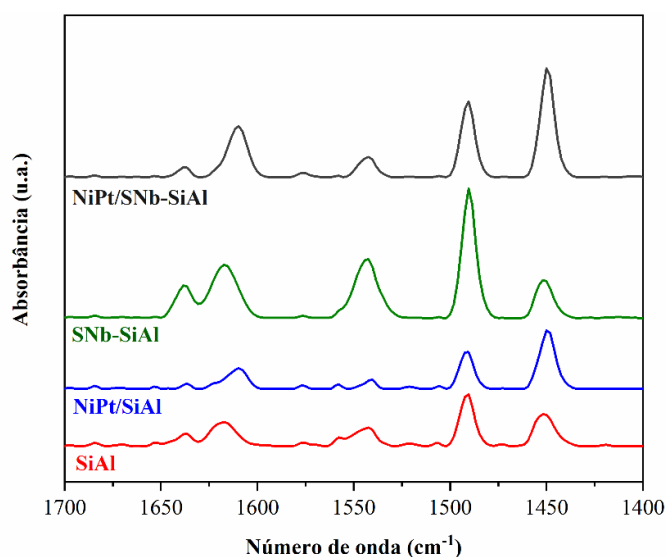
A análise qualitativa e quantitativa dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis para a HY, NiPt/HY, SNb-HY, NiPt/SNb-HY, SiAl, NiPt/SiAl, SNb-SiAl e NiPt/SiAl foi realizada por adsorção de piridina, seguida de análise por espectroscopia na região do infravermelho. Nas Figuras 67 e 68 estão apresentados os espectros obtidos na região do infravermelho para piridina adsorvida nos materiais estudados. A banda em torno de 1540 cm^{-1} corresponde à piridina adsorvida nos sítios ácidos de Brønsted, formando o íon piridínio. A banda em torno de 1488 cm^{-1} corresponde à adsorção de piridina simultaneamente nos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Já a banda em torno de 1448 cm^{-1} corresponde à adsorção de piridina nos sítios ácidos de Lewis (TAMURA; SHIMIZU; SATSUMA, 2012).

Figura 67 – Espectros Py-FTIR adsorvida para HY, NiPt/HY, SNb-HY e NiPt/SNb-HY.



Fonte: Do autor (2023).

Figura 68 – Espectros Py-FTIR para SiAl, NiPt/SiAl, SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl.



Fonte: Do autor (2023).

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados de concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis ([B] e [L]), a soma de sítios ácidos de Brønsted e Lewis ([B]+[L]) e a razão entre concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis ([B]/[L]) obtidos para HY, NiPt/HY, SNb-HY e NiPt/SNb-HY. Conforme pode ser observado, a zeólita HY apresenta maior concentração de sítios ácidos de Brønsted em relação aos sítios ácidos de Lewis. Esse resultado já era esperado, devido à presença de tetraedros de alumínio na HY.

Tabela 12 – Concentração de sítios ácidos de Lewis e Brønsted determinado por Py-FTIR para SiAl, NiPt/SiAl, SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl.

Catalisador	[B] ^a (μmol g ⁻¹)	[L] ^b (μmol g ⁻¹)	[B]+[L] (μmol g ⁻¹)	[B]/[L]
HY	303	63	366	4,80
NiPt/HY	180	189	369	0,95
SNb-HY	368	55	423	6,71
NiPt/SNb-HY	199	128	327	1,55

^a[B]: concentração de sítios ácidos de Brønsted; ^b[L]: concentração de sítios ácidos de Lewis.

Fonte: Do autor (2023).

Para o NiPt/HY, observa-se drástica redução na concentração de sítios ácidos de Brønsted e aumento na concentração de sítios ácidos de Lewis, de modo que a soma da concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis praticamente se manteve constante, 366 μmol g⁻¹ para a HY e 369 μmol g⁻¹ para o NiPt/HY. A redução na concentração de sítios ácidos de Brønsted pode estar associado à presença de Ni e Pt nos sítios de Brønsted da HY (ARUMUGAM et al., 2023). O aumento da concentração de sítios ácidos de Lewis após

impregnação com Ni também foi observado por outros autores para Ni suportado na zeólita HY (KOSTYNIUK; BAJEC; LIKOZAR, 2021; USMAN AZAM et al., 2023). Esse resultado pode estar associado à formação de novos sítios ácidos de Lewis devido às espécies Ni^{2+} e NiO (KOSTYNIUK; KEY; MDLELENI, 2020).

Para o SNb-HY observa-se ligeiro aumento na acidez de Brønsted e ligeira redução na acidez de Lewis se comparado com a HY, de modo que a razão $[\text{B}]/[\text{L}]$ para o SNb-HY apresentou maior valor que para a HY. O aumento na acidez de Brønsted está associado à presença do grupo sulfato (BARBERA et al., 2015). Para o NiPt/SNb-HY, observa-se redução na concentração dos sítios ácidos de Brønsted e aumento na concentração de sítios ácidos de Lewis se comparado com o SNb-HY, assim como foi observado para o NiPt/HY em relação a HY. O NiPt/SNb-HY apresentou maior acidez ($[\text{B}]+[\text{L}]$) do que a SNb-HY, o que está de acordo com o resultado obtido por DTP- NH_3 .

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados de concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis ($[\text{B}]$ e $[\text{L}]$), a soma de sítios ácidos de Brønsted e Lewis ($[\text{B}]+[\text{L}]$) e a razão entre concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis ($[\text{B}]/[\text{L}]$) obtidos para SiAl, NiPt/SiAl, SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl.

Tabela 13 – Concentração de sítios ácidos de Lewis e Brønsted determinado por Py-FTIR para SiAl, NiPt/SiAl, SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl.

Catalisador	$[\text{B}]^a$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$[\text{L}]^b$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$[\text{B}]+[\text{L}]$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$[\text{B}]/[\text{L}]$
SiAl	34	34	68	1,00
NiPt/SiAl	8	58	66	0,14
SNb-SiAl	117	40	157	2,93
NiPt/SNb-SiAl	28	95	123	0,30

^a $[\text{B}]$: concentração de sítios ácidos de Brønsted; ^b $[\text{L}]$: concentração de sítios ácidos de Lewis.

Fonte: Do autor (2023).

A SiAl por sua vez apresentou menor concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis se comparado à HY, além de apresentar proporção de sítios ácidos de Brønsted e Lewis iguais. Já o NiPt/SiAl apresentou redução nos sítios ácidos de Brønsted e aumento na concentração de sítios ácidos de Lewis, se comparado com a SiAl pura. Esse resultado pode estar associado as espécies H^+ provenientes da ligação Si-OH-Al que podem ter sido trocadas com Ni^{2+} durante a impregnação (LEE et al., 2018).

Para o SNb-SiAl houve um aumento na concentração de sítios ácidos de Brønsted se comparado com a SiAl, assim como foi observado para o SNb-HY em relação à HY, o que também está associado à presença do grupo sulfato. Para o NiPt/SNb-SiAl também foi

observada redução na concentração de sítios ácidos de Brønsted e aumento na concentração de sítios ácidos de Lewis se comparado com o SNb-SiAl, assim como observado para o NiPt/SNb-HY.

Os materiais sulfatados apresentaram maior razão [B]/[L] se comparado ao respectivo material não sulfatado, conforme pode ser observado nas Tabelas 12 e 13. Comparando os resultados de acidez obtidos por meio da técnica de DTP-NH₃ e Py-FTIR, observa-se que a dessorção de NH₃ apresentaram maior valor de acidez. Esse resultado é devido ao diâmetro cinético da NH₃ que é menor que o da piridina, possibilitando maior acesso da NH₃ aos sítios ácidos (KATADA et al., 1997). Além disso, verificou-se que o procedimento de sulfatação contribuiu para o aumento da acidez dos catalisadores evidenciando a eficiência da metodologia.

5.2 Avaliação dos catalisadores no hidrocessamento do ácido oleico

Com base nos resultados das diferentes caracterizações obtidos para os materiais sintetizados, o NiPt/HY, NiPt/SNb-HY, NiPt/SiAl e NiPt/SNb-SiAl foram selecionados para serem avaliados no hidrocessamento do ácido oleico. Tais materiais foram escolhidos por apresentaram uma maior acidez e uma capacidade de redução em menor temperatura, conforme observado pelos resultados de RTP-H₂. Além disso, a HY, SNb-HY, SiAl, SNb-SiAl e SiC também foram avaliados no hidrocessamento do ácido oleico.

Na Tabela 14 está apresentado o balanço de massa e de carbono realizados para os testes catalíticos e observa-se que alguns resultados apresentaram baixo balanço de carbono. Esse comportamento também foi observado por outros autores no hidrocessamento do ácido oleico e pode ser atribuído às reações de craqueamento ocasionadas pela elevada acidez dos catalisadores, formação de coque e compostos de elevado peso molecular formados a partir da oligomerização de ácidos graxos insaturados catalisada por sítios ácidos de Lewis (ARUMUGAM et al., 2023; OH et al., 2022).

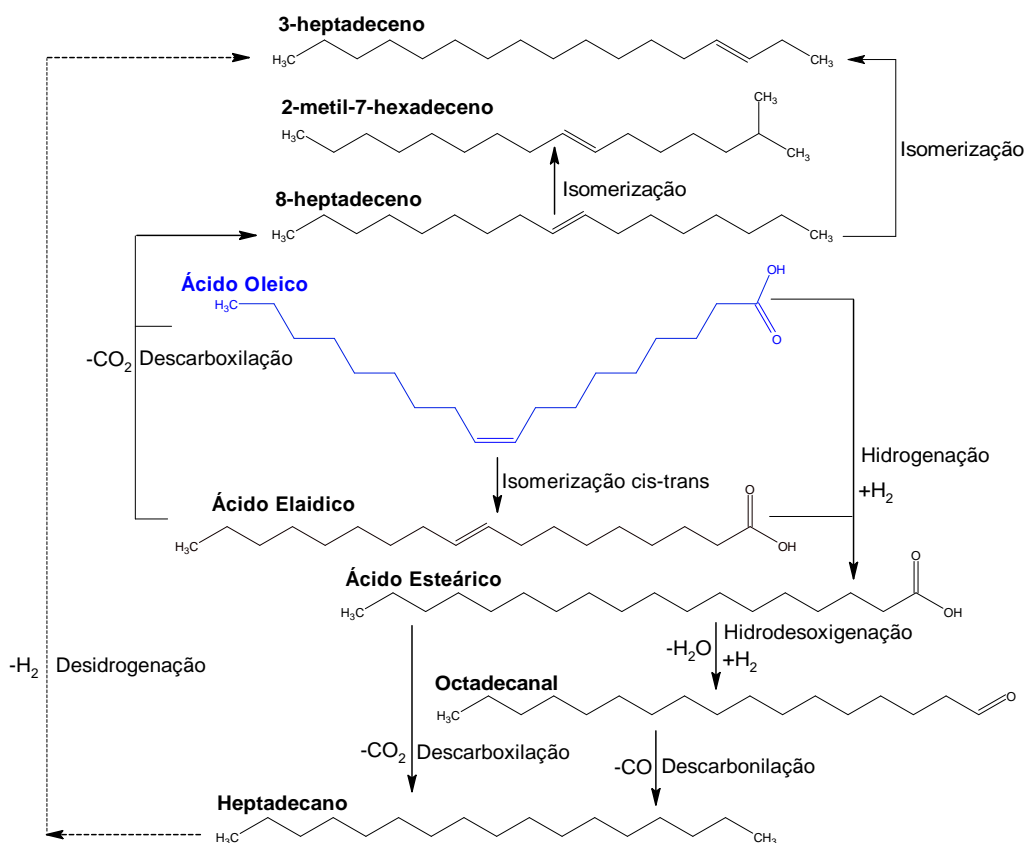
Tabela 14 – Balanço de carbono dos testes catalíticos.

Material	Balanço de carbono (%)	Material	Balanço de carbono (%)
HY	62	NiPt/HY	39
SNb-HY	55	NiPt/SNb-HY	29
SiAl	49	NiPt/SiAl	56
SNb-SiAl	53	NiPt/SNb-SiAl	33
SiC	106		

Fonte: Do autor (2023).

Na Figura 69 está apresentada a rota com os principais produtos identificados no hidrocessamento do ácido oleico. O ácido oleico apresenta isomeria *cis* e pode sofrer uma reação de isomerização e produzir o ácido elaidico que apresenta isomeria *trans*. A ligação dupla presente no ácido oleico e no ácido elaidico pode ser hidrogenada e formar o ácido esteárico (SNARE et al., 2008). O octadecanal pode ser produzido a partir da hidredesoxigenação parcial do ácido esteárico. A descarboxilação do octadecanal produz o heptadecano, o qual também é produzido pela descarboxilação do ácido esteárico.

Figura 69 – Rotas para obtenção dos produtos identificados no hidrocessamento do ácido oleico.



Fonte: Do autor (2023).

Algumas olefinas, tais como, o 8-heptaceno, 2-metil-7-hexadeceno e 3-heptadeceno também foram identificados nos produtos líquidos. O 8-heptadeceno pode ser formado por meio da descarboxilação direta do ácido oleico ou ácido elaidico. O 2-metil-7-hexadeceno pode ser formado a partir da hidroisomerização do 8-heptadeceno. Já o 3-heptadeceno pode ter sido formado a partir da desidrogenação do heptadecano ou hidroisomerização do 8-heptadeceno (SILVA FREITAS et al., 2021; YANG et al., 2019).

Dados de conversão obtidos para a HY, SNb-HY, SiAl, SNb-SiAl e SiC são apresentados na Tabela 15. Os resultados indicam elevada conversão do ácido oleico para a HY, SNb-HY, SiAl e SNb-SiAl e está associado à presença de sítios ácidos nesses materiais. O principal produto obtido foi o ácido elaidico que é formado a partir da isomerização do ácido oleico que pode ocorrer pelo efeito da temperatura (HE et al., 2023). Além disso, sítios ácidos de Lewis e Brønsted também podem atuar na hidroisomerização do ácido oleico (BERNAS et al., 2003). Conforme pode ser observado pelos dados de conversão apresentados na Tabela 15, a HY, o SNb-HY, SiAl e SNb-SiAl apresentaram conversão do ácido oleico superior ao SiC, indicando que os sítios ácidos presentes nesses materiais contribuíram para maior conversão do ácido oleico. Uma vez que o SiC é um material inerte, a conversão do ácido oleico a ácido elaidico ocorre unicamente pelo efeito da temperatura (FERREIRA YOUNG et al., 2021).

Tabela 15 – Conversão do ácido oleico empregando a HY, SNb-HY, SiAl, SNb-SiAl e o SiC.

Material	Conversão (%)
HY	72
SNb-HY	79
SiAl	93
SNb-SiAl	76
SiC	41

Fonte: Do autor (2023).

Apesar da alta conversão do ácido oleico obtida para a HY, SNb-HY, SiAl e SNb-SiAl, o principal produto identificado, o ácido elaidico, ainda apresenta oxigênio em sua estrutura. Nesse sentido, a presença de Ni e Pt nos catalisadores são de fundamental importância na desoxigenação, assim como verificado por outros autores (DE OLIVEIRA CAMARGO et al., 2020).

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados de conversão obtidos para o NiPt/HY, NiPt/SNb-HY, NiPt/SiAl e NiPt/SNb-SiAl. Conforme pode ser observado, os materiais apresentaram elevada conversão do ácido oleico sendo superior àquela verificada para os materiais que não continham Ni e Pt.

Tabela 16 – Conversão do ácido oleico empregando catalisadores bimetálicos de Ni e Pt suportados em HY, SNb-HY, SiAl e SNb-SiAl.

