

Otimização de um reator descontínuo para reações de biorrefinação usando catalisadores bifuncionais

MARIANA MATOS

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica, na Área de Especialização de Processos Químicos

Orientadores:

Doutora Angela Martins Nunes
Doutor José Augusto Paixão Coelho

Júri:

Presidente: Doutor Ruben Anacoreta Elvas Leitão

Vogais:

Doutor João Miguel Alves da Silva
Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria
Doutora Angela Martins Nunes

novembro de 2024

Otimização de um reator descontínuo para reações de biorrefinação usando catalisadores bifuncionais

MARIANA MATOS

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica, na
Área de Especialização de Processos Químicos

Orientadores:

Doutora Angela Martins Nunes, ISEL/IPL

Doutor José Augusto Paixão Coelho, ISEL/IPL

Júri:

Presidente: Doutor Ruben Anacoreta Elvas Leitão, ISEL/IPL

Vogais:

Doutor João Miguel Alves da Silva, ISEL/IPL

Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria, ISEL/IPL

Doutora Angela Martins Nunes, ISEL/IPL

novembro de 2024

Este trabalho foi integrado no projeto IPL/IDI&CA2023/Zeo@BioRef inserido no qual a aluna desenvolveu o seu trabalho de mestrado e foi bolsreira durante o período de três meses. No contexto deste projeto resultaram as seguintes comunicações em painel:

- ✓ *International Chemical and Biological Engineering Conference (CHEMPOR23)*, realizada no Instituto Politécnico de Bragança, com o título “*Design of hierarchical Pt/zeolite catalysts for hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenated molecules*” (Anexo VII – 1)
- ✓ *XV Meeting of Young Chemical Engineers (SMLK15)*, realizado na Faculdade de Engenharia Química e Tecnologia da Universidade de Zagreb, com o título “*Mechanochemical Pt/Y catalyst for hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenated compounds*” (Anexo VII – 2)
- ✓ 10º Fórum de Engenharia Química e Biológica, realizado no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, com o título “Hidrodesoxigenação de compostos oxigenados derivados da biomassa usando catalisadores bifuncionais Pt-Ni/HY” (Anexo VII – 3)
- ✓ CQE Days 2024, realizado na Academia das Ciências de Lisboa, com o título “*Hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenated compounds by metal loaded hierarchical MCM-22 zeolite*” (Anexo VII – 4)
- ✓ *18th International Congress on Catalysis (18ICC)*, realizado em Lyon, com o título “*Hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenated compounds by metal loaded hierarchical Y zeolite*” (Anexo VII – 5)
- ✓ 16º Encontro Nacional de Química Física (16ENQF), realizado na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, com o título “*Mechanochemistry: an effective method to produce metal loaded HY catalysts for HDO reaction*” (Anexo VII – 6)
- ✓ XLIII Reunião Ibérica de Adsorção (RIA43), realizada no Porto, com o título “*Hierarchical Y and MCM-22 zeolites prepared through surfactant mediated technology*” (Anexo VII – 7)

Para além das comunicações em painel, foram apresentadas as duas comunicações orais que se seguem:

- ✓ 10º Fórum de Engenharia Química e Biológica, realizado no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, com o título “Hidrodesoxigenação de compostos oxigenados derivados da biomassa usando catalisadores bifuncionais Pt-Ni/HY” (Anexo VII – 8)
- ✓ XII Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos, realizado na Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, com o título “*Transformation of biomass model compounds using Pt-Ni/Y catalyst prepared by mechanochemistry*” (Anexo VII – 9)

Agradecimentos

A realização deste trabalho é fruto do apoio e do carinho de várias pessoas que, foram fundamentais nos momentos de pessimismo e dúvidas.

Em primeiro lugar, agradeço ao IPL pela Bolsa de Iniciação à Investigação, ref^a IPL/IDI&CA2023/Zeo@BioRef_ISEL/BII/3M, que me proporcionou a oportunidade de adquirir bastante conhecimento e transmiti-lo em diversas conferências nacionais e internacionais.

Em segundo lugar, agradeço aos meus orientadores, a Doutora Angela Martins e o Doutor José Coelho, que, com o seu conhecimento e entusiasmo representaram fontes de inspiração e foram guias fundamentais nesta caminhada, pelas lições valiosas e exemplo de rigor e excelência. Agradeço, também, ao Doutor Nelson Nunes pela disponibilidade e paciência durante todo o percurso e, à Doutora Ana Paula Carvalho pela ajuda prestada na caracterização dos catalisadores.

Agradeço à minha mãe Catarina, aos meus avós Luís e Luísa e às minhas irmãs Matilde e Madalena, que desde cedo me mostraram a magia da química que existe nos afetos, inspirando-me a seguir este caminho com paixão e dedicação. Ao André por me ajudar nos momentos desafiadores que surgiram ao longo de todo o meu percurso no ISEL e me mostrar que eu era capaz de os ultrapassar.

Agradeço aos meus amigos pelo apoio incondicional, por todas as risadas e momentos de descontração.

Finalmente, expresso os meus sinceros agradecimentos à instituição que, durante os cinco anos do meu percurso académico foi considerada a segunda, e por vezes, a primeira casa, o Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Por último, agradeço à Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, pela possibilidade de realizar grande parte do trabalho.

Lisboa, novembro de 2024

Declaração de integridade

Declaro que esta(e) dissertação / trabalho de projeto / relatório de estágio é o resultado da minha investigação pessoal e independente. O seu conteúdo é original e todas as fontes listadas nas referências bibliográficas foram consultadas e estão devidamente mencionadas no texto. Mais declaro que todas as referências científicas e técnicas relevantes para o desenvolvimento do trabalho estão devidamente citadas e constam das referências bibliográficas.

O autor

Mariana Filipa Faisca Matos

Lisboa, 30 de setembro de 2024

Resumo

No presente trabalho, desenvolveram-se catalisadores bifuncionais para o estudo da reação de hidrodessoxigenação (HDO) do guaiacol e anisol, que são moléculas modelo da biomassa. Os zeólitos foram selecionados como suporte ativo, devido à acidez intrínseca, responsável pela ativação da ligação C–O da molécula reagente. A reação ocorre na presença de hidrogénio e, necessita de uma função metálica para efeitos de hidrogenação, bem como, para a clivagem da ligação C–C.

Para este trabalho, selecionaram-se como zeólitos, o Y e o MCM-22 e, como função metálica, a Platina, o Níquel e misturas dos dois metais. O zeólito Y foi utilizado na forma comercial e, no caso do MCM-22, procedeu-se à sua síntese, realizando-se posteriormente um tratamento alcalino assistido por surfactante, CTAB, de modo a alterar as propriedades texturais.

A preparação dos catalisadores bifuncionais executou-se a partir de impregnação por solvente mínimo e mecanoquímica com almofariz e moinho de bolas planetário, onde se analisou a influência dos parâmetros de moagem, isto é, o tempo e a velocidade de rotação, nas propriedades dos catalisadores e no comportamento catalítico.

A reação de HDO ocorreu num reator descontínuo, a 250 °C, 20 bar e 300 rpm e, os produtos foram analisados por Cromatografia Gasosa e, em alguns casos por Cromatografia Gasosa acoplada por Espectrometria de Massa.

No final do estudo verificou-se que a amostra bimetálica Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY, submetida à técnica mecanoquímica com o moinho de bolas, com um maior tempo de moagem, correspondente a 30 minutos e menor velocidade de rotação, isto é, 200 rpm, apresentou os melhores resultados catalíticos, tanto a nível de rendimento, como de seletividade para os produtos livres de oxigénio.

Relativamente ao zeólito HMCM-22, toda a análise efetuada permitiu retirar que foi criada alguma mesoporosidade, conferindo seletividade de forma ao produto, maioritariamente com a utilização de concentrações de NaOH superiores a 0.1 M.

Palavras-chave: catalisadores bifuncionais, hidrodessoxigenação, biomassa, zeólitos.

Abstract

In the present work, bifunctional catalysts were developed to study the hydrodeoxygenation (HDO) reaction of guaiacol and anisole, which are biomass model molecules. Zeolites were selected as active support, due to their intrinsic acidity, responsible for activating the C-O bond of the reacting molecule. The reaction occurs in the presence of hydrogen and requires a metallic function for hydrogenation purposes, as well as for the cleavage of the C-C bond.

For this work, zeolites, Y and MCM-22 were selected and, as metallic functions, Platinum, Nickel and mixtures of the two metals. Zeolite Y was used in the commercial form and, in the case of MCM-22, its synthesis was carried out, carrying out an alkaline treatment assisted by surfactant, CTAB.

The preparation of bifunctional catalysts was carried out using minimal solvent impregnation and mechanochemistry with a mortar and planetary ball mill, where the influence of grinding parameters, that is, time and rotation speed, on the properties of the catalysts was analyzed. and catalytic behavior.

The HDO reaction took place in a batch reactor, at 250 °C, 20 bar and 300 rpm and the products were analyzed by Gas Chromatography and, in some cases, by Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry.

At the end of the study, it was found that the bimetallic sample Pt_{0.5}_Ni₁_30_200_M_R_HY, subjected to the mechanochemical technique with the ball mill, with a longer grinding time, corresponding to 30 minutes and a lower rotation speed, that is, 200 rpm, presented the better catalytic results, both in yield and selectivity for oxygen-free products.

In relation to the HMCM-22 zeolite, all the analysis carried out revealed that some mesoporosity was created, giving the product shape selectivity, mainly with the use of NaOH concentrations greater than 0.1 M.

Keywords: bifunctional catalysts, hydrodeoxygenation, biomass, zeolites.

Índice

Agradecimentos	iii
Declaração de integridade	iv
Resumo	v
Abstract	vi
1 Estudo bibliográfico	1
1.1 Contexto.....	1
1.2 Cenário atual e desafios da biomassa	2
1.3 Reação de Hidrodesoxigenação.....	5
1.3.1 Reação de HDO usando guaiacol como molécula modelo	7
1.4 Catalisadores para hidrodesoxigenação.....	9
1.5 Zeólitos.....	10
1.5.1 História dos zeólitos	11
1.5.2 Aplicações industriais e quotidianas dos zeólitos.....	12
1.5.3 Propriedades dos zeólitos	13
1.5.4 Estruturas zeolíticas estudadas	16
1.6 Zeólitos Hierárquicos.....	19
1.6.1 Limitações inerentes à microporosidade dos zeólitos	19
1.6.2 Modificação da porosidade	19
1.7 Catálise bifuncional	28
1.7.1 Preparação de catalisadores bifuncionais.....	30
1.8 Caraterização de catalisadores	33
1.8.1 Caraterização estrutural	34
1.8.2 Caraterização textural.....	36
1.8.3 Caraterização morfológica.....	44
2 Preparação dos catalisadores	45
2.1 Zeólito HY	45
2.2 Zeólito HMCM-22	46
2.2.1 Síntese do zeólito HMCM-22	46
2.2.2 Tratamento alcalino assistido por surfactante	47
2.3 Preparação dos catalisadores bifuncionais.....	48
2.3.1 Introdução do precursor metálico por impregnação com volume mínimo de solução.....	49
2.3.2 Introdução do precursor metálico por mecanoquímica.....	50
2.3.3 Redução dos catalisadores sob fluxo de H ₂	52
2.4 Lista das amostras preparadas	52

3	Caraterização dos catalisadores	55
3.1	Difração de Raios-X	55
3.1.1	Zeólito HY.....	56
3.1.2	Zeólito HMCM-22	60
3.2	Isotérmicas de adsorção de azoto.....	62
3.2.1	Determinação dos parâmetros texturais a partir do método α_s	63
3.2.2	Zeólito HY.....	64
3.2.3	Zeólito HMCM-22	67
3.3	Tamanho de partícula por difração a laser.....	70
3.3.1	Zeólito HY.....	70
3.4	Microscopia Eletrónica de Varrimento, SEM.....	73
4	Ensaio catalítico	75
4.1	Procedimento da reação de Hidrodesoxigenação	75
4.2	Análise dos produtos	76
4.3	Esquema reacional proposto.....	79
4.4	Resultados catalíticos.....	81
4.4.1	HDO com o zeólito HY.....	82
4.4.2	HDO com o zeólito HMCM-22	102
5	Conclusões e perspetivas futuras.....	108
6	Referências bibliográficas	111
	Anexo I – Reagentes.....	121
	Anexo II – Calcinação das amostras	122
	Anexo III – Redução das amostras	123
	Anexo IV – Difração de Raios-X.....	125
	Anexo V – Análise por Cromatografia Gasosa	127
	Anexo VI – Rendimentos da reação de Hidrodesoxigenação.....	129
	Anexo VII – Divulgação científica	159

Índice de figuras

Figura 1.1 - Estratégias para a produção de combustíveis, a partir da biomassa.....	3
Figura 1.2 - Principais abordagens de valorização de biocombustíveis obtidos a partir da pirólise da biomassa.	4
Figura 1.3 - Compostos modelo presentes no bio-óleo derivado da lignina.	6
Figura 1.4 - Dimensões moleculares do fenol (A), anisol (B), e guaiacol (C).....	7
Figura 1.5 - Estrutura do guaiacol e energias de dissociação das ligações dos diferentes grupos funcionais.....	8
Figura 1.6 - Mecanismo reacional proposto para a conversão do guaiacol por hidredesoxigenação.....	8
Figura 1.7 - Unidades primárias e secundárias de construção e as várias estruturas zeolíticas resultantes.	10
Figura 1.8 - Cronologia do desenvolvimento do estudo dos zeólitos, com as primeiras descobertas e marcos da ciência moderna.....	12
Figura 1.9 - Propriedades dos zeólitos.....	14
Figura 1.10 - Estrutura representativa do zeólito Y.....	17
Figura 1.11 - Estrutura representativa do zeólito MCM-22.	18
Figura 1.12 - Métodos de síntese e pós síntese para obtenção de zeólitos hierárquicos.	20
Figura 1.13 - Esquema do método de síntese por templates rígidos para a formação de zeólitos hierárquicos.	21
Figura 1.14 - Esquema do método de síntese por templates macios para a formação de zeólitos hierárquicos.	21
Figura 1.15 - Esquema do método pós síntese por desaluminação para a formação de zeólitos hierárquicos.	23
Figura 1.16 - Esquema do método pós síntese por dessilicação para a formação de zeólitos hierárquicos.	24
Figura 1.17 - Influência da razão Si/Al no tratamento de dessilicação.	24
Figura 1.18 - Representação esquemática das diferentes etapas do tratamento pós síntese com template de surfactante para o zeólito HY.....	25
Figura 1.19 - Conceitos chave e desafios da catálise bifuncional metal/zeólito.....	28
Figura 1.20 - Representação esquemática da proximidade entre o metal e os centros ácidos nos catalisadores bifuncionais metal/zeólito.	29
Figura 1.21 - Ilustração dos planos de Difração de raios-X.....	35
Figura 1.22 - Difratoograma característico de um zeólito.....	36

Figura 1.23 - Principais tipos de isotérmicas de adsorção gás-sólido segundo a classificação IUPAC. Ponto B: Indicativo do preenchimento da primeira camada e do início de formação da multicamada.....	38
Figura 1.24 - Classificação dos ciclos de histerese segundo a IUPAC.....	40
Figura 1.25 - Representações das curvas t ou α_s para diferentes tipos de adsorventes.	42
Figura 1.26 - Representação esquemática do método de Difração de Laser.	43
Figura 2.1 - Mufla utilizada nas calcinações.....	46
Figura 2.2 - Esquema ilustrativo da síntese do HMCM-22	47
Figura 2.3 - Esquema ilustrativo do tratamento alcalino assistido por surfactante, CTAB	48
Figura 2.4 - Esquema ilustrativo da introdução do precursor metálico por impregnação por solvente mínimo.....	49
Figura 2.5 - Esquema ilustrativo da introdução do precursor metálico por mecanoquímica em almofariz de ágata	50
Figura 2.6 - Esquema ilustrativo da introdução do precursor metálico por mecanoquímica em moinho de bolas planetário	51
Figura 2.7 - Instalação para a redução das amostras	52
Figura 3.1 - Difrátometro Analytical X'Pert PRO com detetor X'Celerator	56
Figura 3.2 - Difratogramas das amostras de Pt/HY	57
Figura 3.3 - Difratogramas das amostras de Ni/HY	57
Figura 3.4 - Difratogramas das amostras de Platina e Pt-Ni/HY [A] e de Níquel e Pt-Ni/HY [B].....	58
Figura 3.5 - Difratogramas das amostras do zeólito HMCM-22.....	60
Figura 3.6 - Instalação e esquema representativo do equipamento Micromeritics ASAP 2010.	62
Figura 3.7 - Representação gráfica do α_s para a determinação do volume ultramicroporoso e microporoso, para a amostra HMCM22	63
Figura 3.8 - Isotérmicas de adsorção de N_2 para as amostras do zeólito HY. Os pontos abertos são caraterísticos da curva de adsorção e os pontos a cheio da curva de desadsorção	64
Figura 3.9 - Distribuição do tamanho dos poros para as amostras do zeólito HY.....	65
Figura 3.10 - Isotérmicas de Adsorção de N_2 para as amostras do zeólito HMCM-22.	67
Figura 3.11 - Distribuição do tamanho dos poros para as amostras do zeólito HMCM-22	68
Figura 3.12 - Tamanho de partícula por difração a laser com o método de dispersão por via húmida	70

Figura 3.13 - Tamanho de partícula por difração a laser para as amostras Pt/HY	70
Figura 3.14 - Tamanho de partícula por difração a laser para as amostras Ni/HY	71
Figura 3.15 - Tamanho de partícula por difração a laser para as amostras Pt-Ni/HY ..	71
Figura 3.16 - Microscópio Eletrônico de Varrimento	73
Figura 3.17 - Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) da amostra Ni5_I_HY. [A]:610x e [B]: 17500x.....	73
Figura 3.18 - Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) da amostra Ni5_30_200_M_R_HY. [A]:17500x e [B]: 13000x.....	73
Figura 4.1 - Reator descontínuo Parr 4590	75
Figura 4.2 - Cromatógrafo Gasoso.....	76
Figura 4.3 - Perfil de temperaturas no Cromatógrafo Gasoso	76
Figura 4.4 - Esquema reacional proposto para a reação de Hidrodesoxigenação do guaiacol, de acordo com os resultados catalíticos obtidos	79
Figura 4.5 - Compostos di-oxigenados identificados na reação de Hidrodesoxigenação do guaiacol	80
Figura 4.6 - Conversão total de guaiacol ao longo do tempo, para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY.....	80
Figura 4.7 - Designação dos produtos de reação identificados	81
Figura 4.8 - Conversão total de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para a amostra Pt1_5_A_HY, com n-heptano e n-decano como solventes.....	82
Figura 4.9 - Conversão total de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt/HY preparadas por mecanoquímica com moinho de bolas	84
Figura 4.10 - Conversão total de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt/HY preparadas pelas três diferentes metodologias	86
Figura 4.11 - Conversão total de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Ni/HY preparadas por impregnação e mecanoquímica por moinho de bolas	87
Figura 4.12 - Conversão total de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras bimetalicas Pt-Ni/HY preparadas por impregnação e mecanoquímica por moinho de bolas	89
Figura 4.13 - Conversão total de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras monometálicas e bimetalicas, preparadas nas condições otimizadas	91
Figura 4.14 - Conversão total de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt/HY preparadas no moinho, com e sem redução	94
Figura 4.15 - Conversão total de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Ni/HY preparadas no moinho, com e sem redução	95

Figura 4.16 - Conversão total de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt-Ni/HY preparadas no moinho, com e sem redução.....	95
Figura 4.17 - Conversão total de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY, com volumes reacionais de 15, 25 e 35 mL .	100
Figura 4.18 - Conversão total de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_I_HMCM22 e Ni5_I_HMCM22.....	102
Figura 4.19 - Conversão total de guaiacol e anisol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_I_HMCM22_guaiacol e Pt1_I_HMCM22_anisol.....	104
Figura 4.20 - Conversão total de anisol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_I_HMCM22, Pt1_I_HMCM22_C_0.05, Pt1_I_HMCM22_C_0.1 e Pt1_I_HMCM22_C_0.2.....	106
Figura Anexo II . 1 - Perfil térmico da calcinação do zeólito NH ₄ Y.....	122
Figura Anexo II . 2 - Perfil térmico da primeira calcinação da síntese do zeólito MCM-22	122
Figura Anexo II . 3 - Perfil térmico da segunda calcinação da síntese do zeólito MCM-22	122
Figura Anexo II . 4 - Perfil térmico da calcinação do tratamento alcalino assistido por surfactante, ao zeólito MCM-22	122
Figura Anexo II . 5 - Perfil térmico da calcinação dos zeólitos bifuncionais, com Platina (A) e Níquel (B).....	122
Figura Anexo III . 1 - Reta de calibração para a determinação da posição do debitómetro na redução das amostras.....	124
Figura Anexo IV . 1 – Difractograma padrão da Faujasite.....	125
Figura Anexo IV . 2 - Difractograma padrão do MCM-22	126
Figura Anexo V . 1 - Ilustração do software da análise dos produtos no Cromatógrafo Gasoso.....	127
Figura Anexo V . 2 - Cromatograma exemplo retirado da análise por Cromatografia Gasosa. [1] – benzeno [2] – ciclohexano [3] – n-heptano [4 e 5] – metilciclohexano [6] – etilciclopentano [7] – fenol [8] – guaiacol [9] - veratrol.....	127
Figura Anexo V . 3 - Espetro de massa exemplo retirado da análise por Cromatografia Gasosa acoplada por Espectrometria de massa.....	128
Figura Anexo VII . 1 - Póster apresentado na International Chemical and Biological Engineering Conference (CHEMPOR23).....	159
Figura Anexo VII . 2 - Prémio atribuído pelo póster apresentado no XV Meeting of Young Chemical Engineers (SMLKI15).....	160
Figura Anexo VII . 3 - Póster apresentado no 10º Fórum de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa	161

Figura Anexo VII . 4 - Póster apresentado no CQE Days 2024	162
Figura Anexo VII . 5 - Póster apresentado no 18th International Congress on Catalysis (18ICC).....	163
Figura Anexo VII . 6 - Póster apresentado no 16º Encontro Nacional de Química Física (16ENQF).....	164
Figura Anexo VII . 7 - Póster apresentado na XLIII Reunião Ibérica de Adsorção (RIA43)	165
Figura Anexo VII . 8 - Comunicação oral apresentada no 10º Fórum de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa	166
Figura Anexo VII . 9 - Comunicação oral apresentada no XII Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos	167

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Propriedades físico-químicas do biocombustível obtido por pirólise.	4
Tabela 1.2 - Classificação dos zeólitos de acordo com o tamanho dos poros	11
Tabela 1.3 - Principais aplicações de acordo com a estrutura zeolítica.	13
Tabela 1.4 - Transformações estruturais e respectiva necessidade energética na mecanoquímica.	32
Tabela 1.5 - Tipos de caracterização e respectiva técnica utilizada	34
Tabela 2.1 - Lista das amostras preparadas com o zeólito HY como suporte catalítico	53
Tabela 2.2 - Lista das amostras preparadas com o zeólito HMCM-22 como suporte catalítico	54
Tabela 3.1 - Percentagem de cristalinidade das amostras do zeólito HY	59
Tabela 3.2 - Percentagem de cristalinidade das amostras do zeólito HMCM-22	61
Tabela 3.3 - Parâmetros texturais determinados a partir do método α_s para as amostras do zeólito HY	65
Tabela 3.4 - Parâmetros texturais determinados a partir do método α_s para as amostras do zeólito HMCM22	67
Tabela 4.1 - Temperaturas consideradas no Cromatógrafo Gasoso	76
Tabela 4.2 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_5_A_HY, com n-heptano e n-decano como solventes.....	83
Tabela 4.3 – Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt/HY preparadas por mecanoquímica com moinho de bolas	84
Tabela 4.4 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt/HY preparadas pelas três diferentes metodologias.....	86
Tabela 4.5 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Ni/HY preparadas por impregnação e mecanoquímica por moinho de bolas	88
Tabela 4.6 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras bimetalicas Pt-Ni/HY preparadas por impregnação e mecanoquímica por moinho de bolas.....	89
Tabela 4.7 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras monometálicas e bimetalicas, preparadas nas condições otimizadas.....	92
Tabela 4.8 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt/HY preparadas no moinho, com e sem redução	96
Tabela 4.9 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Ni/HY preparadas no moinho, com e sem redução	96

Tabela 4.10 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt-Ni/HY preparadas no moinho, com e sem redução	96
Tabela 4.11 – Número de moles de hidrogénio no interior do reator, com a variação do volume reacional.....	99
Tabela 4.12 – Número de moles de guaiacol e rácio H ₂ /guaiacol para cada volume reacional.....	99
Tabela 4.13 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY, com volumes reacionais de 15, 25 e 35 mL	100
Tabela 4.14 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_I_HMCM22 e Ni5_I_HMCM22	103
Tabela 4.15 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_I_HMCM22 e Pt1_I_HMCM22_anisol	104
Tabela 4.16 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_I_HMCM22, Pt1_I_HMCM22_C_0.05, Pt1_I_HMCM22_C_0.1 e Pt1_I_HMCM22_C_0.2.....	106
Tabela Anexo I . 1 - Reagentes utilizados durante o trabalho experimental.....	121
Tabela Anexo V . 1 – Compostos identificados por cromatografia gasosa e respetivos fatores de resposta e tempos de retenção.....	128
Tabela Anexo VI . 1 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30 e 60 minutos para a amostra Pt1_5_A_HY.....	129
Tabela Anexo VI . 2 – Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_5_A_HY_C10.....	130
Tabela Anexo VI . 3 – Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_15_200_M_R_HY	131
Tabela Anexo VI . 4 – Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_15_400_M_R_HY	132
Tabela Anexo VI . 5 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_30_200_M_R_HY	133
Tabela Anexo VI . 6 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_30_400_M_R_HY	134
Tabela Anexo VI . 7 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_I_HY	135
Tabela Anexo VI . 8 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Ni5_I_HY	136
Tabela Anexo VI . 9 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Ni10_I_HY	137

Tabela Anexo VI . 10 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Ni5_30_200_M_R_HY	138
Tabela Anexo VI . 11 – Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Ni5_30_400_M_R_HY	139
Tabela Anexo VI . 12 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.5_Ni1_I_HY	140
Tabela Anexo VI . 13 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY	141
Tabela Anexo VI . 14 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.5_Ni1_30_400_M_R_HY	142
Tabela Anexo VI . 15 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.3_Ni3_30_200_M_R_HY	143
Tabela Anexo VI . 16 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_15_200_M_HY	144
Tabela Anexo VI . 17 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_15_400_M_HY	145
Tabela Anexo VI . 18 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_30_200_M_HY	146
Tabela Anexo VI . 19 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_30_400_M_HY	147
Tabela Anexo VI . 20 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Ni5_30_200_M_HY	148
Tabela Anexo VI . 21 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_HY	149
Tabela Anexo VI . 22 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.3_Ni3_30_200_M_HY	150
Tabela Anexo VI . 23 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY_V15.....	151
Tabela Anexo VI . 24 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY_V35.....	152
Tabela Anexo VI . 25 - Rendimentos (%) para a reação HDO do anisol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_I_MCM22.....	153
Tabela Anexo VI . 26 - Rendimentos (%) para a reação HDO do anisol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Ni5_I_MCM22.....	154
Tabela Anexo VI . 27 - Rendimentos (%) para a reação HDO do anisol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_I_MCM22_C_0.05	156