Catalisador	Conversão (%)
NiPt/HY	94
NiPt/SNb-HY	96
NiPt/SiAl	97
NiPt/SNb-SiAl	96

Fonte: Do autor (2023).

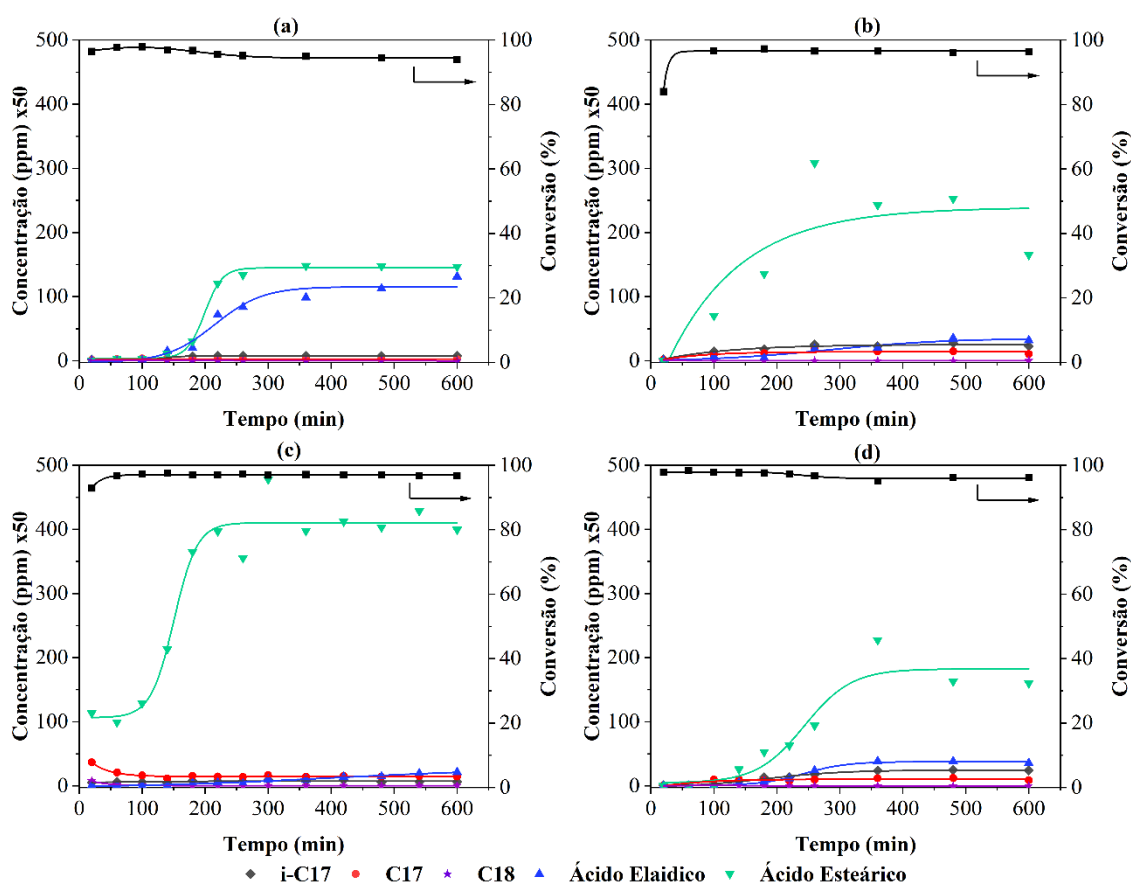
Na Figura 70 está apresentada a distribuição dos principais produtos identificados na fase líquida para cada catalisador bimetálico para 600 min de reação. Esses produtos incluem o ácido elaidico, ácido esteárico e hidrocarbonetos (heptadecano e heptadecenos, tais como o 8-heptadeceno, 3-heptadeceno e 2-metil-7-hexadeceno). Para todos os catalisadores a concentração dos produtos se mantém estável com 360 min de reação, indicando que o sistema atingiu o estado estacionário nesse tempo. Além disso, a conversão também se manteve estável.

Conforme esquematizado na Figura 69, o ácido esteárico é formado pela hidrogenação da ligação C=C do ácido oleico ou do ácido elaidico a partir da adsorção nos sítios metálicos presentes nos catalisadores. O ácido esteárico é produzido em maior quantidade para o NiPt/SiAl e em menor quantidade para o NiPt/HY. Ou seja, o NiPt/SiAl apresentou maior capacidade de hidrogenação. Esse resultado pode estar associado à natureza mesoporosa da SiAl que pode ter contribuído para difusão do ácido oleico em seus poros de modo a facilitar o acesso aos sítios metálicos.

Comparando o NiPt/HY e o NiPt/SNb-HY, a quantidade de ácido elaidico foi maior quando empregado NiPt/HY. Por outro lado, comparando o NiPt/SiAl e NiPt/SNb-SiAl a quantidade de ácido elaidico produzido foi maior quando empregado o NiPt/SNb-SiAl. Confrontando os resultados da avaliação catalítica com aqueles para a adsorção de piridina para caracterização quantitativa dos sítios ácidos, observa-se que a quantidade de ácido elaidico produzida tende ser maior quando a concentração de sítios ácidos de Lewis é maior. De acordo com a literatura, os sítios ácidos de Lewis podem atuar na isomerização *cis-trans* de ligações duplas (YI et al., 2021). A quantidade de ácido elaidico formado aumentou da seguinte forma para os catalisadores bimetálicos: NiPt/SiAl < NiPt/SNb-HY < NiPt/SNb-SiAl < NiPt/HY. Enquanto a quantidade de ácido esteárico aumenta de forma contrária, ou seja: NiPt/HY < NiPt/SNb-SiAl < NiPt/SNb-HY < NiPt/SiAl. Esse resultado sugere que o ácido elaidico pode ser um intermediário para a formação do ácido esteárico. Vale ressaltar ainda que o ácido

elaidico foi produzido em maior quantidade nos catalisadores que apresentaram maior quantidade de sítios ácidos fracos-médios (NiPt/HY e NiPt/SNb-SiAl).

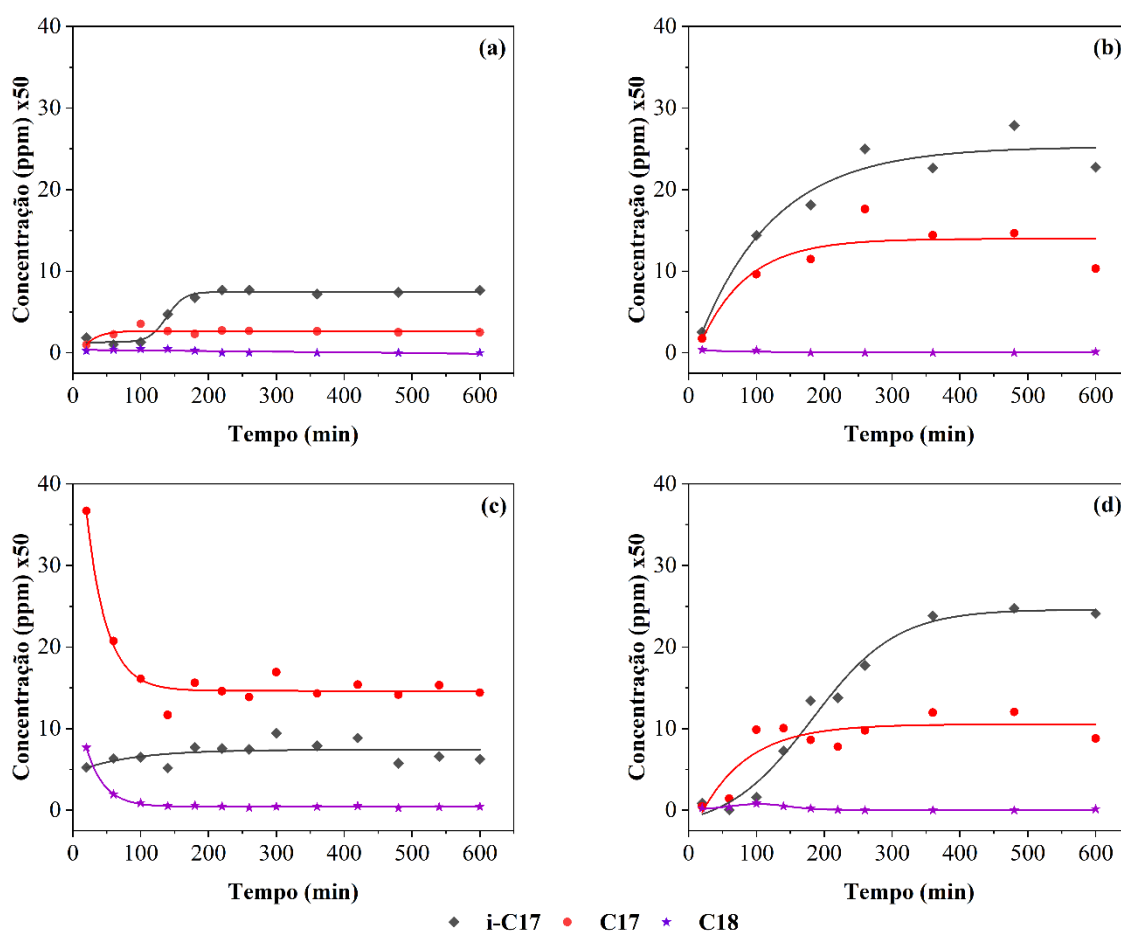
Figura 70 – Conversão e distribuição dos produtos identificados no hidroprocessamento do ácido oleico para NiPt/HY (a), NiPt/SNb-HY (b), NiPt/SiAl (c) e NiPt/SNb-SiAl (d).



Fonte: Do autor (2023).

Na Figura 71 está apresentada a distribuição dos principais hidrocarbonetos produzidos no hidroprocessamento do ácido oleico. O octadecano, produto obtido pela hidredesoxigenação do ácido oleico, foi detectado nos estágios iniciais de reação e diminui ao longo do tempo. O heptadecano e heptadecenos apresentam um carbono a menos que o ácido graxo e são formados pelas rotas de descarbonilação e descarboxilação. Essas rotas são favorecidas em catalisadores de Ni e Pt suportados, uma vez que esses metais atuam na quebra das ligações C-C (OH et al., 2022; SRIFA et al., 2015; WANG et al., 2023b).

Figura 71 – Hidrocarbonetos identificados no hidroprocessamento do ácido oleico para NiPt/HY (a), NiPt/SNb-HY (b), NiPt/SiAl (c) e NiPt/SNb-SiAl (d).



Fonte: Do autor (2023).

A quantidade hidrocarbonetos produzidos empregando NiPt/SiAl foi maior se comparado ao NiPt/HY. Conforme mencionado anteriormente, esse resultado também pode estar associado à natureza mesoporosa do NiPt/SiAl que pode ter contribuído para difusão dos ácidos graxos para formar os hidrocarbonetos a partir dos sítios metálicos. Uma vez que o NiPt/HY apresenta natureza microporosa, a formação dos hidrocarbonetos irá ocorrer apenas na superfície externa da zeólita.

O NiPt/SNb-HY produziu maior quantidade de ácido esteárico e de hidrocarbonetos se comparado ao NiPt/HY. A quantidade de ácido esteárico produzida aumentou em torno de 55% e a de hidrocarbonetos em torno de 200%. Sendo assim, o procedimento de sulfatação contribuiu para aumentar a capacidade de desoxigenação. Esse resultado pode estar associado à formação de sítios ácidos e sítios metálicos na superfície externa do NiPt/SNb-HY. O NiPt/SNb-SiAl apresentou aumento considerável na quantidade de heptadecenos produzidos,

se comparado ao NiPt/SiAl. Esse resultado sugere que o NiPt/SNb-SiAl favorece a reação de desoxigenação direta. Assim como observado para os catalisadores bimetálicos suportados na HY, a quantidade de hidrocarbonetos totais (heptadecano + heptadecenos) produzidos também foi maior para o catalisador sulfatado (NiPt/SNb-SiAl).

Esse comportamento pode estar associado ao aumento da concentração de sítios ácidos de Brønsted nos catalisadores sulfatados em relação aos não sulfatados. No trabalho de Phan e Lee (2020) foram preparadas estruturas orgânicas de metais - MOF (do inglês *Metal Organic Framework*) modificada com ácido fosfórico. Essas estruturas foram denominadas P@MIL-X, em que X representa a concentração de H_3PO_4 utilizada (30 a 480 mmol L^{-1}). Catalisadores contendo 1% (m/m) de Pt suportada em P@MIL-X foram avaliados pelos autores na hidredesoxigenação do ácido oleico. Por meio de análises de DTP-NH₃, os autores verificaram aumento da acidez dos catalisadores com o aumento da concentração de ácido fosfórico. Segundo os autores, o aumento na concentração de sítios ácidos de Brønsted proporciona aumento no rendimento de hidrocarbonetos (PHAN; LEE, 2020). Os sítios ácidos de Brønsted podem atuar na quebra das ligações C-O facilitando a hidredesoxigenação (CAO et al., 2022; PHAN; LEE, 2020; STRAPASSON et al., 2023).

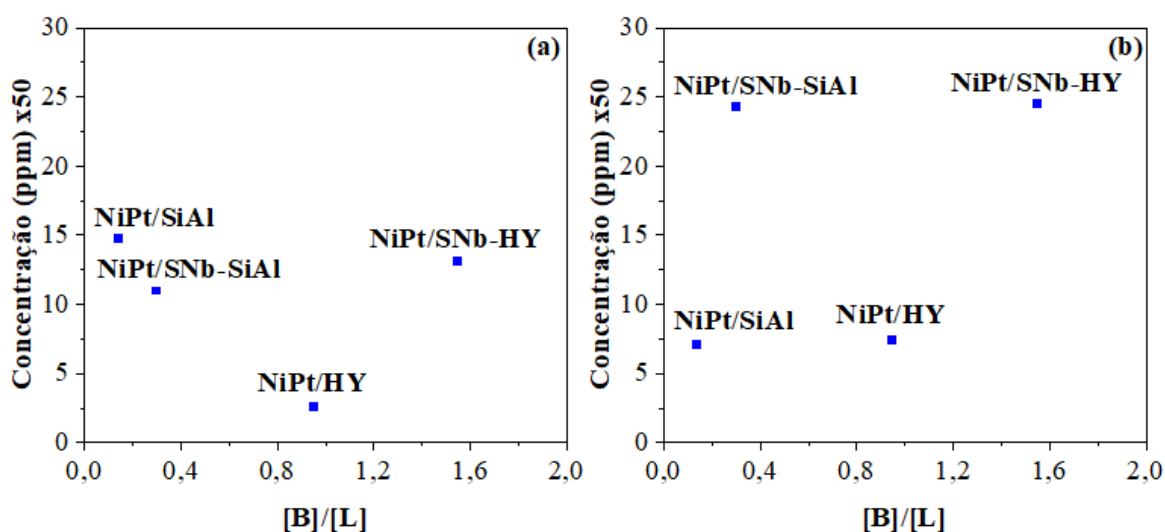
Nesse sentido, os sítios ácidos de Brønsted presentes nos catalisadores sulfatados podem ter levado à hidredesoxigenação parcial do ácido oleico ou ácido esteárico com a formação de um aldeído intermediário (octadecanal), conforme esquematizado na Figura 69. Esse aldeído intermediário pode ter sofrido uma reação de descarbonilação a partir dos sítios metálicos de Ni e Pt e formado o heptadecano (CAO et al., 2022). Entretanto, o intermediário aldeído não foi identificado nas análises de cromatografia. Srifa et al. (2015) obtiveram maior rendimento de heptadeceno para Ni suportado em $\gamma-Al_2O_3$ e propuseram sua obtenção a partir do octadecanal, mesmo esse intermediário não tendo sido identificado nos produtos, uma vez que sua descarbonilação é muito rápida (SRIFA et al., 2015).