Tabela Anexo VI . 28 - Rendimentos (%) para a reação HDO do anisol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_I_MCM22_C_0.1	157
Tabela Anexo VI . 29 - Rendimentos (%) para a reação HDO do anisol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_I_MCM22_C_0.2	158

Lista de abreviaturas

BEA – Zeólito beta, de acordo com a classificação da *International Zeolite Association*

CTAB – Brometo de Hexadeciltrimetilamônio

DFT – acrónimo inglês para *Porosity Distribution by Hybrid Density Functional Theory*

DRX – Difração de Raios-X

FAU – estrutura Faujasite (zeólitos X e Y), de acordo com a classificação da *International Zeolite Association*

FCC – acrónimo inglês para *Fluid Catalytic Cracking (Cracking Catalítico)*

FER – Zeólito Ferrierite, de acordo com a classificação da *International Zeolite Association*

FID – acrónimo inglês para *Flame Ionization Detector* (Detetor de Ionização de Chama)

GC – acrónimo inglês para *Gas Chromatography* (Cromatografia Gasosa)

GEE – Gases de Efeito de Estufa

GIS – Zeólito P, de acordo com a classificação da *International Zeolite Association*

HDO – Hidrodesoxigenação

HEU – Zeólito Clinoptinolite, de acordo com a classificação da *International Zeolite Association*

HHV – do acrónimo inglês para Higher Heating Value (Poder Calorífico Superior)

IS – acrónimo inglês para *Internal Standard* (Padrão Interno)

IUPAC – acrónimo inglês para *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IZA – acrónimo inglês para *International Zeolite Association*

LPG – acrónimo inglês para *Liquefied Petroleum Gas*

LTA – Zeólito A, de acordo com a classificação da *International Zeolite Association*

MFI – Zeólito ZSM-5, de acordo com a classificação da *International Zeolite Association*

MOR – Zeólito Mordenite, de acordo com a classificação da *International Zeolite Association*

MS - acrónimo inglês para *Mass Spectrometry* (Espetrometria de Massa)

MWW – Zeólito MCM-22, de acordo com a classificação da *International Zeolite Association*

NaCa₂Na₅Si₁₃O₃₆.14H₂O – Mineral Estilbite

ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis

PIB – Produto Interno Bruto

RF – acrónimo inglês para *Response Factor* (Fator de Resposta)

SBUs – acrónimo inglês para *Secondary Building Units* (Unidades de Construção Secundárias)

SEM – acrónimo inglês para *Scanning Electron Microscopy* (Microscopia Eletrónica de Varrimento)

SFET - Seletividade de Forma para o Estado de Transição

SFP - Seletividade de Forma para os Produtos

SFR - Seletividade de Forma para os Reagentes

STEM – acrónimo inglês para *Scanning Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrónica de Transmissão e Varrimento)

TEM - acrónimo inglês para *Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrónica de Transmissão)

σ – espessura média de uma única camada adsorvida

n^{ads} – quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa

n_m – quantidade adsorvida correspondente à monocamada

p / p^0 – pressão relativa

u, a – unidades arbitrárias

V_{ultra} – Volume dos ultramicroporos

V_{super} – Volume dos supermicroporos

V_{micro} – Volume microporoso ($V_{ultra} + V_{super}$)

V_{meso} – Volume mesoporoso

V_{total} – Volume poroso total ($V_{micro} + V_{meso}$)

$X_{reagente}$ – Conversão total de reagente

Y_p – Rendimento para cada produto reacional

S_p – Seletividade para cada produto reacional

Estudo bibliográfico

1 Estudo bibliográfico

1.1 Contexto

O impacto da exploração da Terra pelo ser humano, bem como, dos seus recursos indubitavelmente úteis, apenas se considerou de caráter relevante, a partir da segunda metade do século XX. Somente, aquando do acréscimo exponencial da população mundial é que surgiu a pressão associada aos recursos utilizados, como a água, as terras aráveis, as matérias-primas, entre outros. ^{1,2}

O planeta, não só, experienciou um crescimento na população global, mas também, no Produto Interno Bruto (PIB) dos seus habitantes, o que provocou um acréscimo na qualidade de vida. ^{1,3}

Como consequência, essencialmente, da correlação entre o desenvolvimento económico e o acesso facilitado a energia, verificou-se um aumento da procura de energia, sendo a principal fonte, os combustíveis fósseis, que representam cerca de 80% do consumo de energia primária. ⁴

Para além das problemáticas mencionadas, o aquecimento global, representa uma das maiores adversidades da atualidade, a nível global. O aquecimento global é oriundo, na sua maioria, do aumento da concentração de Gases de Efeito de Estufa (GEE), na atmosfera, que absorvem a radiação infravermelha, originando a subida da temperatura da superfície da Terra. ^{2,3}

Com a finalidade de evitar a utilização energética insustentável e a elevada quantidade de emissões de GEE, que levantam questões ambientalmente significativas, devem ser tomadas medidas. Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis (ODS), contemplam um excelente exemplo das providências efetuadas atualmente, sendo uma das agendas de ação, o Acordo de Paris de 2015, relativo às alterações climáticas. ⁴

Não obstante à necessidade de redução do impacto humano negativo no planeta, é provável que a procura energética continue a crescer. No entanto, prevê-se uma mudança na forma de produção de energia, ou seja, um investimento na substituição dos combustíveis fósseis para fontes de energia renováveis, como é o caso da bioenergia, energia geotérmica e solar e a energia hídrica e eólica. ⁴

1.2 Cenário atual e desafios da biomassa

O crescimento exponencial da procura global de energia aliado ao esgotamento de combustíveis fósseis e às questões ambientais, galvanizou a necessidade da descoberta de novas alternativas, preferencialmente sustentáveis. O desafio ambiental causado pelo aquecimento global concentrou a maioria das pesquisas dos anos antecedentes na tentativa de conversão de biomassa e resíduos em produtos químicos e combustíveis, como gasolina, diesel ou gás liquefeito de petróleo (do acrônimo inglês LPG).^{5,6}

A biomassa é a única fonte de carbono conhecida que é considerada natural, renovável e disponível em elevadas quantidades, permitindo a substituição dos combustíveis fósseis.⁷

A matéria-prima que engloba a biomassa pode ser classificada em três grupos: açúcares amorfos (amido e glicose), triglicéridos (óleo vegetal), considerados biocombustíveis de “primeira geração”, e biomassa lignocelulósica (resíduos da agricultura e florestais, como a madeira e o licor negro), pertencente aos biocombustíveis de “segunda geração”. O último grupo compreende a forma de biomassa terrestre de menor custo, maior abundância e de crescimento mais rápido. Para além disso, a biomassa lignocelulósica apresenta a vantagem de possibilitar a utilização de tecnologias de “segunda geração” na produção de combustíveis, que não competem com a cadeia produtiva alimentar.⁷

A biomassa lignocelulósica contém, maioritariamente, três tipos de biopolímeros, a celulose (polímero cristalino de glicose, $C_6H_{12}O_6$), hemicelulose (polímero amorfo complexo de açúcares de cinco carbonos, nomeadamente a xilose e arabinose, e de seis carbonos, a galactose, glicose e manose) e lignina (polímero amorfo aromático que confere integridade estrutural à planta, preenchendo os espaços vazios entre a celulose e hemicelulose)⁷

A produção de combustíveis através da biomassa pode apresentar diversas vias, englobadas em métodos biológicos, como digestão anaeróbica e fermentação, e métodos térmicos, como é o caso da combustão, gaseificação, pirólise e liquefação. A pirólise rápida e a liquefação permitem que cerca de 50-90% da energia da biomassa seja convertida em líquido, designado por bio-óleo.⁷

As principais vias de conversão de biomassa lignocelulósica em combustíveis encontram-se identificadas na figura 1.1.^{5,6,8}

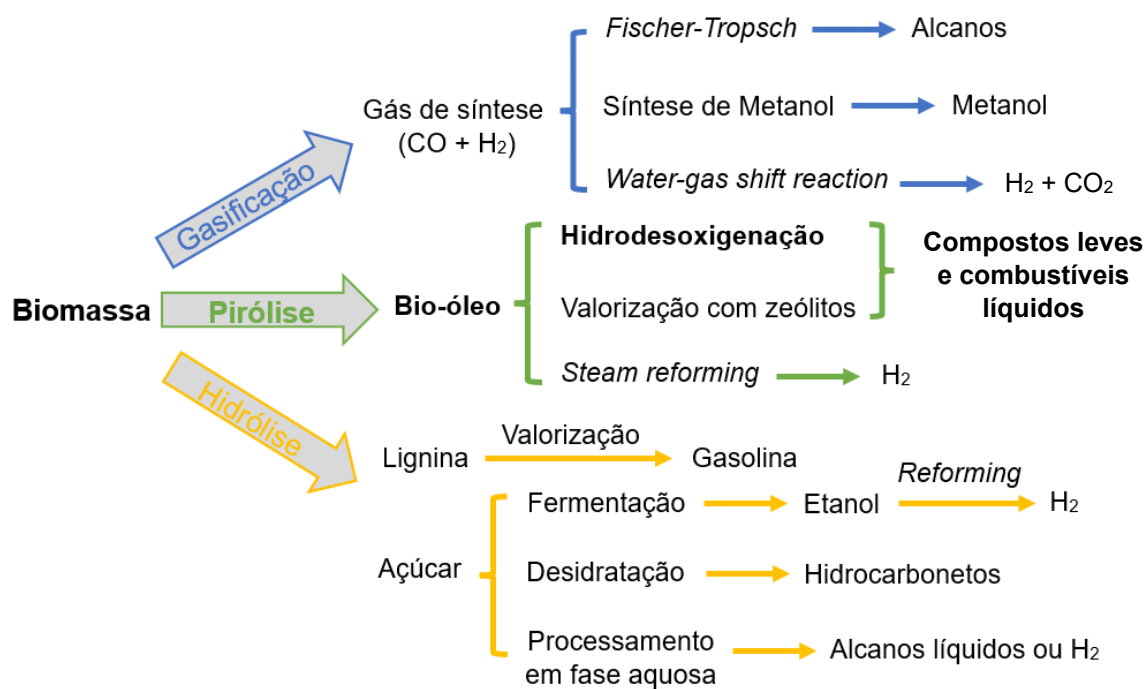


Figura 1.1 - Estratégias para a produção de combustíveis, a partir da biomassa. [5, 6, 8]

Em termos de eficiência económica, a pirólise tem vindo a ser considerada como a tecnologia de conversão de biomassa e resíduos mais eficaz para produzir biocombustíveis líquidos.^{5,6,8}

A maior atenção é direcionada ao fenómeno da pirólise rápida, considerando o elevado rendimento líquido produzido com características específicas que proporcionam vantagens únicas no transporte, armazenamento, combustão e flexibilidade na produção e comercialização.^{6,9}

As propriedades dos biocombustíveis oriundos da pirólise rápida da biomassa, encontram-se identificadas na tabela 1.1, onde se verificam diversas problemáticas.^{5,10}

O elevado conteúdo de água, alta viscosidade, propriedades de ignição inadequadas, corrosão e instabilidade correspondem a algumas das características indesejadas que desafiam a utilização do bio-óleo para aplicações como biocombustível. O conteúdo de cerca de 30 a 45 % (m/m) de oxigénio conduz a um reduzido poder calorífico superior (do acrónimo inglês *Higher Heating Value*, HHV), e, para além disso a um decrescido valor de pH (2 a 4), o que confere ao bio-óleo propriedades corrosivas indesejadas. Por outro lado, a elevada viscosidade do bio-óleo contribui para a instabilidade química após armazenamento, o que se atribui à série de reações de oligomerização e polimerização, que ocorrem entre as diferentes funcionalidades oxigenadas.^{5,10}

Tabela 1.1 - Propriedades físico-químicas do biocombustível obtido por pirólise. ^{5,10}

Propriedade	Biocombustível	Combustível pesado
Água (% m/m)	15 a 30	0.1
pH	2 a 4	-----
Composição dos elementos (% m/m)		
C	48 a 65	83 a 86
H	5.5 a 7	11 a 14
O	30 a 45	< 1
N	< 0.3	< 0.3
S	< 0.05	< 3
HHV (MJ/kg)	16 a 19	40
Viscosidade (cP, 50°C)	40 a 100	180
Cinzas (% m/m)	0 a 0.2	0.1
Resíduo de destilação (% m/m)	< 50	1
Emissão de NO _x	< 0.7	1.4
Emissão de SO _x	0	0.28

No seguimento das propriedades mencionadas, os biocombustíveis não são adequados para a entrada direta em processos de refinação, em substituição de crude convencional, pelo que requerem etapas adicionais de aperfeiçoamento e valorização, categorizadas em técnicas físicas ou químicas, como se representa no esquema da figura 1.2. ⁹

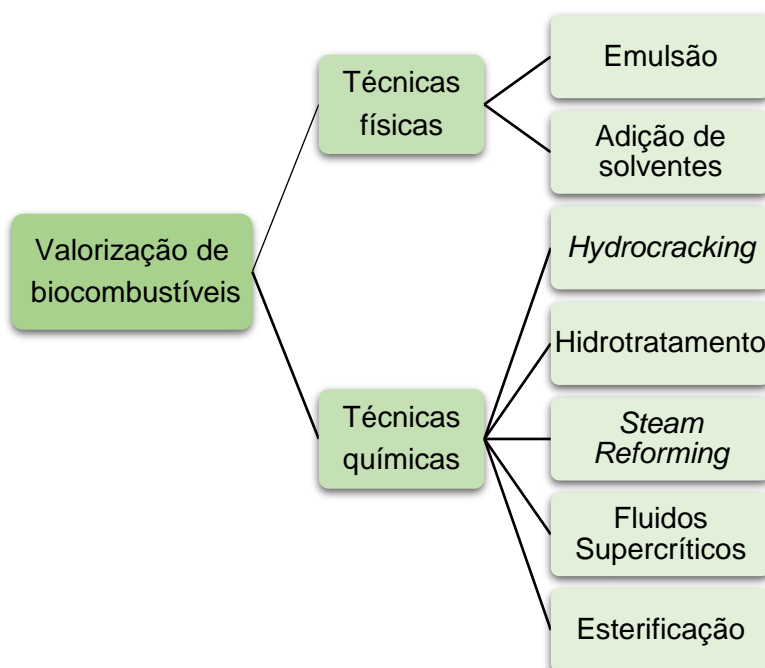


Figura 1.2 - Principais abordagens de valorização de biocombustíveis obtidos a partir da pirólise da biomassa. ^[9]

1.3 Reação de Hidrodesoxigenação

A hidrodesoxigenação, também conhecida pelo acrônimo HDO, corresponde a uma das abordagens de hidrotreatamento, altamente eficaz na remoção de moléculas de oxigênio do bio-óleo, através da formação de água. ⁶

Concretamente, a hidrodesoxigenação consiste no processo de valorização de biocombustíveis, aplicado com a finalidade de produzir um rendimento de óleo de elevada qualidade com maior teor carbônico, envolvendo a remoção de oxigênio de um hidrocarboneto, através da aplicação de diferentes reações catalíticas a temperaturas e pressões até 400 °C e 200 bar, respetivamente. ¹¹

A hidrodesoxigenação da biomassa pode ser implementada a partir de diferentes técnicas de conversão, inclusivamente, o hidrotreatamento de bio-óleos ¹², hidropirólise ¹³, hidrogenólise para formação de produtos químicos oxigenados ¹⁴, *reforming* da fase aquosa de hidrocarbonetos em combustíveis ¹⁵ e, hidrotreatamento de ácidos orgânicos.

Em termos reacionais, o processo ocorre a partir de diversas reações, incluindo a hidrogenação das ligações C–O, C=O e C=C, a desidratação do grupo C–OH, a condensação e descarbonilação da clivagem da ligação C–C recorrendo a retro-aldol e, a hidrogenólise das ligações C–O–C. ^{6,16,17}

As reações que ocorrem durante a hidrodesoxigenação envolvem a separação da água existente no óleo, sendo este exposto a uma desidratação como resultado da reação de condensação-polimerização, seguida de descarboxilação, onde o oxigênio é removido na forma de moléculas de H₂O. Para além disso, o óleo é exposto a uma reação de hidrogenação, com a finalidade de transformar as ligações insaturadas formadas, em ligações saturadas, seguido de uma hidrogenólise, que quebra a ligação C–O, libertando o oxigênio na forma de água. Finalmente, existe uma reação de *hydrocracking* para quebrar os compostos de elevado peso molecular. ^{6,10}

O rendimento e as propriedades do bio-óleo posteriormente à etapa de valorização, dependem, essencialmente, da temperatura, tempo de residência, pressão, solvente, tipo de catalisador e da configuração do reator, sendo estes, os aspetos de maior criticidade do processo de HDO. ⁶

A seleção adequada da temperatura é um parâmetro extremamente importante, sendo que, quando não é suficientemente elevada, não só a ligação C–O é incapaz de ser clivada por ser termodinamicamente desfavorável, como também, a transferência do grupo metilo, não é possível.

Por outro lado, se a temperatura for demasiado elevada, podem ocorrer alterações estruturais no catalisador, bem como, condensação aromática, que conduz à formação de coque e consequente desativação do catalisador. ¹⁸

A alimentação de hidrogénio pode ser integrada no processo na forma gasosa ou através de solvente como doador. ^{18,19} No caso do H₂ gasoso, a pressão da reação encontra-se compreendida entre a atmosférica e os 300 bar, o que acarreta uma desvantagem desta estratégia de valorização de bio-óleos, tanto a nível económico como de segurança, visto que implica um elevado controlo. ¹⁵

O mecanismo e as vias reacionais da hidredesoxigenação do bio-óleo ainda não são claros, devido, essencialmente, à sua natureza complexa, o que resulta em inúmeras reações simultâneas durante todo o processo. Assim, em vez de empregar à escala laboratorial, o óleo proveniente da pirólise, na maioria dos estudos enquadrados neste tema, recorre-se a compostos modelo, que se encontram identificados na figura 1.3 ²⁰, com o objetivo de obter informações suficientes para a compreensão das diversas reações, bem como para a otimização das condições e catalisadores adequados. ^{21,22}

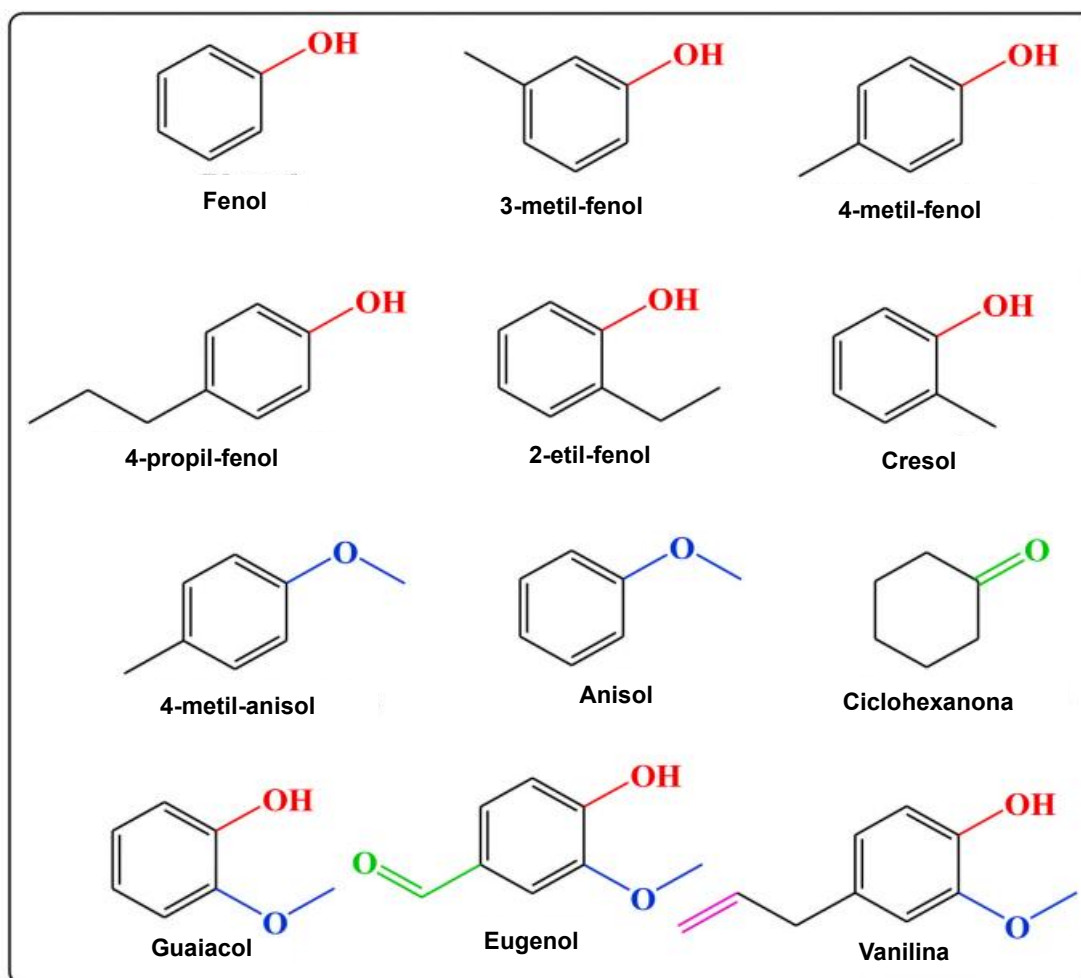


Figura 1.3 - Compostos modelo presentes no bio-óleo derivado da lignina. ^[20]

Os compostos fenólicos, com grupos hidroxilo e anéis benzênicos, são das moléculas modelo mais recorrentes, no entanto, denotam dimensões de certa forma complexas. No conjunto destes compostos encontram-se o fenol, anisol e guaiacol, cujas dimensões moleculares correspondem, respetivamente, a $(3.20 \times 6.52 \times 7.81) \text{ \AA}^3$, $(9.29 \times 6.91 \times 4.00) \text{ \AA}^3$ e $(4.47 \times 7.41 \times 9.13) \text{ \AA}^3$, como se representa na figura 1.4, que as discrimina ao detalhe.²³

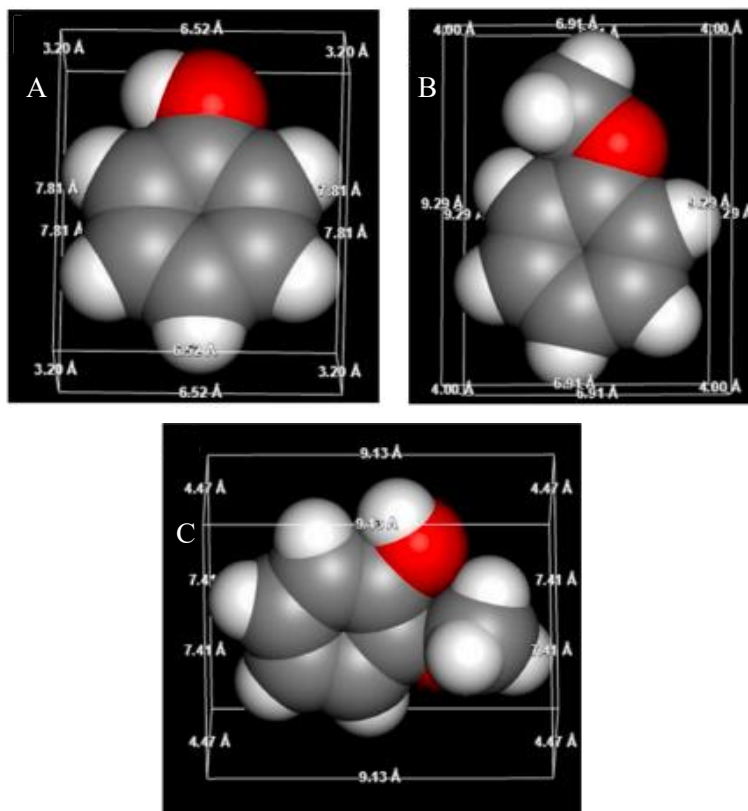


Figura 1.4 - Dimensões moleculares do fenol (A), anisol (B), e guaiacol (C).^[23]

1.3.1 Reação de HDO usando guaiacol como molécula modelo

O guaiacol ($C_7H_8O_2$), como se visualiza através da representação estrutural da figura 1.5, apresenta duas funcionalidades de oxigénio, o grupo funcional fenólico correspondente ao grupo hidroxilo ($-OH$) e, o grupo metoxi ($-OCH_3$), que correspondem a grupos típicos da lignina. Desta forma, o guaiacol representa um composto modelo bastante atrativo na investigação da reação de HDO relacionada com a química da biomassa e a degradação da lignina.²²

A ligação $C_{\text{aromático}}-OH$ do grupo fenólico é mais forte que a $C-O$ do grupo metoxi, como se encontra identificado pelas energias de dissociação da figura 1.5 e, a sua quebra ocorre em condições exigentes de temperatura e pressão.^{22,24}

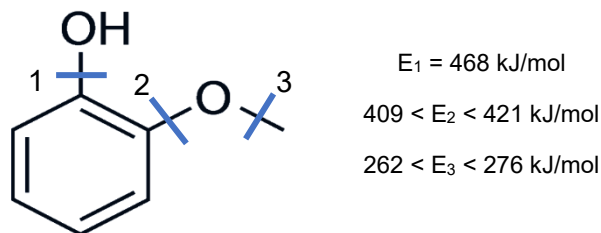


Figura 1.5 - Estrutura do guaiacol e energias de dissociação das ligações dos diferentes grupos funcionais. [22]

A remoção do oxigênio do fenol é complexa, devido à natureza da ligação $C_{\text{aromático}}-\text{OH}$ com uma energia de dissociação da ligação de 468 kJ/mol²⁴, como consequência do efeito de deslocalização do orbital de elétrons de par isolado do oxigênio. O átomo de oxigênio do grupo fenólico é eliminado por duas vias distintas, nomeadamente, a clivagem da ligação $C_{\text{aromático}}-\text{OH}$ e, hidrogenação do anel aromático seguida de remoção do grupo hidroxilo.^{22,25}

No decorrer do processo, o grupo metoxi sofre duas reações, correspondentes à desmetilação, onde ocorre a clivagem da ligação $\text{C}-\text{O}$, proporcionando a produção de catecol e metano como subproduto e, à desmetoxilação direta, associada à quebra da ligação $C_{\text{aromático}}-\text{O}$, resultando na formação de fenol e metanol como produto secundário.^{18,26,27}

A figura 1.6 apresenta um mecanismo proposto para a conversão de guaiacol nos produtos alvo, ou seja, sem oxigênio, como é o caso do benzeno, ciclohexano, tolueno e metilciclohexano. Note-se que, para além dos produtos alvo, também é possível identificar os intermediários formados durante o processo.²⁸