Além disso, conforme observado por meio das análises de RTP-H₂, os catalisadores bimetálicos sulfatados apresentaram maior facilidade de redução do NiO se comparado aos não sulfatados, o que pode ter contribuído para maior disponibilidade de sítios metálicos. Outro fator importante a ser considerado é o indicativo da presença de NiAl₂O₄ no catalisador NiPt/SiAl, conforme verificado pelas análises de RTP-H₂ e pelas análises de DRS-UV-Vis. Uma vez que o NiAl₂O₄ não é a espécie ativa do catalisador, sua ausência no NiPt/SNb-SiAl pode ter contribuído para a atividade de desoxigenação (XIN et al., 2020).

Na Figura 72 está apresentado a relação entre a quantidade de heptadecenos e heptadecano produzidos no hidroprocessamento do ácido oleico empregando NiPt/HY,

NiPt/SNb-HY, NiPt/SiAl e NiPt/SNb-SiAl em função da razão entre a concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis ($[B]/[L]$). De acordo com o que pode ser observado na Figura 72, a quantidade de hidrocarbonetos aumentou para os catalisadores sulfatados que, conforme já mencionado anteriormente, pode estar associado ao aumento da concentração dos sítios ácidos, principalmente o aumento da proporção de sítios ácidos de Brønsted. Esse resultado evidencia o desempenho superior dos catalisadores sulfatados em relação aos não sulfatados. Além disso, de acordo com as análises de DTP-NH₃ os catalisadores sulfatados apresentaram aumento na quantidade de sítios ácidos fortes em relação aos catalisadores não sulfatados. Nesse sentido, os sítios ácidos fortes formados a partir da sulfatação podem ter contribuído para melhor o desempenho de desoxigenação dos catalisadores. Entretanto, o NiPt/SNb-SiAl apresentou ligeira redução na formação de heptadecano se comparado ao NiPt/SiAl, o que pode estar associado à redução da área específica após o procedimento de sulfatação.

Figura 72 – Concentração de heptadecano (a) e heptadecenos (b) em função da concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis ($[B]/[L]$).



Fonte: Do autor (2023).

As características dos catalisadores desempenham função crucial na distribuição dos produtos obtidos na desoxigenação de ácidos graxos e ésteres, além do sinergismo entre as características (WANG et al., 2023a). Além da área específica, dos sítios metálicos, da concentração dos sítios ácidos e sua natureza que, conforme já discutido, influenciam na distribuição dos produtos, outras características dos catalisadores também podem influenciar como, por exemplo, o tamanho das partículas de Pt. Em geral, partículas menores tendem a apresentar melhor desempenho catalítico (CAO et al., 2022; DE OLIVEIRA CAMARGO et

al., 2020). Os catalisadores bimetálicos, conforme observado pelas análises de MET e também verificado pelo tamanho médio de cristalito da Pt, apresentaram tamanho de partículas de platina similares e apresentou distribuição heterogênea, o que dificulta relacionar o desempenho catalítico com a respectiva característica.

Os hidrocarbonetos obtidos no hidrocessamento do ácido oleico empregando os catalisadores de Ni e Pt suportados na HY e SiAl puras e modificados com Nb₂O₅ sulfatado correspondem a fração do diesel verde (GOUSI et al., 2020; LI et al., 2022). Hidrocarbonetos de cadeia carbônica menor, formados por meio das reações de craqueamento, não foram identificados nos produtos líquidos. Entretanto, a formação de compostos de menor massa molar provenientes do hidrocraqueamento podem ter sido formados, uma vez que, devido à limitação do equipamento de cromatografia gasosa, os produtos gasosos não foram analisados. Além disso, também ter sido formado coque durante o hidrocessamento do ácido oleico. Nesse sentido, os catalisadores de Ni e Pt suportados na HY e na SiAl modificadas com Nb₂O₅ sulfatado apresentam potencial aplicação para obtenção de combustíveis *drop-in*.

6 CONCLUSÕES

A metodologia de sulfatação foi eficiente para obtenção dos catalisadores. Por meio das técnicas de FTIR, análise termogravimétrica, RTP-H₂ e MET foi possível identificar o grupo sulfato nos catalisadores.

A partir das análises de DRX verificou-se que o procedimento de sulfatação e impregnação não modificaram a estrutura cristalina da HY. Para o Ni/SiAl e NiPt/SiAl não foram identificados picos de difração relacionados de NiO e NiAl₂O₄ o que pode estar associado ao baixo teor de Ni.

As análises de FTIR permitiram identificar os grupos funcionais presentes nos materiais. Os materiais contendo Ni e Pt apresentam espectro similar aos respectivos materiais sem os metais, o que pode estar associado ao baixo teor dos metais. Além disso, as bandas de absorção dos metais coincidem com as bandas da HY e da SiAl. O SNb-HY apresentou espectro de infravermelho similar à HY, pois a região de absorção do grupo sulfato, 1000 a 1300 cm⁻¹, coincide com a região de absorção dos grupos funcionais da HY. O espectro de infravermelho obtido para o SNb-SiAl apresentou um ligeiro deslocamento na região de absorção do grupo sulfato se comparado com a SiAl pura.

Por meio das análises termogravimétricas do SNb-HY e SNb-SiAl foi possível identificar que o grupo sulfato sofre decomposição acima de 550 °C.

As análises de adsorção e dessorção de N₂ revelaram que o procedimento de sulfatação da HY apresentou pouca modificação nas propriedades texturais HY. Para os materiais de Pt suportados em HY e SNb-HY houve uma tendência de aumento da área externa se comparado com a HY e SNb-HY. O procedimento de sulfatação da SiAl levou uma redução na área específica e volume total de poros se comparado com a SiAl não sulfatada.

Por meio das análises de MET e pelas análises de MEV em modo transmissão verificou-se partículas de platina com diâmetro heterogêneo. Além disso, verificou-se a presença de enxofre, níquel e nióbio nos catalisadores.

Pelas análises de RTP-H₂ foi possível verificar que o grupo sulfato sofre redução em torno de 650-680 °C para SNb-HY e SNb-SiAl. Além disso, os resultados obtidos sugerem forte interação do NiO com a SiAl indicando a formação do NiAl₂O₄. Por outro lado, o grupo sulfato contribuiu para diminuir a interação do NiO com a SiAl.

Pelas análises de DRS-UV-Vis foi possível confirmar os estados de oxidação presentes no NiO e no Nb₂O₅ e a presença de NiAl₂O₄ em Ni/SiAl e NiPt/SiAl.

As análises de DTP-NH₃ revelaram aumento na acidez total do SNb-HY e SNb-SiAl se comparado com a HY e SiAl, respectivamente. Para os materiais de Ni e Pt suportados em SNb-HY foi observado formação de um pico de alta intensidade acima de 500 °C nos perfis DTP-NH₃, o que pode estar associado à evolução de SO₂ na presença de NH₃ catalisada por sítios ácidos de Lewis. O mesmo comportamento foi observado para Pt/SNb-SiAl e NiPt/SNb-SiAl.

As análises de Py-FTIR indicaram aumento na concentração dos sítios ácidos de Brønsted para os materiais sulfatados, indicando que o procedimento de sulfatação utilizado foi eficiente para modificação da acidez dos materiais.

Os materiais na ausência de Ni e Pt e os catalisadores bimetálicos foram avaliados no hidrocessamento do ácido oleico. Os principais produtos identificados na fase líquida foram o ácido eláidico, ácido esteárico, heptadecano e heptadecenos. Os catalisadores sulfatados apresentaram maior formação de hidrocarbonetos se comparados aos catalisadores não sulfatados.

Portanto, a partir dos resultados obtidos conclui-se que os catalisadores de Ni e Pt suportados em HY e SiAl modificados com Nb₂O₅ sulfatado apresentam potencial aplicação para obtenção de combustíveis *drop-in*, principalmente, na faixa correspondente ao diesel verde.

REFERÊNCIAS

- AMYAB, S. P.; SAEVAR-IRANIZAD; BAYAT, A. Platinum nanoparticles with superacid-doped polyvinylpyrrolidone coated carbon nanotubes: electrocatalyst for oxygen reduction reaction in high-temperature proton exchange membrane fuel. **RCS Advances**, v. 6, p. 41937–41946, 2016.
- ANP. **Biocombustíveis**, 2020. Disponível: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/biocombustiveis> > Acesso em: 30/07/2023.
- ARUMUGAM, M. et al. Surface-silanised and alkoxyated micro-mesoporous Ni/hierarchical nanozeolites for oleic acid hydrodeoxygenation. **Molecular Catalysis**, v. 547, p. 113347, 2023.
- ASLAM, M. Transformation of 1-G and 2-G liquid biomass to green fuels using hydroprocessing technology: A promising technology for biorefinery development. **Biomass and Bioenergy**, v. 163, p. 106510, 2022.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. 1. ed. New York: CRC Press, 2003.
- AYANDIRAN, A. A. et al. Hydroprocessing of oleic acid for the production of aviation turbine fuel range hydrocarbons over bimetallic Fe-Cu/SiO₂-Al₂O₃ catalysts promoted by Sn, Ti and Zr. **Molecular Catalysis**, v. 523, p. 111358, 2022.
- BARBERA, K. et al. The role of oxide location in HMF etherification with ethanol over sulfated ZrO₂ supported on SBA-15. **Journal of Catalysis**, v. 323, p. 19–32, 2015.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BARTHOS, R. et al. IR, FR, and TPD study on the acidity of H-ZSM-5, sulfated zirconia, and sulfated zirconia-titania using ammonia as the probe molecule. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 31, p. 7311–7319, 2000.
- BERNAS, A. et al. Heterogeneously catalytic isomerization of linoleic acid over supported ruthenium catalysts for production of anticarcinogenic food constituents. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 4, p. 718–727, 2003.
- BLITZ, J. P. **Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy**. Toronto: Wiley-Interscience, 1998.
- BOTIN, A. A. et al. Reactive adsorption desulfurization of model FCC gasoline on Ni-based adsorbents: Effect of active phase dispersion on activity and HDS/HYD selectivity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 337, p. 122946, 2023.
- BRASIL. **LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005**. Brasília, 13 jan. 2005.
- BRASIL. **Resolução ANP nº 778, de 05 de abril de 2019**. BrasíliaDiário Oficial da União, 2019.

BRASIL. **RESOLUÇÃO ANP Nº 842, DE 14 DE MAIO DE 2021**. Brasília, Brasil, 2021.

BRASIL. **Balanco Energético Nacional (BEN) 2022: Ano base 2021 - Relatório Final**. p. 264, 2022.

BRASIL. **Balanco Energético Nacional (BEN) 2023: Ano base 2022 - Relatório Final**. 2023.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BUSCA, G. Silica-alumina catalytic materials: A critical review. **Catalysis Today**, v. 357, p. 621–629, 2020.

CANCINO-TREJO, F. et al. Active Ni and Fe species on catalysts Ni/Al₂O₃ and NiFe/Al₂O₃ for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene assisted by CO₂. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 12, p. 100404, 2022.

CAO, X. et al. Al-modified Pd@mSiO₂ core-shell catalysts for the selective hydrodeoxygenation of fatty acid esters: Influence of catalyst structure and Al atoms incorporation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 305, p. 121068, 15 maio 2022.

CARNEIRO, M. L. N. M. et al. Potential of biofuels from algae: Comparison with fossil fuels, ethanol and biodiesel in Europe and Brazil through life cycle assessment (LCA). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 632–653, 2017.

CHEAH, K. W. et al. Monometallic and bimetallic catalysts based on Pd, Cu and Ni for hydrogen transfer deoxygenation of a prototypical fatty acid to diesel range hydrocarbons. **Catalysis Today**, v. 355, p. 882–892, 2020.

CHEN, H. et al. Quantitative conversion of triglycerides to hydrocarbons over hierarchical ZSM-5 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 327–334, 2015.

CHEN, L. et al. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of carboxylic acids to alcohols or alkanes over supported Ru catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 351, p. 217–227, dez. 2011.

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

CHEN, Y. et al. Effects of metal promoters on one-step Pt/SAPO-11 catalytic hydrotreatment of castor oil to C₈-C₁₆ alkanes. **Industrial Crops and Products**, v. 146, p. 112182, 2020.

CHENG, J. et al. Optimizing catalysis conditions to decrease aromatic hydrocarbons and increase alkanes for improving jet biofuel quality. **Bioresource Technology**, v. 158, p. 378–382, 2014.

CHIZALLET, C. Toward the Atomic Scale Simulation of Intricate Acidic Aluminosilicate Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 10, p. 5579–5601, 2020.

- COLETO, I. et al. Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 149, n. 3–4, p. 275–280, 2010.
- CONG, C. et al. Microwave-Assisted Polyol Synthesis of Pt/Pd and Pt/Rh Bimetallic Nanoparticles in Polymer Solutions Prepared by Batch and Continuous-Flow Processing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 1, p. 179–190, 2018.
- CORTEZ, L. A. B. **Proálcool 40 anos**. Em: CORTEZ, L. A. B. (Ed.). 1. ed. São Paulo: Blucher, 2016. p. 29–60.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. [s.l.] Addison-Wesley, 1978.
- DA CONCEIÇÃO, L. R. V. et al. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 416–424, 2016.
- DADASHI, M. et al. The performance of micro-meso-pore HY zeolite for supporting Mo toward oxidation of dibenzothiophene. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 24, p. 30600–30614, 2020.
- DAMYANOVA, S. et al. Effect of niobium on the surface properties of Nb₂O₅-SiO₂-supported Mo catalysts. **Applied Surface Science**, v. 214, n. 1–4, p. 68–74, 31 maio 2003.
- DAVIDSON, M.; KLUHERZ, K. T.; TREWYN, B. G. Electroreduction as a facile method for one-pot synthesis of CuZSM-5 nanostructures. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 16, p. 354–362, 1 out. 2018.
- DE OLIVEIRA CAMARGO, M. et al. Green diesel production by solvent-free deoxygenation of oleic acid over nickel phosphide bifunctional catalysts: Effect of the support. **Fuel**, v. 281, p. 118719, 2020.
- DENG, F. et al. On the Mechanism of Catalytic Decarboxylation of Carboxylic Acids on Carbon-Supported Palladium Hydride. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 23, p. 14625–14634, 2021.
- FARAH, M. A. **O petróleo e seus derivados**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- FENG, F. et al. Self-Pillared ZSM-5-Supported Ni Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Upgrading Oleic Acid to Aviation-Fuel-Range-Alkanes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 29, p. 13112–13121, 2019a.
- FENG, F. et al. Selective Hydroconversion of Oleic Acid into Aviation-Fuel-Range Alkanes over Ultrathin Ni/ZSM-5 Nanosheets. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 14, p. 5432–5444, 2019b.
- FENG, F. et al. TEOS-modified Ni/ZSM-5 nanosheet catalysts for hydroconversion of oleic acid to high-performance aviation fuel: Effect of acid spatial distribution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, p. 109705, 1 jan. 2020.

FERRAZ, N. P. et al. Hexagonal-Nb₂O₅/Anatase-TiO₂ mixtures and their applications in the removal of Methylene Blue dye under various conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 198, p. 331–340, 1 set. 2017.

FERREIRA YOUNG, A. et al. Isomerization of Oleic Acid over Acid Zeolites: Design of Experiments and Proposal of a Novel Kinetic Mechanism. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 39, p. 14051–14059, 2021.

GOMES, G. H. M. et al. The role of oxygen vacancies in TT-Nb₂O₅ nanoparticles for the photoconversion of glycerol into solketal. **Ceramics International**, v. 49, n. 9, p. 14719–14732, 1 maio 2023.