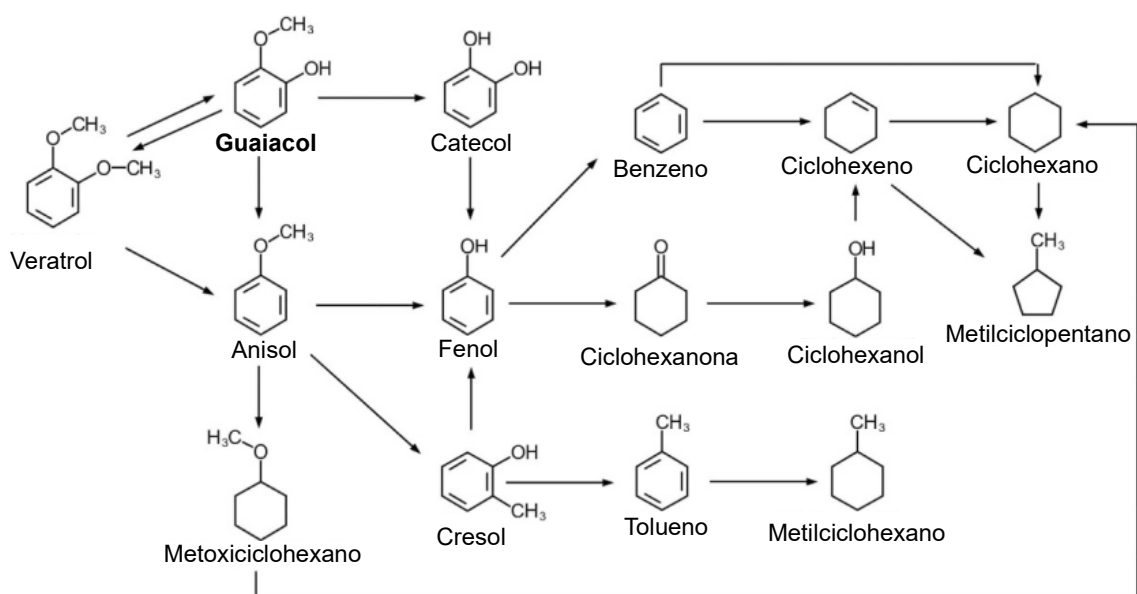


Figura 1.6 - Mecanismo reacional proposto para a conversão do guaiacol por hidredesoxigenação. [28]

1.4 Catalisadores para hidrodessoxigenação

Como referido anteriormente, a reação de hidrodessoxigenação requer a presença de um catalisador, que deve ser cuidadosamente concebido. Em primeiro lugar, e porque a reação ocorre com o envolvimento de H_2 , é necessária uma função metálica para efeitos de hidrogenação, bem como, para a clivagem da ligação C–C, através de descarbonilação e descarboxilação.¹⁵

Geralmente, a função metálica aplicada à reação de HDO corresponde a metais de transição e, o caminho reacional irá depender desta seleção. Por exemplo, os metais nobres favorecem a hidrogenação devido à fraca ligação metal-oxigénio, enquanto, os que possuem maior oxofilicidade, isto é, tendência para a formação de óxidos, prevalecem a clivagem da ligação C–O.²⁹

Os metais nobres suportados têm vindo a mostrar bastante eficiência como catalisadores para HDO e, são ativos para baixas temperaturas e pressões de H_2 .¹⁸ Apesar de apresentarem uma boa atividade hidrogenante, o que acresce o rácio H/C do bio-óleo, possuem um elevado custo associado e, dificuldade de recuperação, sendo, uma grande desvantagem a nível industrial.²¹ Alguns exemplos de metais utilizados são a Platina³⁰, o Ródio³¹, o Rénio²⁴, o Ferro³² e o Níquel^{33,34}.

Desta forma, alguns autores defendem que, um excelente compromisso consiste na utilização de um catalisador bimetálico que contenha, tanto, função hidrogenante, como oxofilicidade.^{29,35}

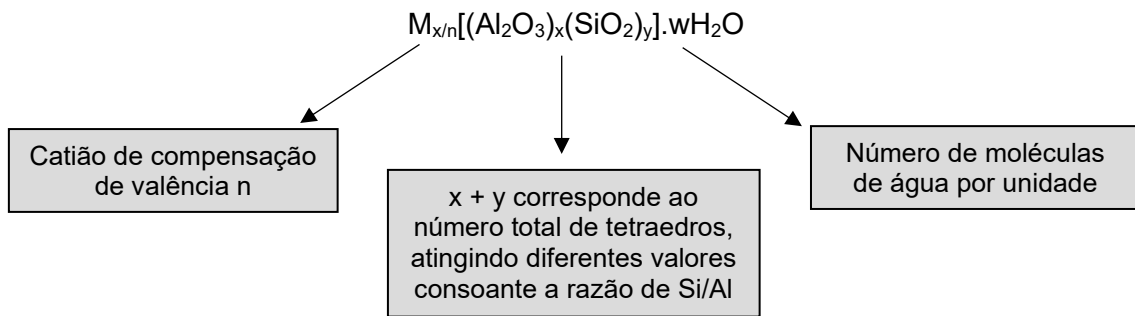
Um bom complemento para a função metálica é um suporte ácido, responsável pela ativação da ligação C–O do reagente, nos centros ácidos, o que irá catalisar a desidratação, hidratação, isomerização e hidrólise. Os centros ácidos envolvidos consistem em ácidos de Brønsted e de Lewis e, aquando da presença de ambos, é criado um efeito sinérgico, o que promove a alquilação e hidrodessoxigenação.^{15,29}

O controlo da acidez do suporte é de extrema importância, considerando que, se este parâmetro for elevado, proporciona a formação de coque e, conseqüentemente, a desativação do catalisador. Por outro lado, é fundamental para garantir uma boa eficácia reacional e maximizar a seletividade para os produtos alvo.⁶

Como suporte ácido, os de maior recorrência correspondem a óxidos metálicos, como por exemplo, Al_2O_3 ³⁶, ZrO_2 ²⁴ ou TiO_2 ³⁷ e, zeólitos, nomeadamente, HY^{24,28,38}, HZSM-5^{23,39}, BEA^{40–42} e MCM-22⁴³.

1.5 Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos e microporosos, com aberturas de poros de dimensões bem definidas, compreendidas entre 3 e 10 Å, sendo representados quimicamente pela fórmula: ⁴⁴⁻⁴⁶



Estruturalmente, os zeólitos são polímeros inorgânicos cristalinos e complexos, cujas unidades de construção primárias (*primary building units*, PBUs) são tetraedros de óxidos de Silício, SiO₄, e de Alumínio, AlO₄⁻, ligados entre si, através de iões de oxigénio, formando unidades de construção secundárias (*secondary building units*, SBUs), de duas ou três dimensões, tal como se pode constatar através da figura 1.7. ^{44,45,47}

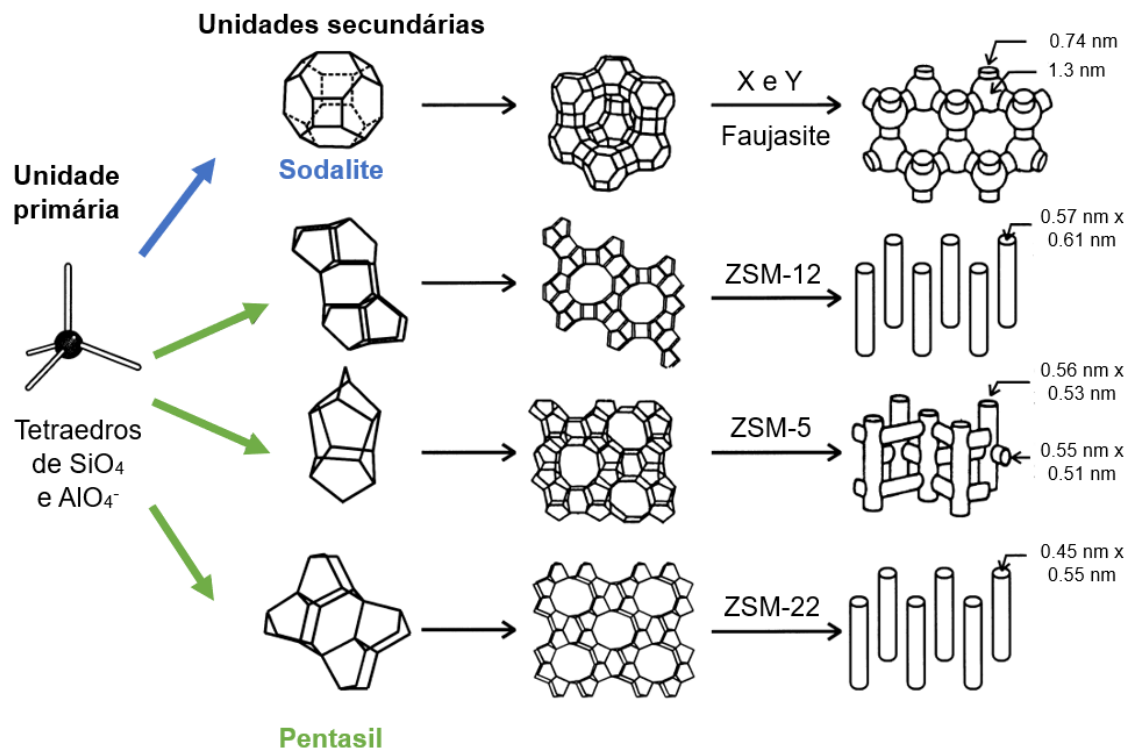


Figura 1.7 - Unidades primárias e secundárias de construção e as várias estruturas zeolíticas resultantes. Adaptado de ^[44, 45, 47]

A rede dos zeólitos é composta por canais e cavidades, bem como, iões de metais alcalinos e alcalinoterrosos hidratados, denominados por catiões de compensação, o que permite a garantia da eletroneutralidade, devido à carga negativa do tetraedro de Alumínio. ^{44,45}

A generalidade das aplicações dos zeólitos requer abertura de poros com pelo menos 8 átomos T (em que T corresponde a Al ou Si), no entanto, a classificação de acordo com o tamanho dos poros pode ser categorizada em três designações, pequenos, intermédios e largos, como indica a tabela 1.2. ^{46,48,49}

Tabela 1.2 - Classificação dos zeólitos de acordo com o tamanho dos poros ^[46, 48, 49]

Tamanho dos poros	Abertura dos poros	Diâmetro livre (Å)
Pequenos	8 átomos T	3 – 4.5
Intermédios	10 átomos T	4.5 – 6
Largos	12 átomos T	6 – 8

1.5.1 História dos zeólitos

A história dos zeólitos desencadeou-se em 1756, quando o químico sueco, fundador da mineralogia moderna, Barão Axel Fredrik Cronstedt, descobriu que, com o aquecimento, o mineral Estilbite, $\text{NaCa}_2\text{Na}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, intumescia.

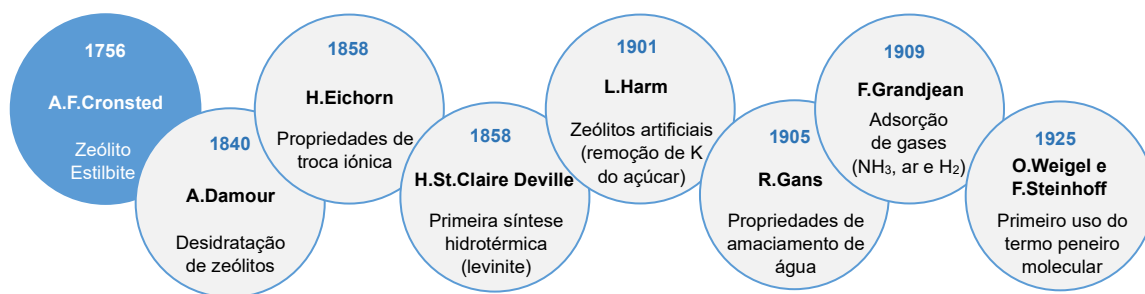
A esta nova família de minerais, os aluminossilicatos hidratados, Cronstedt, deu o nome de zeólitos, designação oriunda das palavras gregas *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), isto é, pedra que ferve. ^{45,50}

Os especialistas em síntese de zeólitos foram, e continuam a ser particularmente criativos, considerando que, na natureza apenas são encontrados cerca de 67 tipos de zeólitos e, já foram sintetizados mais de 250. No entanto, este campo permanece largamente em aberto, uma vez que, algumas considerações teóricas sugerem a hipótese de um número acrescido de estruturas zeolíticas. ⁴⁶

Os primeiros estudos visavam a reprodução em laboratório das condições adequadas à formação e crescimento de cristais com características estruturais idênticas aos zeólitos naturais, sendo que, apenas nos anos 40 do século XX, se iniciou a preparação de zeólitos sintéticos, com análogos da mordenite e do zeólito A. ⁴⁶

Na figura 1.8, encontram-se identificadas algumas das descobertas de maior relevância no que diz respeito aos zeólitos, bem como, o início da ciência moderna dos zeólitos, em paralelo com o desenvolvimento de novas técnicas instrumentais. ^{45,50}

Primeiras descobertas de materiais zeolíticos



Marcos da ciência moderna do estudo dos zeólitos

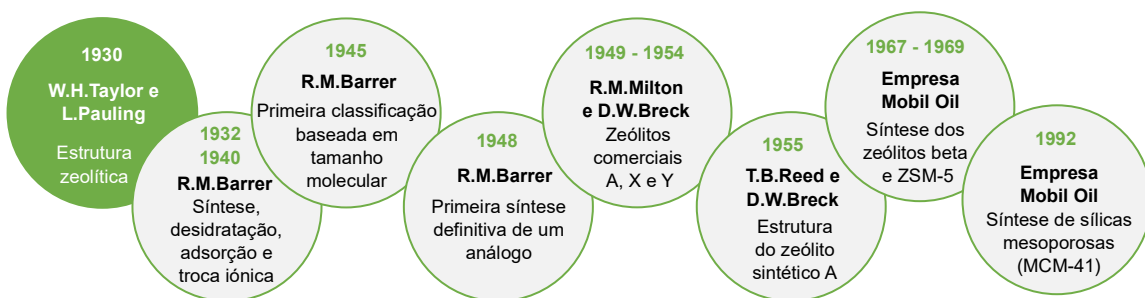


Figura 1.8 - Cronologia do desenvolvimento do estudo dos zeólitos, com as primeiras descobertas e marcos da ciência moderna. Adaptado de [45, 50]

1.5.2 Aplicações industriais e quotidianas dos zeólitos

Apesar do elevado número de estruturas zeolíticas naturais e sintéticas, comprovadas e aceites pela *International Zeolite Association* (IZA), apenas cerca de 10% são produzidas e comercializadas a nível industrial, essencialmente as estruturas FAU, BEA, MOR, MFI e FER. ⁵¹

Nos últimos anos, tem-se verificado que a utilização dos zeólitos como catalisadores ou suportes catalíticos, continua a impactar a indústria da refinação, petroquímica e química fina. O campo do controlo e proteção ambiental tem beneficiado da aplicação dos zeólitos permutados com metais para a redução catalítica seletiva dos óxidos de azoto (NO_x) com hidrocarbonetos e NH₃, considerando as exigências crescentes da legislação de controlo das emissões de gases de escape de automóveis a diesel. Na separação de gases ou adsorção, podem ser utilizados na descontaminação das águas, recuperação de solventes, remoção de metais pesados e separação de moléculas de diferentes dimensões e formas. ⁵¹⁻⁵³

Para além destas três áreas, têm sido publicadas anualmente diversos artigos e patentes relativos a outras aplicações dos materiais zeolíticos: ⁵¹⁻⁵³

- Processamento de matérias renováveis (biomassa) e sintéticas (derivados do gás de síntese) para a produção de combustíveis sustentáveis;
- Permutadores de iões, no amaciamento de águas, ao serem incorporados nos detergentes;
- Agricultura, na remediação de solos;
- Medicina, como suplementos dietéticos;
- Alimentação, como suplementos para animais;
- Aplicações fotovoltaicas;
- Aplicações antimicrobianas

Na tabela 1.3, encontram-se em síntese, diversas aplicações inerentes a cada estrutura zeolítica. ⁵³

Tabela 1.3 - Principais aplicações de acordo com a estrutura zeolítica. ^[53]

Zeólito	Estrutura	Aplicações
A	LTA	Separação de O ₂ , gás natural e desidratação de etanol
X	FAU	Purificação de ar, recuperação de p-xileno e separação de CO/H ₂
Y	FAU	<i>Cracking</i> catalítico (FCC), <i>hydrocracking</i> e separação de hidrocarbonetos
P	GIS	Detergentes
Mordenite	MOR	Isomerização de parafinas, isomerização de xilenos e separação de hidrocarbonetos
ZSM-5	MFI	Isomerização de xilenos, oligomerização de olefinas e MTG (metanol a gasolina)
BETA	BEA	<i>Hydrocracking</i> , alquilação e redução catalítica seletiva de NO _x em presença de excesso de oxigénio
Ferrierite	FER	Isomerização de n-buteno
MCM-22	MWW	Alquilação do benzeno com propileno ou etileno
Clinoptinolite	HEU	Remoção de N ₂ O e tratamento de águas

1.5.3 Propriedades dos zeólitos

A catálise industrial não se pode conceber sem a aliança aos zeólitos, sendo que, ao longo dos últimos anos, estes materiais adquiriram essa relevância graças às suas propriedades excepcionais, identificadas na figura 1.9. ^{54,55}

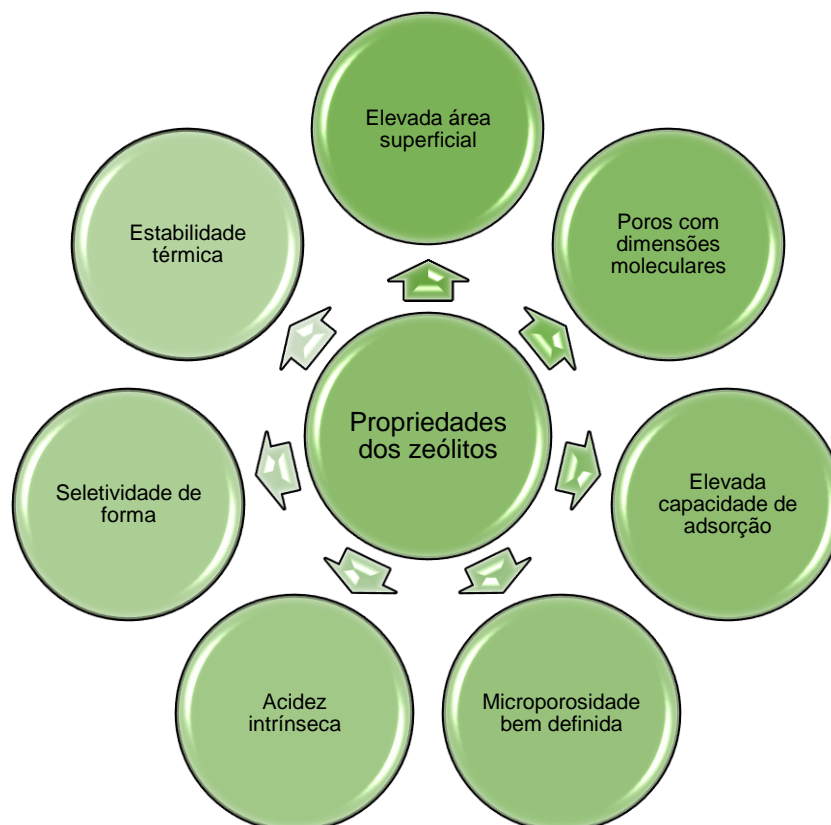


Figura 1.9 - Propriedades dos zeólitos. Adaptado de [54, 55]

A utilização de zeólitos como catalisadores corresponde a uma consequência da associação das suas características únicas. Atualmente, a otimização de processos catalíticos implica a investigação das condições experimentais que viabilizem a obtenção de valores de atividade elevados, bem como, de seletividade para os produtos alvo. A seletividade encontra-se relacionada com a natureza microporosa dos materiais, enquanto, a atividade é determinada pela acidez intrínseca, conseguida através da presença de centros ácidos de Brönsted. ⁵⁵

1.5.3.1 Controlo da interação zeólito/substrato

Os zeólitos contêm catiões de compensação, de forma a compensar a carga positiva localizada nos tetraedros cujo átomo central é o alumínio. Geralmente, correspondem a materiais hidrofílicos e, dependendo do número de cargas (catiões externos à rede e razão de Si/Al da estrutura), podem ser adsorventes mais ou menos seletivos para moléculas polares ou apolares. No entanto, as sílicas puras, sem cargas positivas, são altamente hidrofóbicas, devido ao reduzido número de defeitos de grupos silanol internos.

Portanto, um zeólito com teor de alumínio superior terá maior afinidade com moléculas polares, enquanto, zeólitos ricos em silício terão maior afinidade com moléculas apolares. ^{48,56}

Torna-se claro que, a polaridade de um determinado material zeolítico pode ser controlada através da razão Si/Al, por síntese direta ou tratamento pós-síntese, permitindo a preparação de catalisadores dentro de uma ampla gama de polaridades superficiais. ^{48,56}

1.5.3.2 Centros ativos nos zeólitos

Os catalisadores podem ser classificados, de acordo com a natureza dos seus centros ativos, como intrínsecos, se estiverem naturalmente presentes na sua composição, como é o caso dos centros ácidos de Brønsted ou de Lewis nos zeólitos, ou como suportados, se os centros ativos forem introduzidos num suporte sólido que não possui atividade catalítica na reação alvo. ⁵⁷

Os centros ácidos de Brønsted, de acordo com a definição de Brønsted, são capazes de ceder prótons a espécies básicas, pelo que também são designados por centros prótonicos. Por outro lado, os centros ácidos de Lewis, segundo a definição de Lewis, possuem a capacidade de aceitar pares eletrônicos de espécies básicas de Lewis. Geralmente, estes centros ácidos correspondem a iões não completamente coordenados à estrutura sólida, ou seja, com posições de coordenação vagas, sendo, portanto, aceitadores de eletrões, como é o caso do Alumínio III, presente nos aluminossilicatos. ⁴⁸

As transformações de maior dificuldade dos hidrocarbonetos, como é o caso da isomerização e cracking de alcanos e isomerização e dismutação de aromáticos, são efetuadas por parte dos centros ácidos de Brønsted. Contudo, os centros ácidos de Lewis, não possuem atividade catalítica por si só, neste tipo de reações. ⁴⁸

Na maioria dos casos, as reações catalisadas por metais suportados em zeólitos, ocorrem entre espécies adsorvidas, considerando que, os centros ativos se encontram presentes na superfície do metal, ou seja, os átomos estão expostos às moléculas reagentes. ⁴⁸

1.5.3.3 Seletividade de forma nos zeólitos

A forma ou topologia da estrutura porosa dos zeólitos acarreta um grande impacto na concepção de novos processos catalíticos na petroquímica e refinaria, permitindo otimizar a distribuição de produtos, impondo a seletividade pretendida. ^{58,59}

O termo seletividade de forma categoriza-se através de quatro grandes tipos:

- Seletividade de Forma para os Reagentes (SFR)
- Seletividade de Forma para os Produtos (SFP)
- Seletividade de Forma para o Estado de Transição (SFET)
- Efeito de Confinamento das Moléculas nos Microporos

A seletividade de forma dos zeólitos pode resultar da impossibilidade ou dificuldade de determinadas moléculas de uma mistura de reagentes entrarem nos microporos (SFR), ou de certas moléculas de produtos saírem dos microporos (SFP). Assim, verifica-se a ocorrência de seletividade de forma para os reagentes ou para os produtos, quando a dimensão das moléculas é superior à da abertura dos poros ou, quando a velocidade de difusão destas é inferior ($<10^{-2}$) à das outras moléculas. ⁴⁸

Na hidredesoxigenação de compostos fenólicos para alcanos com catalisadores zeolíticos, aplica-se o conceito de seletividade de forma para o produto. Os monocicloalcanos são os produtos maioritários com a utilização de um catalisador de poros intermédios, como é o caso do H-ZSM-5. Por outro lado, os bicicloalcanos podem ser seletivamente produzidos com zeólitos de poros largos, como o HY. ^{60,61}

1.5.4 Estruturas zeolíticas estudadas

1.5.4.1 Estrutura FAU

A Faujasite, FAU, corresponde a um mineral encontrado na natureza, que engloba dois tipos de zeólitos, denominados por X e Y, de acordo com a razão Si/Al. Enquanto o primeiro contém um valor compreendido entre 1 e 1.5, o segundo apresenta uma razão superior a 1.5. ⁶²

No ano de 1964, surgiu a primeira síntese do zeólito Y, devido à necessidade de ultrapassar as limitações de estabilidade do análogo X, aquando de ataques sofridos por parte de ácidos, água ou vapor. ⁶²

Em termos estruturais, o zeólito Y possui um sistema de canais tridimensional formado por sodalites (cavidades β), ligadas entre si através de primas hexagonais, que originam uma supercavidade (cavidade α), definidas por um diâmetro interno de 13 Å. ^{46,63,64}

A estrutura representativa do zeólito Y, onde é possível visualizar as cavidades mencionadas, encontra-se presente na figura 1.10. ⁶³

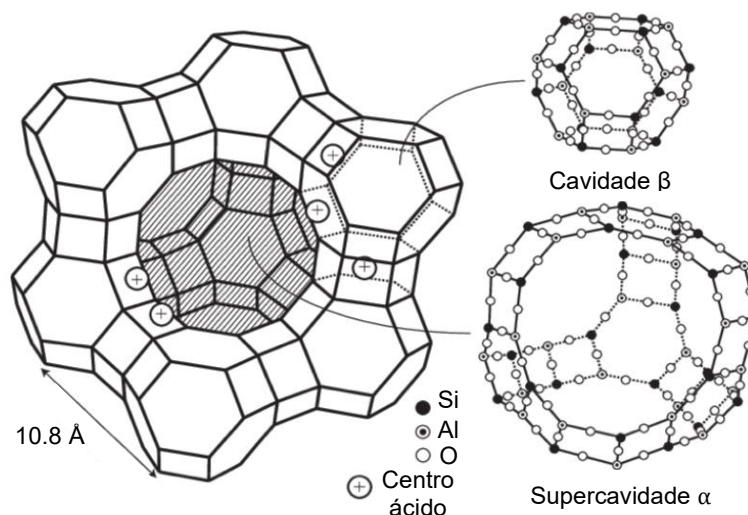


Figura 1.10 - Estrutura representativa do zeólito Y. Adaptado de ^[63]

Ao longo dos anos, o zeólito Y, tem vindo a ser largamente utilizado em processos de refinação, maioritariamente, no *cracking* catalítico, no denominado FCC, *Fluid Catalytic Cracking*, devido às suas propriedades intrínsecas: ^{46,48,65}

- Elevada área superficial, que lhe confere capacidade catalítica e de adsorção
- Elevada estabilidade térmica, tornando-o adequado para a utilização em processos químicos a altas temperaturas
- Elevada acidez, sendo por isso, eficiente como catalisador em reações químicas em meio ácido
- Baixa seletividade comparativamente a outros catalisadores devido à dimensão larga dos poros, permitindo que seja utilizado numa ampla gama de reações