GOMES, G. H. M.; MOHALLEM, N. D. S. **CCDC 2103847: Experimental Crystal Structure Determination. ICSD Communication**. 2021.

GOMES, G. H. M.; MOHALLEM, N. D. S. Insights into the TT-Nb₂O₅ crystal structure behavior. **Materials Letters**, v. 318, p. 132136, 1 jul. 2022.

GOUSI, M. et al. Green diesel production over nickel-alumina nanostructured catalysts promoted by zinc. **Catalysis Today**, v. 355, p. 903–909, 2020.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

GU, L. et al. Propene and CO oxidation on Pt/Ce-Zr-SO₄²⁻ diesel oxidation catalysts: Effect of sulfate on activity and stability. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, n. 3, p. 607–615, 2017.

HANAFI, S. A. et al. Catalytic performance of dealuminated H–Y zeolite supported bimetallic nanocatalysts in Hydroisomerization of n-hexane and n-heptane. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 23, n. 1, p. 119–133, 1 mar. 2014.

HE, C. et al. Revealing the heat-induced cis-trans isomerization of unsaturated fatty acids in camellia oil. **LWT**, v. 173, p. 114293, 1 jan. 2023.

HUANG, J. et al. Preparation and growth mechanism of the flower-like whiskers of γ -, θ -, and α -Al₂O₃ phases by homogeneous precipitation/calcination method. **Ceramics International**, v. 47, n. 12, p. 16943–16949, 2021.

HUSSAIN, A. I. et al. Catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives for maximizing propylene yield. **Fuel**, v. 167, n. 2016, p. 226–239, 2016.

IEA. **CO₂ Emissions from Fuel Combustion**. IEA Publications, 2019.

IEA. World energy balances 2020: Overview. **Statistics Report**, p. 703, 2020.

IEA. CO₂ Emissions in 2022. **Global Energy**, v. 62, n. 10, p. 20–21, 2022.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **International Zeolite Association**. Disponível em: < <https://www.iza-online.org/> > Acesso em: 30/07/2023.

IONASHIRO, M. G. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

IPEA. **Uma avaliação comparativa da sustentabilidade do setor de energia brasileiro com os países da OCDE**. Texto para Discussão, p. 1–22, 2022.

IRENA. **Biofuels for Aviation Technology Brief**. 2017. Disponível em: <<http://large.stanford.edu/courses/2018/ph240/liang2/docs/irena-2017.pdf>> Acesso em: 22/09/2020.

JENA, K. K. et al. Structure-property relationship of zeolite-Y/cubic ZnS nanohybrid material and its utilization for gaseous phase mercury removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 469, p. 143771, 2023.

KARATZOS, S. et al. Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, n. 3, p. 344–362, 2017.

KARATZOS, S.; MCMILLAN, J.; SADDLER, J. **The potential and challenges of “drop in” biofuels (Report T39-T1 by IEA Bioenergy)**. [s.l.] IEA Energy Technology Network, 2014.

KATADA, N. et al. Determination of the Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 31, p. 5969–5977, 1997.

KHAN, S. et al. Role of Ni–Fe/ZSM-5/SAPO-11 bifunctional catalyst on hydrodeoxygenation of palm oil and triolein for alternative jet fuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 164, p. 106563, 2022.

KIM, S. M. et al. Structural insight into an atomic layer deposition (ALD) grown Al₂O₃ layer on Ni/SiO₂: Impact on catalytic activity and stability in dry reforming of methane. **Catalysis Science and Technology**, v. 11, n. 23, p. 7563–7577, 2021.

KOSTYNIUK, A.; BAJEC, D.; LIKOZAR, B. Catalytic hydrogenation, hydrocracking and isomerization reactions of biomass tar model compound mixture over Ni-modified zeolite catalysts in packed bed reactor. **Renewable Energy**, v. 167, p. 409–424, 2021.

KOSTYNIUK, A.; KEY, D.; MDLELENI, M. 1-hexene isomerization over bimetallic M-Mo-ZSM-5 (M: Fe, Co, Ni) zeolite catalysts: Effects of transition metals addition on the catalytic performance. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 2, p. 552–564, 2020.

KOUSHI, K. et al. Glycerol steam reforming over modified Ni-based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 129–141, 25 maio 2016.

KUMAR, P. et al. Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 471, p. 28–38, 10 fev. 2014.

LAIYUAN, C. et al. Characterization of Platinum/Alumina, Rhenium/Alumina, and Platinum-Rhenium/Alumina Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 145, p. 132–140, 1994.

- LARKIN, P. **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2011.
- LEE, M. et al. Ni/SIRAL-30 as a heterogeneous catalyst for ethylene oligomerization. **Applied Catalysis A: General**, v. 562, p. 87–93, 2018.
- LI, M. et al. Nickel-loaded ZSM-5 catalysed hydrogenation of oleic acid: The game between acid sites and metal centres. **Applied Catalysis A: General**, v. 587, p. 117112, 2019.
- LI, X. et al. Optimization of key parameters using RSM for improving the production of the green biodiesel from FAME by hydrotreatment over Pt/SAPO-11. **Biomass and Bioenergy**, v. 158, p. 106379, 2022.
- LI, X. et al. Preparation of Metal-Acid bifunctional catalyst Ni/ZSM-22 for palmitic acid catalytic deoxygenation. **Fuel**, v. 332, p. 126139, 2023a.
- LI, X. et al. Enhancing hydrodeoxygenation-isomerization of FAME over M-SAPO-11 in one-step process: Effect of in-situ isomorphic substitution of transition metals and synergy of Pt x Sn y alloy. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 139528, 2023b.
- LIU, S. et al. Bio-aviation fuel production from hydroprocessing castor oil promoted by the nickel-based bifunctional catalysts. **Bioresource Technology**, v. 183, p. 93–100, 2015.
- LIU, Y.; MURATA, K.; INABA, M. Hydrocracking of algae oil to aviation fuel-ranged hydrocarbons over NiMo-supported catalysts. **Catalysis Today**, v. 332, p. 115–121, 2019.
- LOBO, R. F. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. Em: AUERBATCH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). **Handbook of Zeolite Science and Technology**. 1. ed. New York: CRC Press, 2003. p. 80–113.
- MA, Z. et al. Pd-Ni doped sulfated zirconia: Study of hydrogen spillover and isomerization of N-hexane. **Molecular Catalysis**, v. 449, p. 114–121, 2018.
- MAO, L. et al. Thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in presence of Mn_3O_4 . **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 10, p. 5822–5827, 2011.
- MARINHO, A. L. A. et al. Highly active and stable Ni dispersed on mesoporous $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for production of syngas by dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 281, p. 119459, 2021.
- MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Some Aspects of Molecular Shape-selective catalysis with hydrocarbons in zeolites. Em: DEROUANE, E. G. et al. (Eds.). **Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity**. 1. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. p. 511–529.
- MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 13–14, p. 1558–1580, 2011.

MENG, Q. et al. Synthesis of the composite material Y/ASA and its catalytic performance for the cracking of n-decane. **Journal of Catalysis**, v. 290, p. 55–64, 2012.

MESSOU, D.; VIVIER, L.; ESPECEL, C. Sorbitol transformation into biofuels over bimetallic platinum based catalysts supported on SiO₂-Al₂O₃ - Effect of the nature of the second metal. **Fuel Processing Technology**, v. 177, p. 159–169, 2018.

MIRANDA, B. C. et al. Conversion of glycerol over 10%Ni/γ-Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 464–480, 2014.

MOHAMMAD, M. et al. Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 121–132, 2013.

MOREIRA, J. DE B. D.; REZENDE, D. B. DE; PASA, V. M. D. Deoxygenation of Macauba acid oil over Co-based catalyst supported on activated biochar from Macauba endocarp: A potential and sustainable route for green diesel and biokerosene production. **Fuel**, v. 269, p. 117253, 2020.

MOUAT, A. R. et al. Highly Dispersed SiO_x/Al₂O₃ Catalysts Illuminate the Reactivity of Isolated Silanol Sites. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 45, p. 13346–13351, 2015.

NABGAN, W. et al. Hydrogen and value-added liquid fuel generation from pyrolysis-catalytic steam reforming conditions of microplastics waste dissolved in phenol over bifunctional Ni-Pt supported on Ti-Al nanocatalysts. **Catalysis Today**, v. 400–401, p. 35–48, 1 set. 2022.

NEULING, U.; KALTSCHMITT, M. Techno-economic and environmental analysis of aviation biofuels. **Fuel Processing Technology**, v. 171, p. 54–69, 2018.

NGEE, E. L. S. et al. Sulfated Mesoporous Niobium Oxide Catalyzed 5-Hydroxymethylfurfural Formation from Sugars. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 37, p. 14225–14233, 2014.

NIU, X. et al. Hollow Hierarchical Silicalite-1 Zeolite Encapsulated PtNi Bimetals for Selective Hydroconversion of Methyl Stearate into Aviation Fuel Range Alkanes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 18, p. 8601–8611, 2020.

NIWA, M.; KATADA, N. New Method for the Temperature- Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review. **The Chemical Record**. V. 13, n. 5, p. 432–455, 2013.

OH, J.; DASH, S.; LEE, H. Selective conversion of glycerol to 1,3-propanediol using Pt-sulfated zirconia. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 2004–2007, 2011.

OH, M. et al. Importance of pore size and Lewis acidity of Pt/Al₂O₃ for mitigating mass transfer limitation and catalyst fouling in triglyceride deoxygenation. **Chemical Engineering Journal**, v. 439, p. 135530, 1 jul. 2022.

PALČIĆ, A.; VALTCHEV, V. Analysis and control of acid sites in zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 606, p. 117795, 2020.

PAYRA, P.; DUTTA, K. Zeolites: A Primer. Em: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). **Handbook of Zeolite Science and Technology**. 1. ed. New York: CRC Press, 2003. p. 1–24.

PENG, B. et al. Stabilizing catalytic pathways via redundancy: Selective reduction of microalgae oil to alkanes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 22, p. 9400–9405, 2012.

PENG, L. et al. Solid acid catalyzed glucose conversion to ethyl levulinate. **Applied Catalysis A: General**, v. 397, n. 1–2, p. 259–265, 2011.

PETROBRAS. **Petrobras terá unidade dedicada à produção de BioQAV e diesel 100% renovável**. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/petrobras-tera-unidade-dedicada-a-producao-de-bioqav-e-diesel-100-renovavel.htm>>. Acesso em: 2 jul. 2023.

PHAN, D. P.; LEE, E. Y. Phosphoric acid enhancement in a Pt-encapsulated Metal-Organic Framework (MOF) bifunctional catalyst for efficient hydro-deoxygenation of oleic acid from biomass. **Journal of Catalysis**, v. 386, p. 19–29, 2020.

RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 487–498, 2015.

REGENHARDT, S. A. et al. Selective gas phase hydrogenation of maleic anhydride over Ni-supported catalysts: Effect of support on the catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 449, p. 81–87, 2012.

REN, X. et al. Synthesis and characterization of single-phase submicron zeolite Y from coal fly ash and its potential application for acetone adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 295, p. 109940, 15 mar. 2020.

RESENDE, R. F. et al. Effect of the amount of $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ on HZSM-5 activity for esterification reaction. **Catalysis Today**, v. 344, p. 150–157, 2020.

RIBEIRO, R. U. et al. Probing the stability of Pt nanoparticles encapsulated in sol-gel Al_2O_3 using in situ and ex situ characterization techniques. **Applied Catalysis A: General**, v. 485, p. 108–117, 2014.

RIOUX, R. M. et al. High-surface-area catalyst design: Synthesis, characterization, and reaction studies of platinum nanoparticles in mesoporous SBA-15 silica. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 6, p. 2192–2202, 2005.

ROMERO, D. et al. Influence of polyvinylpyrrolidone as stabilizing agent on Pt nanoparticles in Pt/H-BEA catalyzed hydroconversion of n-hexadecane. **Fuel**, v. 317, p. 123506, 2022.

SANCHEZ ESCRIBANO, V. et al. γ -Alumina and Amorphous Silica–Alumina: Structural Features, Acid Sites and the Role of Adsorbed Water. **Topics in Catalysis**, v. 60, n. 19–20, p. 1554–1564, 2017.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. **Fuel**, v. 245, p. 458–466, 2019a.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Hydrogen-free process to convert lipids into bio-jet fuel and green diesel over niobium phosphate catalyst in one-step. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, p. 98–109, 2019b.

SHAHINUZZAMAN, M.; YAAKOB, Z.; AHMED, Y. Non-sulphide zeolite catalyst for bio-jet-fuel conversion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 1375–1384, 2017.

SHAN, L. et al. Aqueous-Phase Cellulose Hydrolysis over Zeolite HY Nanocrystals Grafted on Anatase Titania Nanofibers. **Catalysis Letters**, v. 151, p. 1467–1476, 2021.

SHEN, Y. et al. Facile synthesis of hierarchical pore foam catalysts with Brønsted-Lewis acid sites for the one-pot conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural. **RSC Advances**, v. 6, n. 84, p. 80368–80382, 2016.

SHINKEVICH, K. S. et al. Influence of the support on activity and stability of Ni and Ni-Mo catalysts in the hydroprocessing of fatty acids into motor fuels components. **Applied Catalysis A: General**, v. 644, p. 118801, 2022.

SIKABWE, E. C. et al. Catalyst decomposition during temperature programmed desorption of bases from promoted sulfated zirconias. **Catalysis Letters**, v. 34, n. 1–2, p. 23–30, 1995.

SILVA FREITAS, L. N. et al. Study of direct synthesis of bio-hydrocarbons from macauba oils using zeolites as catalysts. **Fuel**, v. 287, p. 119472, 2021.

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

SMIRNOVA, M. Y. et al. Sulfated alumina and zirconia in isobutane/butene alkylation and n-pentane isomerization: Catalysis, acidity, and surface sulfate species. **Catalysis Today**, v. 152, n. 1–4, p. 17–23, 2010.

SNÅRE, M. et al. Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. **Fuel**, v. 87, n. 6, p. 933–945, 2008.

SOLANGE DE RESENDE, N.; EON, J.-G.; SCHMAL, M. Pt-TiO₂- γ -Al₂O₃ Catalyst I. Dispersion of Platinum on Alumina-Grafted Titanium Oxide. **Journal of Catalysis**, v. 183, n. 1, p. 6–13, 1999.

SONG, H. et al. Hydrothermal growth of mesoporous SBA-15 silica in the presence of PVP-stabilized Pt nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalytic properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 9, p. 3027–3037, 2006.

SONI, V. K. et al. Highly selective Co_3O_4 /silica-alumina catalytic system for deoxygenation of triglyceride-based feedstock. **Fuel**, v. 266, p. 117065, 2020.

SOUSA, F. P. et al. Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet-fuel. **Fuel**, v. 223, p. 149–156, 2018.

SRIFA, A. et al. Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 249–258, 5 out. 2015.

STRAPASSON, G. B. et al. Acidity modulation of Pt-supported catalyst enhances C-O bond cleavage over acetone hydrodeoxygenation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 335, p. 122863, 2023.

STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p.102866, 2019.

SUBHAN, F. et al. Confinement of mesopores within ZSM-5 and functionalization with Ni NPs for deep desulfurization. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, p. 706–715, 2018.

TAHIER, T. et al. In-depth investigation of the effect of MgAl_2O_4 and SiO_2 support on sulfur promoted nickel catalysts for the dehydrogenation of propane. **Catalysis Today**, v. 377, p. 176–186, 2021.

TAMURA, M.; SHIMIZU, K. I.; SATSUMA, A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 433–434, p. 135–145, 2012.

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

TRIGUEIRO, F. E. et al. Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1–2, p. 337–341, 2002.

USMAN AZAM, M. et al. Hydrocracking of surgical face masks over Y Zeolites: Catalyst development, process design and life cycle assessment. **Fuel**, v. 349, p. 128704, 2023.

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

VIEIRA, S. S. et al. Production of biodiesel using HZSM-5 zeolites modified with citric acid and $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$. **Catalysis Today**, v. 279, p. 267–273, 2017.

VIEIRA, S. S. et al. Influence of calcination temperature on catalytic, acid and textural properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ type catalysts for biodiesel production by esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 270, p. 189–199, 2018.

WAGENHOFER, M. F. et al. Carbon-Carbon Bond Scission Pathways in the Deoxygenation of Fatty Acids on Transition-Metal Sulfides. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 2, p. 1068–1076, 2017.

WANG, T. et al. Quantitative synergy between metal and acid centers over the Ni/Beta bifunctional catalyst for methyl laurate hydrodeoxygenation to bio-jet fuel. **Fuel Processing Technology**, v. 241, p. 107602, 2023a.

WANG, W. et al. Efficient solvent-free hydrodeoxygenation of bio-lipids over bifunctional NiW catalyst: Manipulations of surface-active sites by thermal pretreatment. **Fuel Processing Technology**, v. 252, p. 107949, 2023b.

WANG, Z. et al. Acidity enhancement through synergy of penta- and tetra-coordinated aluminum species in amorphous silica networks. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 9–17, 2020.

WEITKAMP, J. Zeolites and Catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175–188, 2000.

XIN, H. et al. Ni–Fe Catalysts Supported on γ -Al₂O₃/HZSM-5 for Transformation of Palmitic Acid into Hydrocarbon Fuel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 39, p. 17373–17386, 29 jul. 2020.

YANG, G. et al. Rationally Positioning Zirconium on Supported Ru Catalyst for Synergistically Catalytic Upgrading Bio-oil. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 46, p. 13566–13571, 2017.

YANG, L. et al. Citric-acid-induced mesoporous SAPO-11 loaded with highly dispersed nickel for enhanced hydroisomerization of oleic acid to iso-alkanes. **Fuel Processing Technology**, v. 187, p. 52–62, 2019.

YENUMALA, S. R.; MAITY, S. K.; SHEE, D. Hydrodeoxygenation of karanja oil over supported nickel catalysts: Influence of support and nickel loading. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 9, p. 3156–3165, 2016.

YI, F. et al. Mechanisms of Double-Bond Isomerization Reactions of n-Butene on Different Lewis Acids. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 17, p. 11293–11304, 2021.

YUSUF, B. O.; OLADEPO, S. A.; GANIYU, S. A. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil via β -Zeolite-Supported Sulfated Metal Oxide Catalyst Systems. **ACS Omega**, v. 8, n. 26, p. 23720–23732, 4 jul. 2023.

ZHANG, N. et al. Near-field dielectric scattering promotes optical absorption by platinum nanoparticles. **Nature Photonics**, v. 10, n. 7, p. 473–482, 2016.

ZHAO, R.; HALLER, G. L.; LERCHER, J. A. Microporous and Mesoporous Materials Alkene adsorption and cracking on acidic zeolites – A gradual process of understanding. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 358, p. 112390, 2023.

ZHOU, Y. et al. Tuning the selectivity of natural oils and fatty acids/esters deoxygenation to biofuels and fatty alcohols: A review. **Green Energy and Environment**, v. 8, n. 3, p. 722–743, 2023.

Apêndice A

Influência das condições de síntese sobre o óxido de nióbio sulfatado

Resumo

Catalisadores ácidos, como os óxidos sulfatados, apresentam função importante em diversas reações químicas. O óxido de nióbio sulfatado (SNb), em geral, é sintetizado empregando o ácido nióbico (NbA) e H_2SO_4 . Entretanto, poucos estudos exploram o óxido de nióbio cristalino (NbO) como precursor do SNb e avaliando outros agentes sulfatantes. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi sintetizar o SNb a partir de NbO e NbA com H_2SO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como agente sulfatante, avaliando a concentração de SO_4^{2-} , temperatura e tempo de tratamento. Os SNb apresentaram padrão de difração de raios X (XRD) do óxido de nióbio pseudo-hexagonal e o ancoramento dos grupos SO_4^{2-} foi constatado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (ATR-FTIR). Nota-se do estudo que quando o sinal ATR-FTIR foi mais evidente, a acidez dos materiais foi maior e, baseado em análise estatística ANOVA, a síntese do SNb utilizando o NbO e solução de H_2SO_4 foi favorecida quando concentrações de H_2SO_4 maior que 5 mol L^{-1} foram empregadas. Apesar dos SNb obtidos com NbA e solução de H_2SO_4 apresentar maior acidez, se comparado aos obtidos com NbO, a sulfatação se mostrou eficiente. Quando o H_2SO_4 foi substituído por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o aumento de acidez, em comparação ao NbO foi constatado indicando a eficiência em se obter SNbO com NbO e o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Palavras-chave: agente sulfatante; nióbia; acidez.

Introdução

A catálise ácida desempenha um papel crucial em muitos processos químicos e industriais, como o craqueamento em leito fluidizado, hidrocraqueamento e isomerização de hidrocarbonetos no refino de petróleo, podendo influenciar no rendimento e seletividade dos produtos (PRIMO; GARCIA, 2014). Os catalisadores heterogêneos ácidos são materiais sólidos que possuem sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, tais como zeólitas em sua forma protônica, resinas obtidas a partir de troca iônica e sílicas modificadas e óxidos metálicos fosfatados e sulfatados (CHIZALLET et al., 2023; DALLA TORRE; ANNATELLI; ARICÒ, 2022; TOMER; BISWAS, 2022; VIEIRA et al., 2021; WAWRZYŃCZAK; JARMOLIŃSKA; NOWAK, 2022). O estudo dos catalisadores sólidos superácidos começou a fim de substituir os catalisadores homogêneos nos processos industriais como a alquilação e polimerização, o que favoreceria os processos de separação, regeneração e reuso de catalisadores e até mesmo manutenção das unidades (ARATA, 1990).

O nióbio é um metal de transição que apresenta importantes aplicações na obtenção de ligas metálicas (TSAKIROPOULOS, 2022), baterias (DING et al., 2020; GRIFFITH et al., 2021), células solares (GUO et al., 2018) e, na forma de óxido, como catalisadores ou suporte (GNANAKUMAR et al., 2019; RESENDE; NORONHA; HORI, 2020). Em reações que envolvem sítios ácidos, como as reações de esterificação visando a produção de biodiesel (DA CONCEIÇÃO et al., 2017; DE BRITO et al., 2023; LOURES et al., 2018; RADE et al., 2019; SIDDIKI et al., 2019; VIEIRA et al., 2020), na fotocatalise (FILHO et al., 2022; ZABIHINEZHAD et al., 2023; ZHANG et al., 2022) e em reações de hidrogenação (TIAN et al., 2023a, 2023b). A acidez de óxidos metálicos pode ser modificada pelo ancoramento de grupos na superfície desses materiais (HU et al., 2024). O óxido de nióbio sulfatado vem sendo estudado e aplicado como catalisador em reações, tais como hidrocraqueamento, esterificação, transesterificação e desidratação de açúcares (DA CONCEIÇÃO et al., 2016; DOS SANTOS; KOVER; FARO, 1997; NGEE et al., 2014; ROCHA et al., 2017; STURT; VIEIRA; MOURA, 2019; SUBRAMANIYAN; ARUMUGAM, 2016). Os óxidos metálicos sulfatados têm sua acidez melhorada, uma vez que apresentam um sítio ácido de Brønsted que é formado pela presença de água que é vizinho a um sítio ácido de Lewis. Esses sítios têm sua acidez aumentada devido ao efeito indutivo do grupo sulfato ligado a um cátion metálico tornando-o deficiente em elétrons (VIEIRA et al., 2018).

O óxido de nióbio sulfatado tem sido obtido principalmente a partir de ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) empregando H_2SO_4 como agente sulfatante em diferentes condições de síntese

(DATKA et al., 1992; GUO; QIAN, 1993; PIETRE et al., 2010; ROCHA et al., 2017; STURT; VIEIRA; MOURA, 2019). No entanto, o uso do óxido de nióbio (V) (Nb_2O_5) é pouco reportado na literatura (DA CONCEIÇÃO et al., 2016) necessitando de maior investigação, principalmente no que concerne a estrutura cristalina e a acidez. O H_2SO_4 é amplamente utilizado como agente sulfatante em catalisadores sulfatados (DA CONCEIÇÃO et al., 2016; GUO; QIAN, 1993; PIETRE et al., 2010; ROCHA et al., 2017; STURT; VIEIRA; MOURA, 2019). Entretanto, o ácido sulfúrico é um líquido altamente corrosivo, requer etapas para tratamento do efluente produzido durante a síntese e deve ser manipulado com cautela (PRACHT; PERSCHNICK, 2016). O sulfato de amônio é uma alternativa ao ácido sulfúrico para a sulfatação de óxidos, uma vez que é menos corrosivo e a produção de efluentes após a síntese pode ser reduzida (LIU et al., 2019; PRATES et al., 2020).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a obtenção de óxido de nióbio sulfatado a partir de Nb_2O_5 utilizando como agente sulfatante H_2SO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em diferentes concentrações, temperatura e tempo de síntese. Os materiais foram caracterizados por Difractometria de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a acidez foi avaliada por titulação ácido-base.

Material e Métodos

Síntese

O precursor $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (NbA), foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), enquanto o precursor Nb_2O_5 (NbO) foi obtido por meio do tratamento térmico do NbA em ar estático a 500 °C por 5 h, com taxa de aquecimento de 7,5 °C min^{-1} . Com a expectativa de avaliar como os parâmetros de síntese influenciam nas características do óxido de nióbio sulfatado, os materiais foram preparados empregando diferentes concentrações de H_2SO_4 (Sigma-Aldrich, 96%) ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Vetec, 99%), A influência da temperatura do tratamento e do tempo de contato com o agente sulfatante foram também avaliados. Em todas as sínteses, a proporção de cada precursor foi de 1 g para 15 mL de solução de agente sulfatante. Após o tratamento com solução de agente sulfatante, os materiais foram filtrados, lavados com água deionizada até pH neutro, secos em estufa a 60 °C por 15 h e calcinados em ar estático a 500 °C por 3 h, com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} e patamar de 30 min a 200 °C. Na Tabela A1 está apresentado o conjunto de materiais sintetizados e as condições empregadas para sua obtenção.

Tabela A.1 – Denominação dos materiais estudados e condições de síntese empregadas.

Denominação	Agente precursor	Concentração (mol L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo* (h)
NbA	--	--	--	--
NbO	--	--	--	--
SNbO_0,5_25_3	H ₂ SO ₄	0,5	25	3
SNbO_0,5_25_8	H ₂ SO ₄	0,5	25	8
SNbO_0,5_80_3	H ₂ SO ₄	0,5	80	3
SNbO_0,5_80_8	H ₂ SO ₄	0,5	80	8
SNbO_3_25_3	H ₂ SO ₄	3,0	25	3
SNbO_3_25_8	H ₂ SO ₄	3,0	25	8
SNbO_3_80_3	H ₂ SO ₄	3,0	80	3
SNbO_3_80_8	H ₂ SO ₄	3,0	80	8
SNbO_3_25_24	H ₂ SO ₄	3,0	25	24
SNbO_5_25_24	H ₂ SO ₄	5,0	25	24
SNbO_5_80_8	H ₂ SO ₄	5,0	80	8
SNbO_10_25_24	H ₂ SO ₄	10,0	25	24
SNbO_10_80_8	H ₂ SO ₄	10,0	80	8
SNbA_3_25_8	H ₂ SO ₄	3,0	25	8
SNbA_0,5_80_8	H ₂ SO ₄	0,5	80	8
SNbA_3_80_8	H ₂ SO ₄	3,0	80	8
SNbA_3_25_24	H ₂ SO ₄	3,0	25	24
SSNbO_3_25_24	(NH ₄) ₂ SO ₄	3,0	25	24
SSNbA_3_25_24	(NH ₄) ₂ SO ₄	3,0	25	24

* tempo de contato do precursor NbA ou NbO com o agente sulfatante.

Fonte: Do Autor (2023).

Caracterização

As fases cristalinas presentes nos materiais foram identificadas por DRX, entre 5° e 80° 2θ, com velocidade do goniômetro de 2° min⁻¹ em equipamento Rigaku (Miniflex) empregando radiação Cu- α , comprimento de onda de 0,15406 nm, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. O tamanho de cristalito foi determinado utilizando-se a equação de Scherrer.

Os grupos funcionais presentes nos materiais foram identificados por ATR-FTIR na região de 1300 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 256 scans em um Bruker Vertex 70V equipado com um detector DLaTGS.

A acidez dos catalisadores foi estimada por meio de titulação ácido-base, em que 100 mg do material foi mantido sob agitação com 20 mL de NaOH 0,01 mol L⁻¹ por 3 h. Após esse período, a mistura foi centrifugada e uma alíquota de 10 mL do sobrenadante foi titulada com HCl 0,01 mol L⁻¹ (DA CONCEIÇÃO et al., 2017). A análise foi realizada em duplicata e os resultados tratados estatisticamente empregando o teste Scott-Knott com o objetivo de

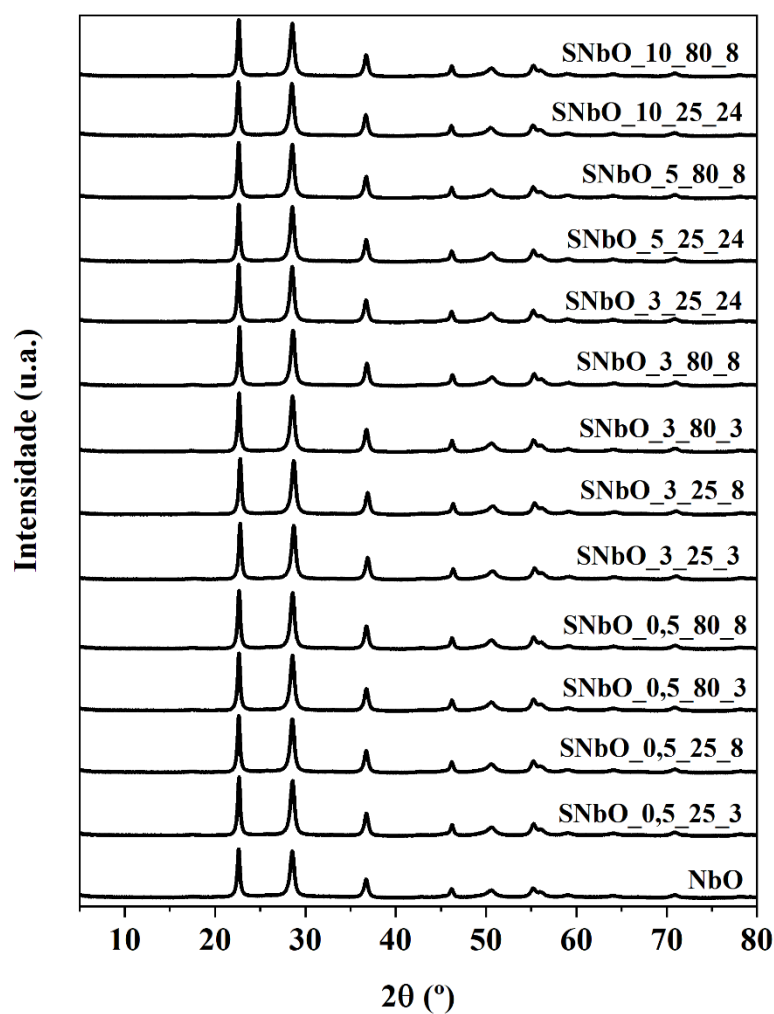
comparar a média de acidez de cada amostra verificando se estatisticamente há diferença significativa na propriedade. Para isso utilizou-se a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5% empregando o software SISVAR.