1.5.4.2 Estrutura MWW

O zeólito comercial MCM-22 (*Mobil Composition of Matter*), com estrutura do tipo MWW, começou a ser produzido em 1992, apesar de patenteado em 1990. ⁶⁶

A estrutura é considerada bastante peculiar, sendo constituída por três sistemas de poros independentes, dois deles internos e o último localizado na superfície externa. O primeiro corresponde a grandes cavidades cilíndricas (7.1 Å de diâmetro e 18.2 Å de altura), interligadas através de anéis de 10 átomos T (4.0 × 5.5 Å), o segundo consiste em canais sinusoidais também de 10 átomos T (4.1 × 5.1 Å) e, o terceiro é coberto por canais de 12 átomos T (7.1 Å de diâmetro e 7.0 Å de profundidade), correspondentes a supercavidades. ^{64,67,68}

Na figura 1.11 é possível observar a representação da estrutura MWW, com os sistemas porosos mencionados anteriormente. ⁶⁹

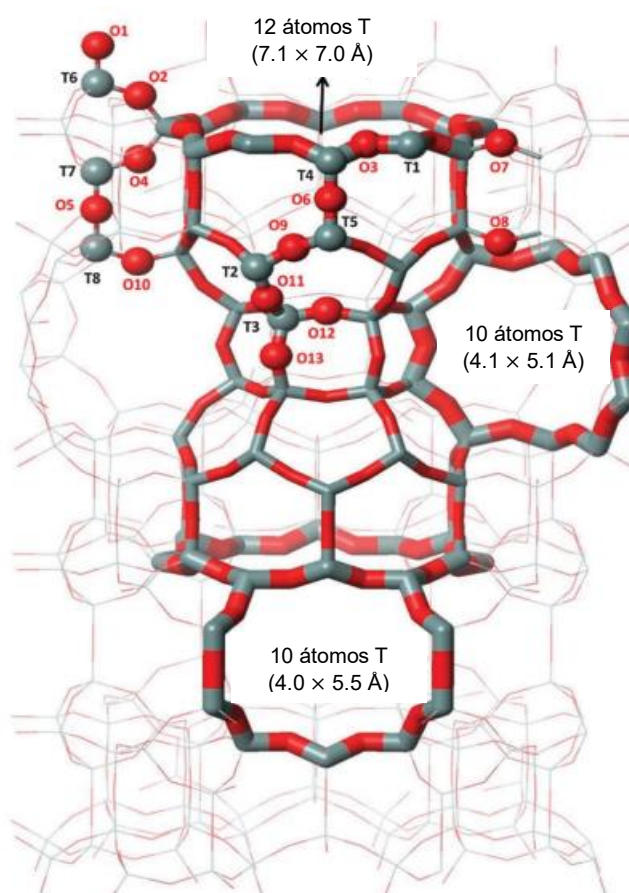


Figura 1.11 - Estrutura representativa do zeólito MCM-22. Adaptado de ^[69]

1.6 Zeólitos Hierárquicos

1.6.1 Limitações inerentes à microporosidade dos zeólitos

De acordo com a definição da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os materiais porosos classificam-se em três categorias dependendo do tamanho dos poros: microporos (inferior a 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm) e macroporos (superior a 50 nm).⁴⁹

A aplicação dos zeólitos como catalisadores restringe-se a moléculas com uma dimensão inferior à dos microporos, ou seja, inferior a 2 nm, sendo que, a maioria dos centros ativos se encontra no interior da estrutura porosa. Por esta razão, certas reações catalíticas envolvendo moléculas de maior dimensão, ficam limitadas unicamente à superfície externa dos cristais.⁴⁹

Como tal, têm sido desenvolvidas diversas estratégias com a finalidade de facilitar a acessibilidade e transporte molecular para os centros ativos.^{49,55,70}

Uma das abordagens consiste na síntese de nanocristais de zeólitos, de forma a obter microporos de comprimentos inferiores, devido ao menor tamanho de partícula e, permite que o percurso difusional seja menor. Para além disso, esta técnica apresenta como vantagens o acréscimo da área superficial do nanocristal, comparativamente ao zeólito de partida e, o aumento do número de centros ativos.⁵⁵

A outra alternativa conhecida e recorrente baseia-se na criação de porosidade hierárquica, com a obtenção dos materiais denominados por zeólitos hierárquicos, através do aumento da difusão no interior dos poros, oriundo da síntese ou modificação dos zeólitos com pelo menos dois tipos de tamanho de poros.⁷⁰

1.6.2 Modificação da porosidade

A designação zeólito hierárquico engloba qualquer zeólito que possua pelo menos um tipo de sistema de poros secundários, mais precisamente, que contenha mais de um nível de porosidade.^{55,71,72}

Desde o começo do século XXI que surgiram progressos significativos no ramo da síntese, caracterização e aplicação dos zeólitos hierárquicos.

Geralmente, as técnicas de síntese, classificam-se em duas categorias: a modificação *top-down* ou pós síntese, que pode ou não envolver a utilização de *templates* e, a *bottom-up* ou de síntese, onde se recorre maioritariamente a *templates*.^{70,73}

A figura 1.12 apresenta, resumidamente, os diversos métodos de preparação dos zeólitos hierárquicos, durante a após a síntese.^{70,71,73}



Figura 1.12 - Métodos de síntese e pós síntese para obtenção de zeólitos hierárquicos. Adaptado de [70, 72, 73]

Algumas das metodologias, tanto de síntese, como pós síntese, para a formação de zeólitos hierárquicos, serão explicadas de seguida.

1.6.2.1 Métodos de síntese - *Templates* rígidos

A estratégia de síntese denominada por *templates* rígidos ou *hard templating*, consiste na adição de um *template* sólido à reação de síntese, sendo que a cristalização do zeólito ocorre ao redor do mesmo, como se verifica no esquema da figura 1.13.⁷⁰⁻⁷²

Os materiais sólidos utilizados como *templates* são removidos posteriormente à síntese através de combustão a elevadas temperaturas, deixando expostos os mesoporos criados. Os carvões ativados, nanotubos, aerogéis e nanopartículas de CaCO₃ são alguns dos exemplos dos *templates* rígidos mais recorrentes.⁷⁰⁻⁷²

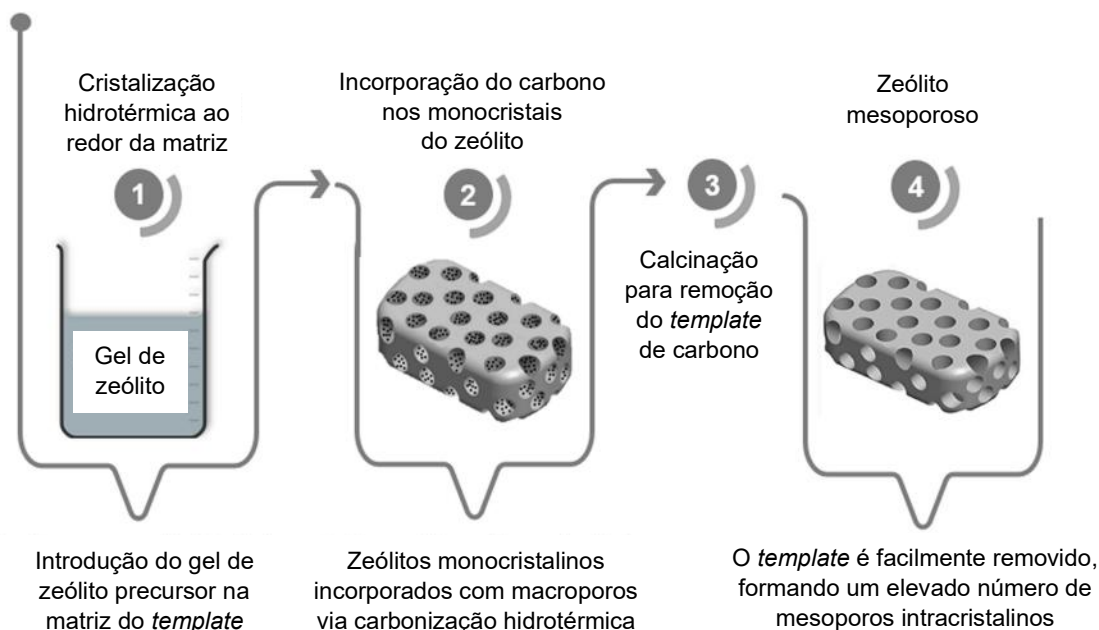


Figura 1.13 - Esquema do método de síntese por templates rígidos para a formação de zeólitos hierárquicos. Adaptado de [70-72]

1.6.2.2 Métodos de síntese - Templates macios

A abordagem por *templates* macios ou *soft templating* é idêntica à anterior, com a particularidade de utilização de macromoléculas, como é o caso dos surfactantes. Aquando da adição destas moléculas ao gel de síntese do zeólito, ocorre a organização das mesmas, de modo a formar micelas. ^{55,70,71}

O esquema representativo desta estratégia encontra-se presente na figura 1.14. ⁷⁰

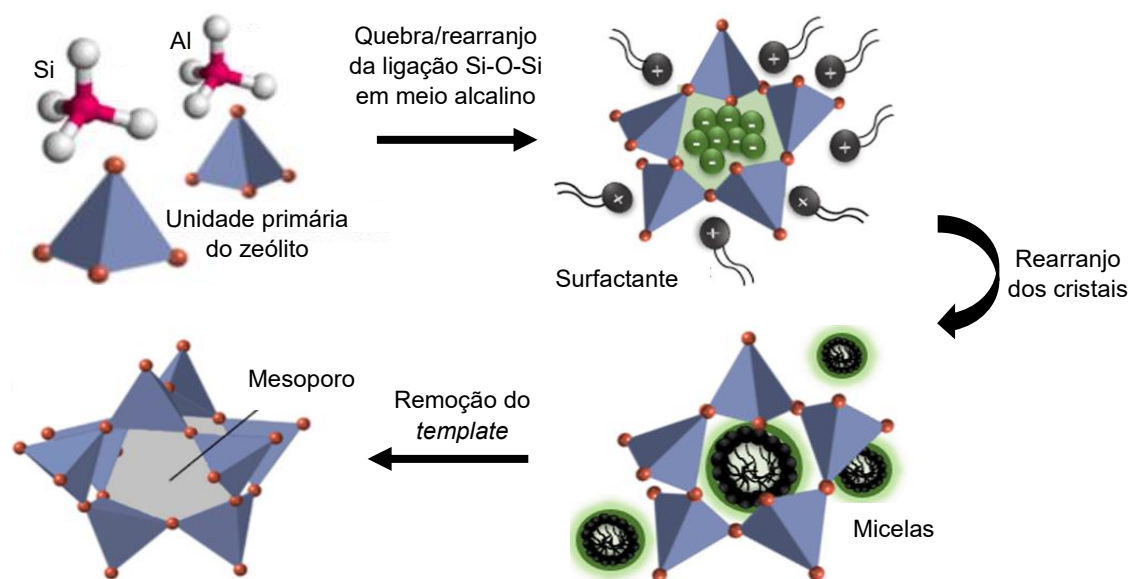


Figura 1.14 - Esquema do método de síntese por templates macios para a formação de zeólitos hierárquicos. Adaptado de [70]

A metodologia por *templates* macios é mais amplamente utilizada, comparativamente ao método por *templates* rígidos, sendo que, apresenta diversas vantagens relacionadas com a boa compatibilidade com os precursores zeolíticos e, para além disso, permite o ajuste do tamanho dos poros, através da variação da quantidade de *template*, bem como, da sua dimensão. A rota do surfactante é extremamente valiosa e benéfica, visto que possibilita a manutenção da razão Si/Al, bem como, elevados rendimentos e o controlo preciso do tamanho e volume dos poros. ⁷⁴⁻⁷⁷

Esta técnica permite obter uma variabilidade significativa das estruturas mesoporosas. No entanto, requer um conhecimento acrescido relativamente aos processos de auto organização dos surfactantes, formação de micelas, concentração micelar crítica, atração eletrostática, entre outros. ⁷⁴⁻⁷⁷

1.6.2.3 Métodos pós síntese - Desaluminação

Até ao final do século XX, a mesoporosidade nos zeólitos era, fundamentalmente, produzida através de um número limitado de estratégias, que envolviam, maioritariamente, a desaluminação a partir de calcinação pós síntese, tratamento hidrotérmico (*steaming*), lixiviação ácida ou tratamentos químicos. ^{70,78}

A desaluminação consiste na remoção seletiva de átomos de alumínio da estrutura do zeólito, sendo que, originalmente, o processo desenvolveu-se com a finalidade de controlar a concentração e força dos centros ácidos, aumentando a razão Si/Al dos zeólitos com teor de silício reduzido. No entanto, visualizou-se que, no decorrer da desaluminação hidrotérmica, se formam mesoporos, simultaneamente com as alterações da acidez. ^{55,70}

No caso do tratamento ácido, geralmente com soluções de HCl ou HNO₃, não ocorre o bloqueio da porosidade por parte de nenhuma espécie externa à rede cristalina. Por esta razão, são formados mesoporos, desde que as lacunas criadas através da remoção dos átomos de alumínio não sejam reconstruídas. Com o objetivo da obtenção de uma desaluminação eficiente, surge a problemática de perdas de cristalinidade e, conseqüentemente, de centros ativos. No entanto, em condições suaves e controladas, torna-se possível preparar materiais com propriedades catalíticas adequadas. ⁵⁵

Os efeitos da desaluminação por tratamento hidrotérmico e ácido encontram-se representados na figura 1.15. ⁷⁸