Resultados e Discussão

Efeito da concentração, temperatura e tempo de tratamento com H₂SO₄ – NbO precursor

Na Figura A1 estão apresentados os difratogramas de raios X obtidos para o NbO e SNbO sintetizados empregando solução de H₂SO₄.

Figura A1 – Difratogramas de raios X do NbO e dos materiais SNbO.



Fonte: Do autor (20023).

O NbO (Figura A1) apresenta padrão de difração característico do óxido de nióbio com sistema cristalográfico pseudo-hexagonal e picos de difração em 22,6°, 28,5°, 36,7°, 46,1°, 50,5° e 55,2° 2 θ (FILHO et al., 2022; GOMES; MOHALLEM, 2021, 2022; LEBARBIER; HOUALLA; ONFROY, 2012; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; RAGUINDIN et al., 2020; WOLEK et al., 2021).

Para os materiais SNbO (Figura A1), independente da condição de síntese, não foram observadas diferenças no padrão de difração relacionado ao NbO, o que leva à conclusão que o procedimento de sulfatação nas condições empregadas não provocou modificações na estrutura cristalina do óxido. Resultado similar foi obtido por (DA CONCEIÇÃO et al., 2016) em que também foram empregados NbO e solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ temperatura de 90°C e 3 h de tempo de síntese (DA CONCEIÇÃO et al., 2016). Observa-se, também, o aumento na intensidade dos picos de difração relacionados ao NbO que podem estar associado à sinterização das partículas do óxido devido aos sucessivos processos de calcinação o que concorda com os dados de tamanho de cristalito dos materiais estudados apresentados na Tabela A2 (ALCANTARA et al., 2000).

Tabela A2 – Tamanho de cristalito e medidas de acidez do NbO e dos materiais SNbO.

Material	Crystallite size* (nm)	Acidity (mmol H ⁺ g ⁻¹)**
NbO	21	0,34 a ^(0,01)
SNbO_0,5_25_3	28	0,31 a ^(0,01)
SNbO_0,5_25_8	28	0,40 b ^(0,03)
SNbO_0,5_80_3	28	0,49 d ^(0,01)
SNbO_0,5_80_8	28	0,37 b ^(0,02)
SNbO_3_25_3	28	0,39 b ^(0,01)
SNbO_3_25_8	28	0,36 b ^(0,01)
SNbO_3_80_3	28	0,37 b ^(0,02)
SNbO_3_80_8	28	0,40 b ^(0,01)
SNbO_3_25_24	21	0,31 a ^(0,01)
SNbO_5_25_24	28	0,53 d ^(0,01)
SNbO_5_80_8	21	0,57 e ^(0,01)
SNbO_10_25_24	28	0,47 c ^(0,01)
SNbO_10_80_8	21	0,50 d ^(0,02)

*Calculado a partir do plano (001).

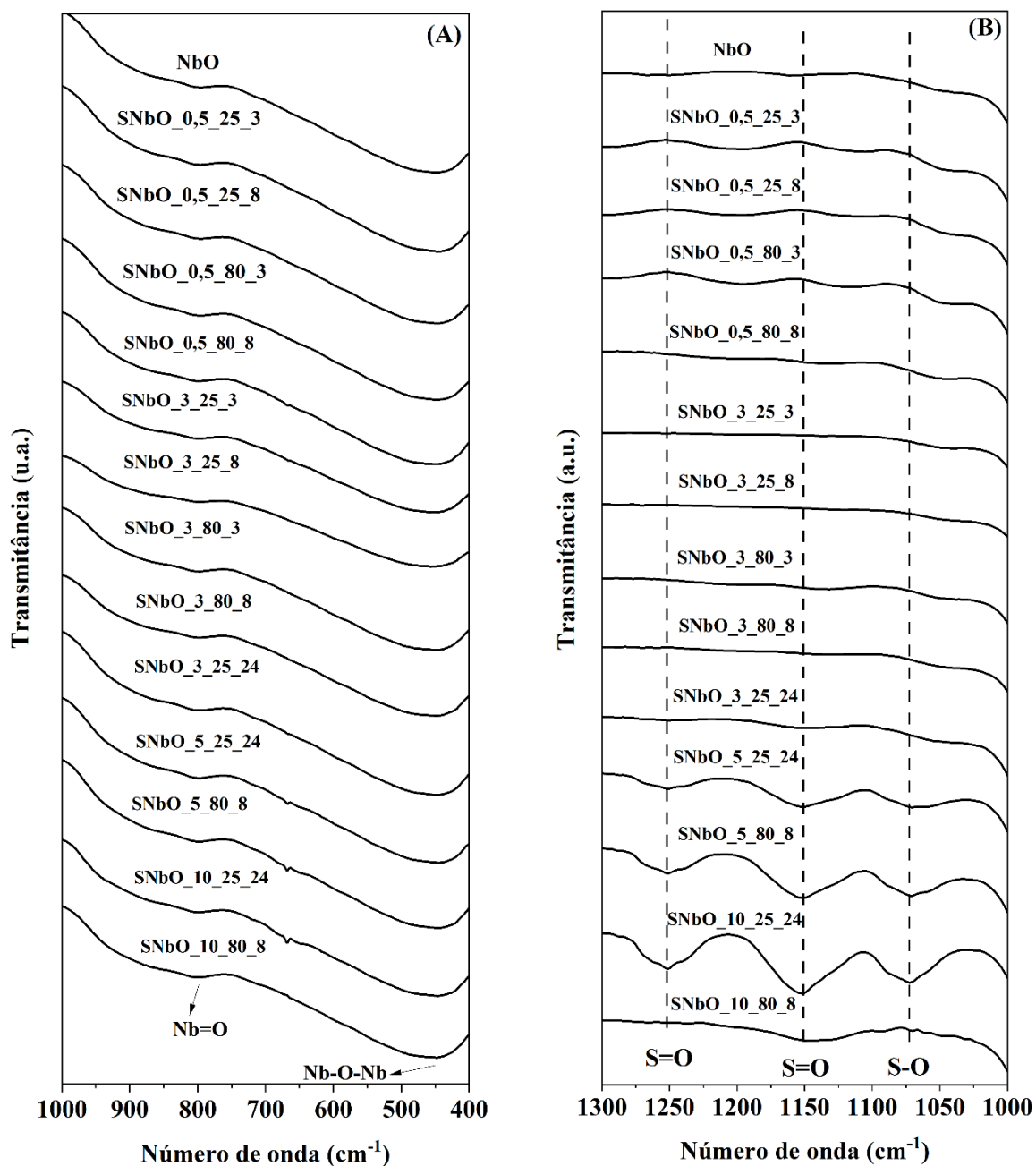
**Os dados de acidez correspondem ao valor médio. As letras iguais correspondem a valores que não diferem em 5% de probabilidade pelo teste Skott-Knott. Desvio padrão entre parênteses.

Fonte: Do Autor (2023).

Na Figura A2 (A) estão apresentados os espectros ATR-FTIR obtidos na região de 1000 a 400 cm⁻¹ para o NbO e materiais SNbO. Observam-se bandas em torno de 450 e 800 cm⁻¹,

que correspondem, respectivamente, ao estiramento de ligações Nb=O e Nb-O-Nb do NbO (DA CONCEIÇÃO et al., 2016; NGEE et al., 2014).

Figura A2 – Espectros de ATR-FTIR dos materiais NbO e SNbO de 400 a 1000 cm^{-1} (A) e espectros ATR-FTIR dos materiais NbO e SNbO de 1000 a 1300 cm^{-1} (B).



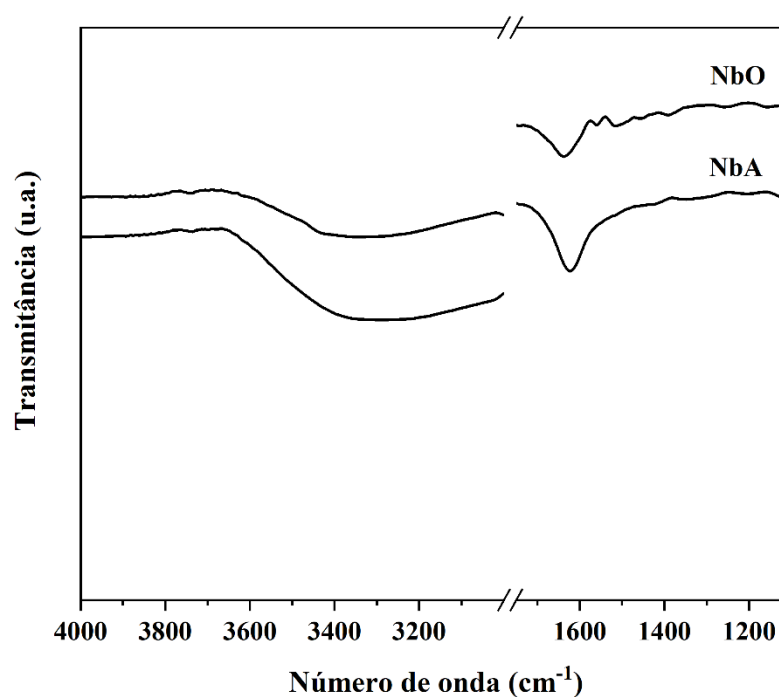
Fonte: Do autor (20023).

Na Figura A2 (B) estão apresentados os espectros ATR-FTIR obtidos na região de 1000 e 1300 cm^{-1} para o NbO e materiais SNbO que corresponde à região de absorção do grupo sulfato. Nos espectros obtidos para o SNbO_5_25_24, SNbO_5_80_8 e SNbO_10_25_24 é

possível observar com maior evidência bandas de baixa intensidade na região de 1000 e 1300 cm^{-1} que podem estar associadas ao grupo sulfato. As bandas em torno de 1250 e 1150 cm^{-1} correspondem, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico de ligações S=O. A banda em torno de 1070 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico de ligações S-O (NGEE et al., 2014; ROCHA et al., 2017; WANG et al., 2012).

Observa-se que para os materiais SNbO o grupo sulfato foi melhor identificado para amostras tratadas com soluções de H_2SO_4 de 5 e 10 mol L^{-1} . O ancoramento do grupo sulfato ao óxido de nióbio está relacionado à disponibilidade de grupos OH terminais no óxido para que ocorra uma reação desses grupos com o H_2SO_4 (CORMA, 1995; DE ALMEIDA et al., 2008; KUMAR et al., 2022; ROCHA et al., 2017). Durante o tratamento térmico do NbA para obter o NbO a maior parte dos grupos OH são removidos diminuindo sua acessibilidade para que ocorra a sulfatação. Conforme pode ser observado pelo espectro de FTIR do NbO (Figura A3), há uma redução da intensidade da banda em torno de 3000 a 3700 cm^{-1} para o NbO em relação ao NbA. Essa banda está associada ao estiramento de grupos OH presentes no óxido de nióbio, além de moléculas água fisissorvida. Uma vez que a disponibilidade dos grupos OH no NbO é reduzida, a alta concentração de H_2SO_4 na solução de tratamento, levou ao aumento dos íons SO_4^{2-} , o que pode ter contribuído para o seu ancoramento na superfície do NbO.

Figura A3 – Espectros de FTIR obtidos para o NbO e NbA região do grupo OH.



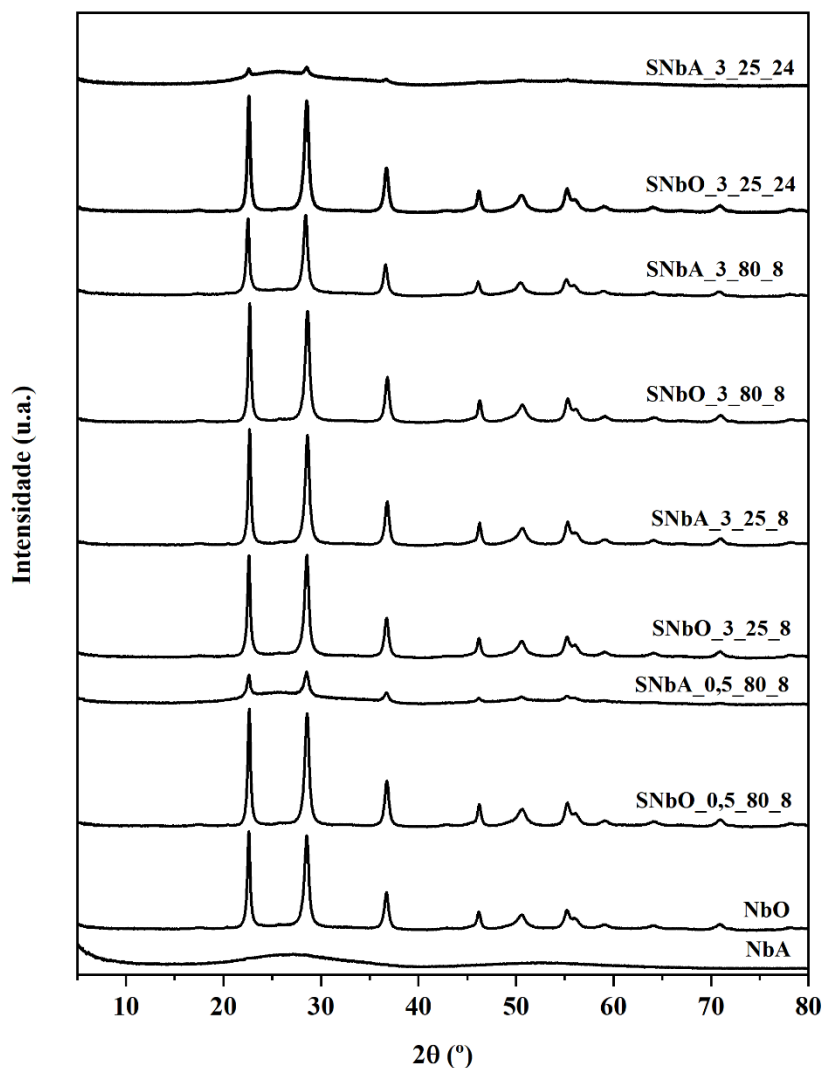
Fonte: Do autor (2023).

Os resultados de acidez do NbO e dos materiais SNbO estão apresentados na Tabela A2. Dos treze SNbO preparados, onze apresentaram acidez superior à do NbO. Para os materiais preparados com solução 0,5 mol L⁻¹ o aumento da temperatura e tempo de tratamento ocasionou um aumento na acidez. Para os materiais preparados com solução 3 mol L⁻¹ e temperatura de 25 °C e menores tempo de tratamento a acidez foi maior. Os materiais tratados a 80 °C, o aumento da concentração levou a um incremento da acidez até 5 mol L⁻¹. Comportamento semelhante foi observado para SNbO_5_25_24 e SNbO_10_25_24 em que a amostra tratada com solução 5 mol L⁻¹ apresentou maior acidez. Este resultado sugere que há uma concentração máxima de íons SO₄²⁻ para favorecimento do seu ancoramento na superfície do NbO. Esses resultados corroboram com os obtidos por meio da análise de ATR-FTIR, cujos espectros apresentaram bandas correspondentes ao grupo sulfato mais resolvidas, indicando uma relação entre acidez e intensidade desta banda, sugerindo um maior ancoramento do grupo sulfato.

Efeitos do precursor (NbA ou NbO), da concentração de H₂SO₄, da temperatura e do tempo de síntese.

Na Figura A4 estão apresentados os difratogramas de raios X obtidos para o NbA, NbO e os materiais SNbO e SNbA. Observa-se que o NbA apresenta difratograma de raios X comum a materiais com baixa organização a longo alcance, que o identifica como material amorfo e se caracteriza no difratograma como um sinal largo e de baixa intensidade entre 18° e 40° graus 2θ. O NbA é constituído de tetraedros de NbO₄ e octaedros de NbO₆ distorcidos contendo grupos OH na superfície (NAKAJIMA et al., 2011). Após o tratamento térmico do NbA a 500°C, obtém-se o NbO pseudohexagonal. Conforme já apresentado, os difratogramas de raios X obtidos para os materiais SNbO apresentaram picos de difração similar ao NbO. De forma semelhante os materiais SNbA também apresentaram o mesmo padrão de difração, porém os materiais SNbA_0,5_80_8 e SNbA_3,0_80_8 apresentaram picos de difração de menor intensidade se comparado com os demais materiais sulfatados, o que sugere que as condições de sulfatação aplicadas pode ter dificultado a cristalização destes materiais (STURT; VIEIRA; MOURA, 2019).

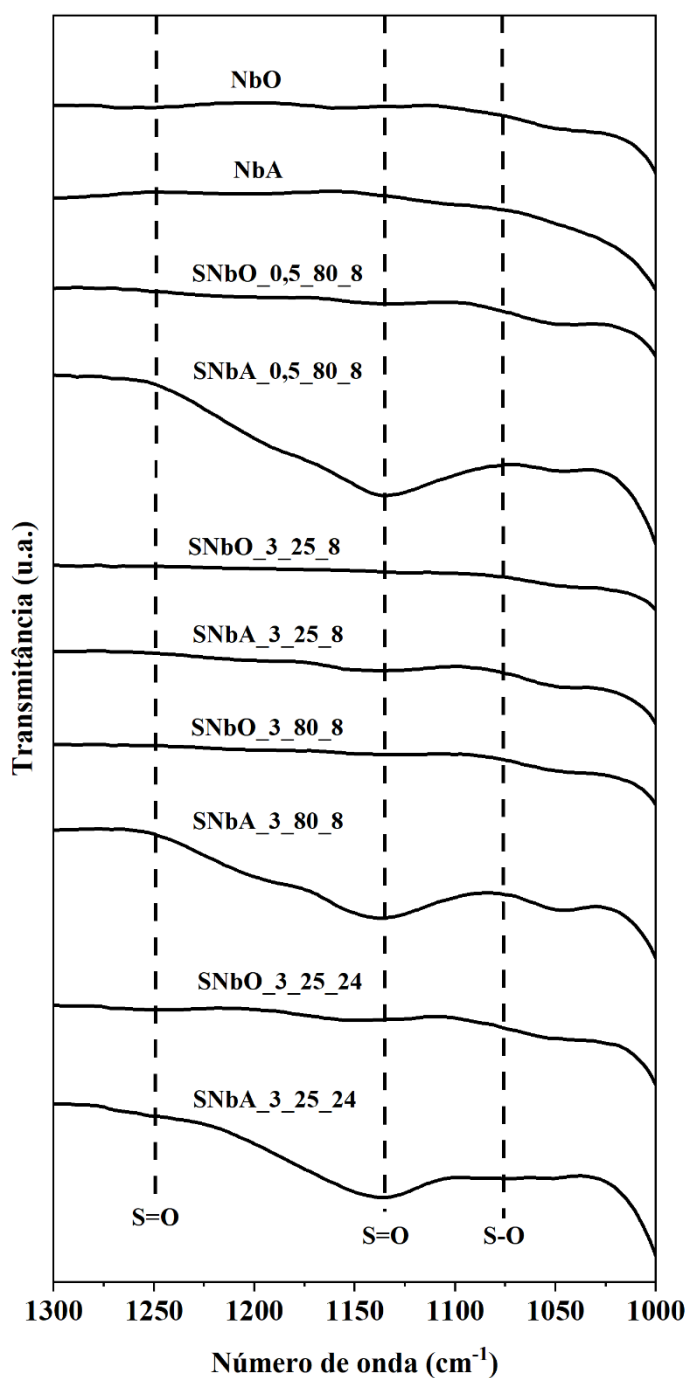
Figura A4 – Difratomogramas de raios X obtidos para o NbA, NbO e os materiais SNbA e SNbO.



Fonte: Do autor (2023).

Na Figura A5 são apresentados os espectros ATR-FTIR obtidos na região de 1000 a 1300 cm^{-1} para os materiais NbO, NbA, SNbO e SNbA. Os materiais SNbA_0,5_80_8, SNbA_3_25_8, SNbA_3_25_24 e SNbA_3_80_8, apresentam sinal relacionado à presença de sulfato nas amostras. Para o tratamento do NbA durante 8 h, a temperatura influencia mais que a concentração de H_2SO_4 na solução. Quando temperatura inferior e concentração de ácido igual a 3 mol L^{-1} foram aplicadas, o aumento do tempo de tratamento levou ao incremento das bandas relacionadas ao sulfato. Esse resultado sugere que nessas condições a sulfatação ocorreu de maneira mais expressiva quando empregado o NbA se comparado ao NbO o que, conforme já mencionado, pode estar associado à maior disponibilidade de grupos OH se comparado ao NbO.

Figura A5 – Espectros de ATR-FTIR do NbO, NbA e dos materiais SNbO e SNbA na região de 1000 a 1300 cm^{-1} .



Fonte: Do autor (2023).

Concordando com estes resultados, conforme pode ser visto na Tabela 3, quando o NbA foi o precursor do óxido de nióbio sulfatado, a acidez foi superior em todas as condições de sulfatação avaliadas. A sulfatação com H_2SO_4 foi eficiente em todos os materiais, porém os materiais SNbA apresentaram acidez até 126% superior àquela constatada para o NbO. Dentre os materiais, o NbA apresentou maior acidez. Comparando os precursores, o NbA é constituído

de octaedros de NbO_6 e tetraedros de NbO_4 distorcidos. As ligações presentes em ambos os poliedros são altamente polarizadas e os grupos OH presentes na superfície do material atuam como sítios ácidos de Brønsted. Já os sítios ácidos de Lewis estão associados aos tetraedros de NbO_4 (CHEN et al., 2021; LEBARBIER; HOUALLA; ONFROY, 2012; NAKAJIMA et al., 2011; WANG et al., 2013; WOLEK et al., 2021).

Tabela A3. Tamanho de cristalito e medidas de acidez do NbA, NbO e dos materiais SNbA e SNbO.

Material	Crystallite size* (nm)	Acidity (mmol H^+ g^{-1})*
NbO	21	0,34 a ^(0,01)
SNbO_0.5_80_8	28	0,37 c ^(0,02)
SNbA_0.5_80_8	21	0,73 f ^(0,01)
SNbO_3_25_8	28	0,36 b ^(0,01)
SNbA_3_25_8	21	0,51 d ^(0,01)
SNbO_3_80_8	28	0,40 b ^(0,01)
SNbA_3_80_8	21	0,60 e ^(0,02)
SNbO_3_25_24	21	0,31 a ^(0,01)
SNbA_3_25_24	21	0,77 g ^(0,01)

* Calculado a partir do plano (001).

**Os dados de acidez correspondem ao valor médio. As letras iguais correspondem a valores que não diferem em 5% de probabilidade pelo teste Skott-Knott. Desvio padrão entre parênteses.

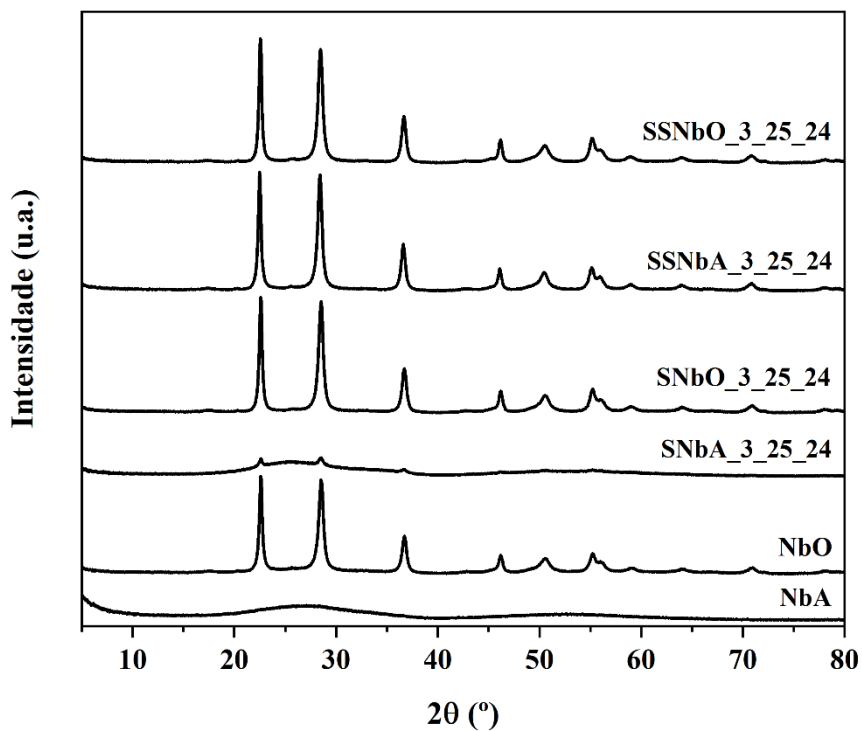
Fonte: Do Autor (2023).

Efeito do agente sulfatante

Segundo a literatura, o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ é também aplicado como precursor de íons SO_4^{2-} para a sulfatação de óxidos metálicos (PRATES et al., 2020). Assim, com a expectativa de avaliar o efeito do agente sulfatante nas características do NbO sulfatado, alguns testes adicionais foram realizados para fins de comparação. Na Figura A6 estão apresentados os difratogramas de raios X obtidos para os materiais SNbA, SNbO, SSNbO e SSNbA. Para ambos os precursores, o agente sulfatante não interferiu no padrão de difração dos óxidos sulfatados obtidos. No entanto, para os materiais cujo precursor foi o NbO, nota-se, um aumento na intensidade dos picos de difração característicos, o que pode estar associado à sinterização das partículas do NbO devido aos processos de tratamento térmico consecutivos (ALCANTARA et al., 2000). Para os materiais obtidos a partir do NbA observa-se que quando se utiliza o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como agente sulfatante há um aumento na intensidade dos picos de difração característicos, o que não foi observado quando se utiliza o H_2SO_4 , o que sugere que a utilização do H_2SO_4 pode ter facilitado

o ancoramento do grupo sulfato, dificultando a cristalização do óxido obtido (ROCHA et al., 2017).

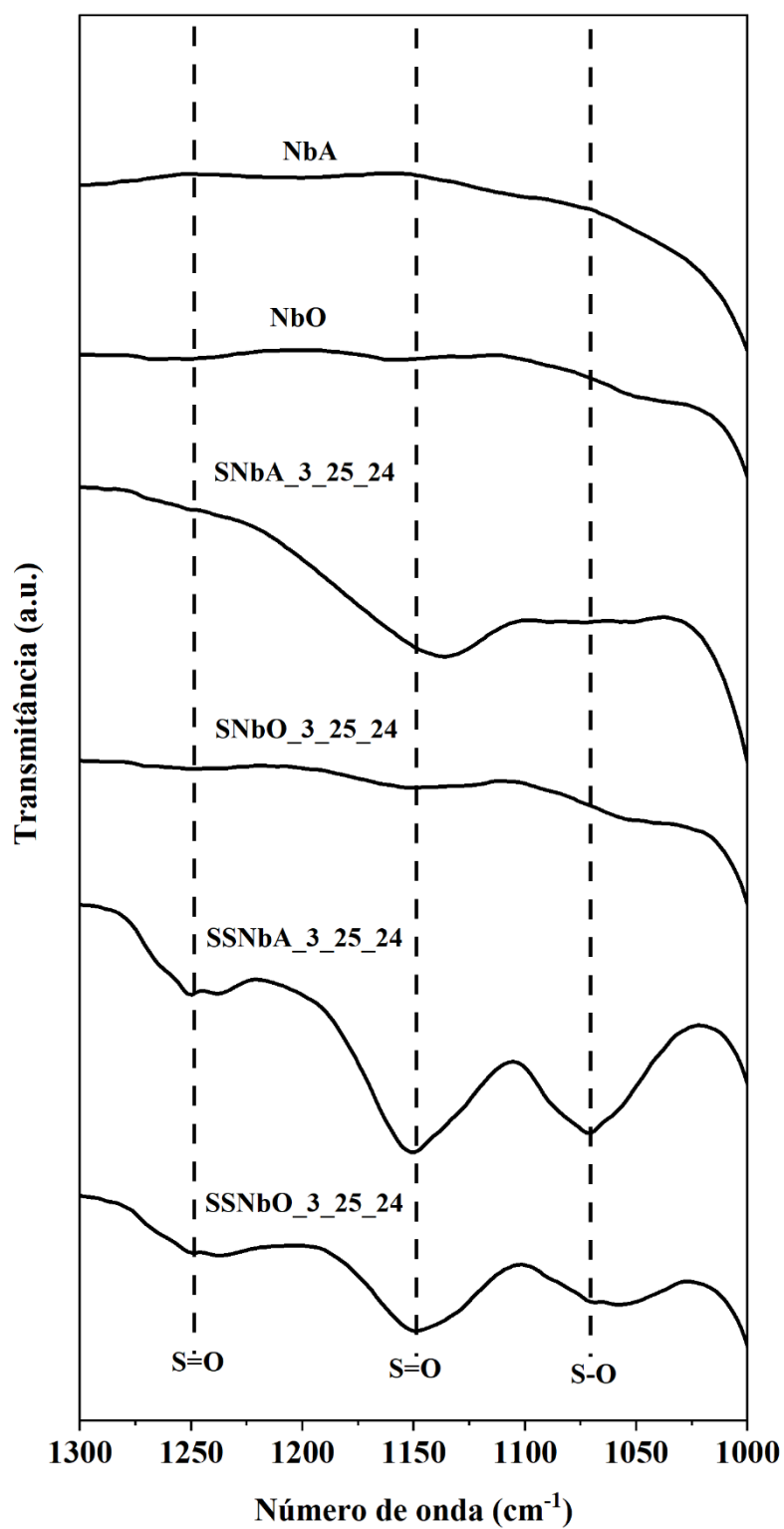
Figura A6. Difratomogramas de raios X obtidos para o NbA, NbO e os materiais SNbA, SNbO, SSNbA e SSNbO.



Fonte: Do autor (2023).

Na Figura A7 são apresentados os espectros ATR-FTIR obtidos na região de 1000 a 1300 cm^{-1} para os materiais NbO, NbA, SNbO, SNbA, SSNbO e SSNbA. Todos os materiais sulfatados apresentaram bandas relacionadas ao grupo sulfato, sendo que as amostras tratadas com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como agente sulfatante as intensidades destas bandas foram maiores, sugerindo que a sulfatação utilizando do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como agente sulfatante favorece o ancoramento do grupo sulfato.

Figura A7. Espectros de ATR-FTIR do NbO, NbA e dos materiais SNbO, SNbA, SSNbO e SSNbA na região de 1000 a 1300 cm^{-1} .



Fonte: Do autor (2023).

Na Tabela A4 estão apresentados os resultados de acidez obtidos para o NbA, NbO e materiais SNbA, SNbO, SSNbA e SSNbO. Para os óxidos sulfatados preparados com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, observa-se aumento na acidez se comparado com o NbO. Além disso, o SSNbO apresentou acidez superior ao SNbO. Esses resultados evidenciam a eficiência do uso de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como precursor do agente sulfatante. Conforme pode ser observado, a acidez do óxido sulfatado preparado com NbA e solução de H_2SO_4 é superior àquela constatada quando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ é empregado, apesar disso, nota-se a eficiência do agente sulfatante alternativo para o ancoramento dos grupos sulfatos o que vislumbra novas possibilidades de produzir catalisadores ácidos a partir de um método ecofriendly.

Tabela A4 – Acidez obtida para o NbA, NbO e materiais SNbA, SNbO, SSNbA e SSNbO.

Material	Crystallite size* (nm)	Acidity (mmol H^+ g^{-1})**
NbO	21	0,34 a ^(0,01)
SNbA_3_25_24	21	0,77 g ^(0,01)
SNbO_3_25_24	21	0,31 a ^(0,01)
SSNbA_3_25_24	28	0,37 b ^(0,01)
SSNbO_3_25_24	28	0,38 b ^(0,02)

* Calculado a partir do plano (001).

**Os dados de acidez correspondem ao valor médio. As letras iguais correspondem a valores que não diferem em 5% de probabilidade pelo teste Skott-Knott. Desvio padrão entre parênteses.

Fonte: Do autor (2023).

Conclusão

Os óxidos de nióbio sulfatados preparados empregando o NbO e NbA e soluções de H_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como agentes sulfatantes foram obtidos de forma eficiente, o que foi constatado por resultados de ATR-FTIR. Constata-se deste estudo que a síntese de SNb é influenciada pelo agente sulfatante (H_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), concentração do íon sulfato, pelo precursor do óxido de nióbio sulfatado (NbO e NbA), pela temperatura e tempo de tratamento e quanto ao tipo de precursor de sulfato. Baseado na intensidade e resolução das bandas características do grupo sulfato por ATR-FTIR, resultados de acidez em conjunto à análise estatística ANOVA, verifica-se que o ancoramento do grupo sulfato para os SNb preparados com o NbO e H_2SO_4 foi favorecido quando soluções de agente sulfatante de 5 e 10 mol L^{-1} foram empregadas. Ao avaliar a sulfatação do NbO ou NbA com H_2SO_4 , o processo foi favorecido quando o NbA foi empregado, o que foi verificado pelas bandas características do grupo sulfato mais evidentes e pela maior acidez. Quando solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foi empregada

para a sulfatação do NbO ou NbA, os SNb apresentaram acidez superior àquela do NbO. Quanto à estrutura cristalina dos materiais, medidas de XRD revelaram que os o NbO e SNb apresentam perfil de difração característico do Nb₂O₅ pseudo-hexagonal, com o tamanho de cristalito variando entre 21 e 28 nm. Por fim, os resultados evidenciam que o óxido de nióbio sulfatado pode ser sintetizado empregando o NbO e solução de (NH₄)₂SO₄, um agente sulfatante ecofriendly.

REFERÊNCIAS

- ALCANTARA, R. et al. Preparation, sintering, and electrochemical properties of tin dioxide and Al-doped tin dioxides obtained from citrate precursors. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 10, p. 3044–3051, 2000.
- ARATA, K. Solid Superacids. *Advanced Materials*, v. 37, p. 165–211, 1990.
- CHEN, X. et al. Effect of adsorbed water molecules on the surface acidity of niobium and tantalum oxides studied by mas nmr. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 17, p. 9330–9341, 2021.
- CHIZALLET, C. et al. Molecular Views on Mechanisms of Brønsted Acid-Catalyzed Reactions in Zeolites. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 9, p. 6107–6196, 2023.
- CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 559–614, 1995.
- DA CONCEIÇÃO, L. R. V. et al. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 416–424, 2016.
- DA CONCEIÇÃO, L. R. V. et al. Synthesis of biodiesel from macaw palm oil using mesoporous solid catalyst comprising 12-molybdophosphoric acid and niobia. **Renewable Energy**, v. 113, p. 119–128, 2017.
- DALLA TORRE, D.; ANNATELLI, M.; ARICÒ, F. Acid catalyzed synthesis of dimethyl isosorbide via dimethyl carbonate chemistry. **Catalysis Today**, v. 423, p. 1–10, 2022.
- DATKA, J. et al. Acidic Properties of Supported Niobium Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Investigation. **Journal of Catalysis**, v. 135, n. 1, p. 186-199, 1992.
- DE ALMEIDA, R. M. et al. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 1, p. 100–105, 1 set. 2008.
- DE BRITO, V. L. et al. Biodiesel production from waste frying oil using molybdenum over niobia as heterogeneous acid catalyst: Process optimization and kinetics study. **Renewable Energy**, v. 215, p. 118947, 2023.
- DING, H. et al. Niobium-based oxide anodes toward fast and safe energy storage: a review. **Materials Today Nano**, v. 11, p. 100082, 2020.
- DOS SANTOS, A. C. B.; KOVER, W. B.; FARO, A. C. Transition metal oxides additivated with sulphate or phosphate as catalysts for the cracking of cumene and supports for sulphided nickel-tungsten hydrocracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 153, n. 1–2, p. 83–101, 1997.
- FILHO, J. B. G. et al. Photocatalytic reduction of levulinic acid using thermally modified niobic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 450, p. 137955, 2022.

GNANAKUMAR, E. S. et al. Highly efficient nickel-niobia composite catalysts for hydrogenation of CO₂ to methane. **Chemical Engineering Science**, v. 194, p. 2–9, 2019.

GOMES, G. H. M.; MOHALLEM, N. D. S. CCDC 2103847: **Experimental Crystal Structure Determination**. ICSD Communication. 2021.

GOMES, G. H. M.; MOHALLEM, N. D. S. Insights into the TT-Nb₂O₅ crystal structure behavior. **Materials Letters**, v. 318, p. 132136, 1 jul. 2022.

GRIFFITH, K. J. et al. Titanium Niobium Oxide: From Discovery to Application in Fast-Charging Lithium-Ion Batteries. **Chemistry of Materials**, v. 33, p. 4–18, 2021.

GUO, C.; QIAN, Z. Acidic and catalytic properties of niobic acid crystallized at low temperature. **Catalysis Today**, v. 16, n. 3–4, p. 379–385, 1993.

GUO, Z. et al. Low-temperature processed non-TiO₂ electron selective layers for perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 11, p. 4572–4589, 2018.

HU, L. et al. Enhanced Esterification Performance by SO₄²⁻/ZrO₂ Anchored Nb₂O₅ Nanotube. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 129, p. 321–330, ago. 2024.

KUMAR, S. et al. Nanostructured Functionalised Niobium Oxide as Chemoselective Catalyst for Acetalation of Glucose. **Topics in Catalysis**, v. 65, n. 19, p. 1994–2004, 2022.

LEBARBIER, V.; HOUALLA, M.; ONFROY, T. New insights into the development of Bronsted acidity of niobic acid. **Catalysis Today**, v. 192, n. 1, p. 123–129, 2012.

LIU, N. et al. Metallic oxide-modified sulfated zirconia: an environment-friendly solid acid catalyst. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 8, p. 3625–3632, 2019.

LOURES, C. C. A. et al. Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. **Fuel**, v. 211, p. 261–268, 2018.

NAKAJIMA, K. et al. Nb₂O₅·nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 12, p. 4224–4227, 2011.

NGEE, E. L. S. et al. Sulfated Mesoporous Niobium Oxide Catalyzed 5-Hydroxymethylfurfural Formation from Sugars. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 37, p. 14225–14233, 2014.

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

PIETRE, M. K. et al. H₃PO₄- and H₂SO₄-treated niobic acid as heterogeneous catalyst for methyl ester production. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 99, n. 2, p. 269–280, 2010.

PRACHT, G.; PERSCHNICK, N. A Material Challenge - Pumps in Sulphuric Acid Application. **Procedia Engineering**, v. 138, p. 421–426, 2016.

PRATES, C. D. et al. Heterogeneous acid catalyst based on sulfated iron ore tailings for oleic acid esterification. **Applied Catalysis A: General**, v. 600, p. 117624, 2020.

PRIMO, A.; GARCIA, H. Zeolites as catalysts in oil refining. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7548–7561, 2014.

RADE, L. L. et al. Optimization of esterification reaction over niobium phosphate in a packed bed tubular reactor. **Renewable Energy**, v. 131, p. 348–355, 2019.

RAGUINDIN, R. Q. et al. Hydroxyalkylation/alkylation of 2-methylfuran and furfural over niobic acid catalysts for the synthesis of high carbon transport fuel precursors. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 4, n. 6, p. 3018–3028, 2020.

RESENDE, K. A.; NORONHA, F. B.; HORI, C. E. Hydrodeoxygenation of phenol over metal supported niobia catalysts. **Renewable Energy**, v. 149, p. 198–207, 2020.

ROCHA, A. S. et al. Acidity enhancement of niobia by sulfation: An experimental and DFT study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 186, p. 138–145, 2017.

SIDDIKI, S. M. A. H. et al. Lewis Acid Catalysis of Nb₂O₅ for Reactions of Carboxylic Acid Derivatives in the Presence of Basic Inhibitors. **ChemCatChem**, v. 11, n. 1, p. 383–396, 2019.

STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 102866, 2019.

SUBRAMANIYAN, K.; ARUMUGAM, P. Sulfated niobia supported on KIT-6 as a catalyst for transesterification of groundnut oil. **Journal of Porous Materials**, v. 23, n. 3, p. 639–646, 2016.

TIAN, Y. et al. Green and efficient selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over hybrid CoOx/Nb₂O₅ nanocatalyst in water. **Molecular Catalysis**, v. 538, p. 112981, 1 mar. 2023a.

TIAN, Y. et al. Efficient catalytic hydrogenation of furfural over cobalt-based catalysts with adjustable acidity. **Chemical Engineering Science**, v. 270, p. 118527, 15 abr. 2023b.

TOMER, R.; BISWAS, P. Dehydration of glucose over sulfate impregnated ZnO (hexagonal-monoclinic) catalyst in dimethyl sulfoxide (DMSO) medium: Production, separation, and purification of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) with high purity. **Catalysis Today**, v. 404, n. August 2021, p. 219–228, 2022.

TSAKIROPOULOS, P. Alloys for application at ultra-high temperatures: Nb-silicide in situ composites: Challenges, breakthroughs and opportunities. **Progress in Materials Science**, v. 123, p. 100714, 2022.

VIEIRA, J. L. et al. Rationalizing the conversion of glucose and xylose catalyzed by a combination of Lewis and Brønsted acids. **Catalysis Today**, v. 344, p. 92–101, 2020.

VIEIRA, J. L. et al. Niobium phosphates as bifunctional catalysts for the conversion of biomass-derived monosaccharides. **Applied Catalysis A: General**, v. 617, p. 118099, 2021.

VIEIRA, S. S. et al. Influence of calcination temperature on catalytic, acid and textural properties of SO₄²⁻/La₂O₃/HZSM-5 type catalysts for biodiesel production by esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 270, p. 189–199, 2018.

WANG, F. et al. Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb₂O₅ catalyst in organic solvent. **Carbohydrate Research**, v. 368, p. 78–83, 2013.

WANG, Q. et al. Synthesis, characterization and thermal stability of a crystalline niobium oxysulfate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 521, p. 60–65, 2012.

WAWRZYŃCZAK, A.; JARMOLIŃSKA, S.; NOWAK, I. Nanostructured KIT-6 materials functionalized with sulfonic groups for catalytic purposes. **Catalysis Today**, v. 397–399, p. 526–539, 2022.

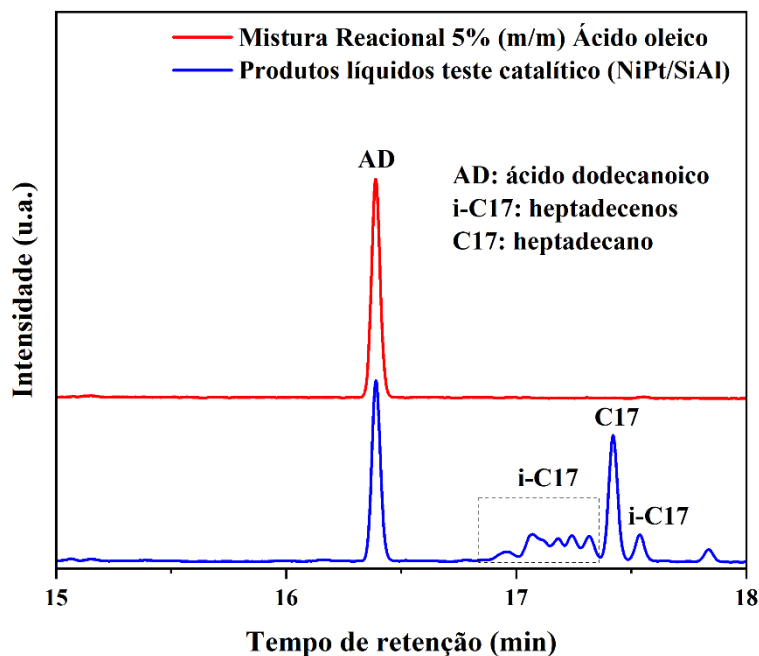
WOLEK, A. T. Y. et al. Creating Brønsted acidity at the SiO₂-Nb₂O₅ interface. **Journal of Catalysis**, v. 394, p. 387–396, 2021.

ZABIHINEZHAD, M. et al. Pulse-reverse electrodeposited reduced graphene oxide electrode decorated by Ni-P porous nano-layer as a high performance electrocatalyst for H₂ production assisted by hydrazine electrooxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 666, p. 119415, 25 set. 2023.

ZHANG, Y. et al. Oxygen-vacancy-boosted visible light driven photocatalytic oxidative dehydrogenation of saturated N-heterocycles over Nb₂O₅ nanorods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 316, p. 121622, 2022.

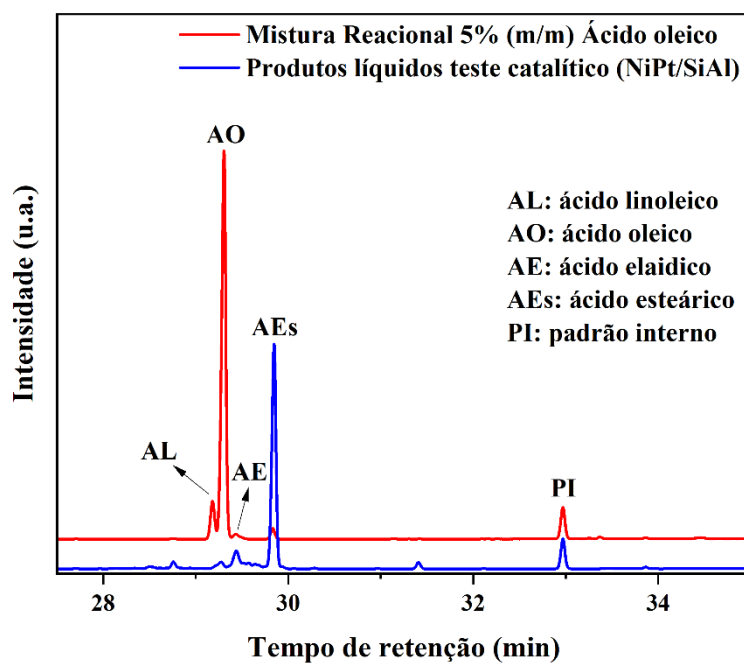
Apêndice B

Figura B1 – Cromatograma da mistura reacional e produtos do hidroprocessamento do ácido oleico, 5% (m/m), região dos hidrocarbonetos.



Fonte: Do autor (2023).

Figura B2 – Cromatograma da mistura reacional e produtos do hidroprocessamento do ácido oleico, 5% (m/m), região dos ácidos graxos.



Fonte: Do autor (2023).