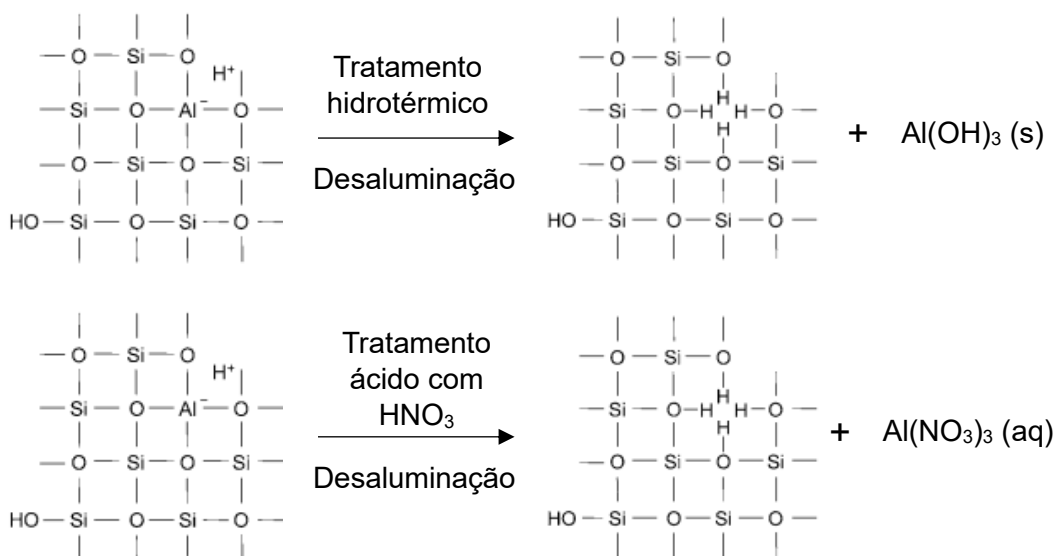


Figura 1.15 - Esquema do método pós síntese por desaluminação para a formação de zeólitos hierárquicos. Adaptado de [78]

A desaluminação é considerada uma das técnicas pioneiras para a formação de mesoporosidade. Contudo, apresenta algumas desvantagens, como é o caso da redução da acidez, ampla distribuição do tamanho dos poros e o aparecimento de poros não incorporados à superfície externa, cuja contribuição é insignificante para melhorar a transferência de massa. Assim, os trabalhos baseados nesta metodologia têm vindo a diminuir progressivamente, surgindo novas alternativas, como o acoplamento entre a desaluminação e a dessilicação.⁷⁹

1.6.2.4 Métodos pós síntese - Dessilicação

A dessilicação corresponde ao método pós-síntese que permite a formação de porosidade adicional, através da remoção de átomos de silício da estrutura zeolítica, provocando a hidrólise seletiva das ligações Si-O-Si, em meio alcalino, sem impactar significativamente as propriedades ácidas e a cristalinidade. Esta técnica pode ser efetuada a partir do ajuste das condições do processo, tais como, a temperatura, o tempo e o tipo e concentração da solução alcalina.^{71,78}

Os átomos de alumínio removidos da estrutura retornam a ocupar as posições tetraédricas nas paredes dos mesoporos, formando grupos hidroxilo ácidos. Por outro lado, a remoção de silício forma porosidades hierárquica, resultante da quebra parcial da estrutura.⁸⁰

A representação esquemática dos efeitos do tratamento por dessilicação encontram-se presentes na figura 1.16. ⁷⁸

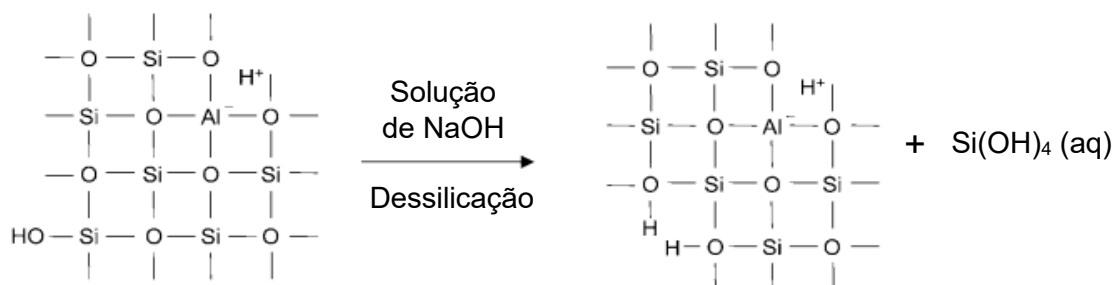


Figura 1.16 - Esquema do método pós síntese por dessilicação para a formação de zeólitos hierárquicos. Adaptado de ^[78]

A dessilicação restringe-se à composição do zeólito, sendo apenas utilizada para razões de Si/Al de 25 a 50, ou seja, elevado teor de silício. ⁷¹ Assim, a relação Si/Al, limita, tanto a desaluminação, como a dessilicação. O pré-tratamento ácido é necessário para zeólitos com baixo teor de silício, sendo que, a ausência do mesmo irá dificultar a formação dos mesoporos, uma vez que, as ligações Si-O-Al, não são tão fortes como as Si-O-Si e não podem sofrer rearranjos. ^{81,82}

Resumidamente, quando a razão Si/Al é superior a 15, apenas é necessária a dessilicação e, quando é inferior a 15, é importante realizar uma desaluminação, previamente ao tratamento de dessilicação, para garantir uma maior eficácia, tal como se verifica na figura 1.17. ⁷⁰

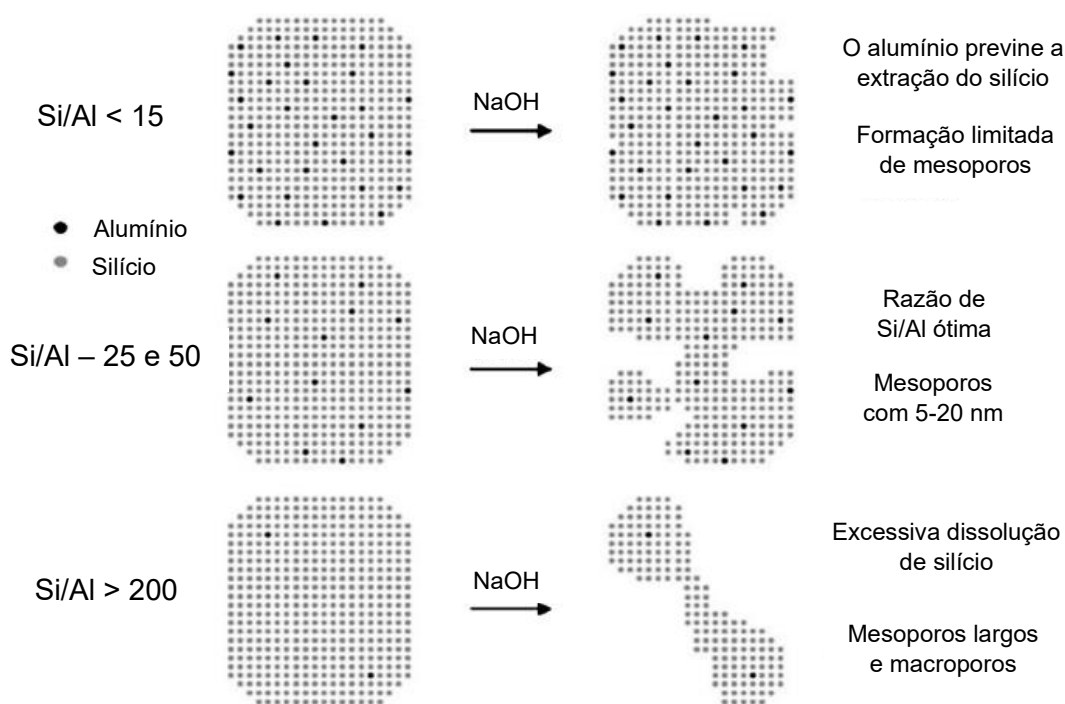


Figura 1.17 - Influência da razão Si/Al no tratamento de dessilicação. Adaptado de ^[70]

Enquanto a desaluminação, geralmente, é responsável pelo enfraquecimento da acidez de Brønsted, a dessilicação, atua na formação dos mesoporos. Ou seja, a combinação das duas estratégias é excelente para a síntese de zeólitos hierárquicos com cristalinidade e acidez mais equilibrada. ⁷¹

1.6.2.5 Métodos pós síntese - *template* de surfactante

Não obstante ao elevado número de publicações inerentes à preparação eficaz de zeólitos hierárquicos, bem como, do sucesso das aplicações catalíticas, também se encontra relatado que uma das desvantagens dos métodos convencionais, como por exemplo a dessilicação, baseia-se no fraco controlo da mesoporosidade, ou seja, a forma, tamanho, conetividade e a localização dos mesoporos, especialmente, na presença de bases fortes, como o NaOH. ⁶⁷

Nas últimas décadas, o estudo no âmbito da criação de zeólitos hierárquicos através de tratamentos pós síntese com a utilização de *templates* de surfactantes, tem vindo a progredir significativamente. No conjunto das diferentes estratégias desenvolvidas para ultrapassar as limitações difusionais, esta abordagem permite a introdução de mesoporosidade de forma bem controlada, envolvendo o tratamento hidrotérmico do zeólito com uma solução de surfactante catiónico, ligeiramente básico, tipicamente, o brometo de hexadeciltrimetilamónio, CTAB, a pH de 9 a 11, com temperaturas intermédias de 60 a 150 °C, sob pressão autogerada. ^{83,84}

O esquema proposto para o tratamento pós-síntese do zeólito HY, com *template* de surfactante, ao longo do tempo, encontra-se presente na figura 1.18. ⁸⁴

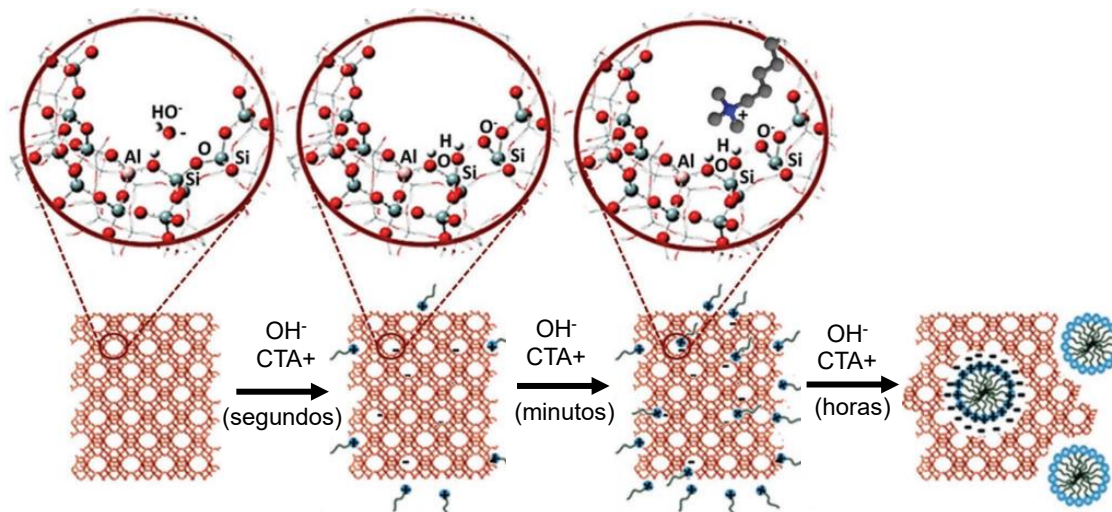


Figura 1.18 - Representação esquemática das diferentes etapas do tratamento pós síntese com *template* de surfactante para o zeólito HY. Adaptado de ¹⁸⁴

A observação da representação esquemática presente na figura 1.18, permite visualizar que, inicialmente, os grupos hidroxilo reagem com a rede do zeólito, em meio básico, para formar centros carregados negativamente ($\text{Si-O-Si} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}^- + \text{Si-OH}$), de seguida, as moléculas de surfactante catiónico são atraídas para o interior do zeólito através de interação eletrostática e, por fim, organizam-se em micelas no interior dos cristais, formando a mesoporosidade durante a calcinação com ar e azoto, expondo os mesoporos.⁸⁴

A reorganização estrutural apenas é possível se o surfactante catiónico se encontrar presente quando a base quebra as ligações Si-O-Si, de modo a formar espécies com cargas negativas SiO^- . O processo possibilita a totalidade das interações entre o surfactante e o zeólito, bem como, a prevenção da dissolução dos cristais. Contudo, para a ocorrência das interações é fundamental garantir que o pH da reação permaneça entre 9 e 11, não só para evitar a dessilicação, mas também para minimizar as interações hidrofóbicas do surfactante com a solução, permitindo o rearranjo dos mesoporos em torno das micelas, de forma organizada e regular, sem comprometer as características do material zeolítico, como a razão Si/Al e a integridade física dos cristais.

70,84

Através deste tratamento, desenvolve-se mesoporosidade intracristalina, cujo tamanho e volume podem ser ajustados, de forma independente, utilizando surfactantes de diferentes dimensões e, com a variação da basicidade da solução, respetivamente. Para além disso, o método envolve a quebra e reconstrução, em pequena escala, das ligações necessárias para a acomodação da mesoporosidade intracristalina recém formada, no processo denominado como o rearranjo do cristal.^{83,85}

De facto, a formação de mesoporosidade ajustável no material ocorre com a particularidade da preservação das propriedades principais dos zeólitos, como a cristalinidade, acidez e estabilidade hidrotérmica. Como tal, o método pós síntese com recurso a *template* de surfactante, surgiu como uma abordagem robusta para a obtenção de zeólitos hierárquicos com desempenho catalítico superior para a transformação de moléculas volumosas.^{70,85}

Este efeito foi descrito, pela primeira vez, por Ivanova et al.⁸⁶ e, posteriormente, por Wang et al.⁸⁷, que descreveram o tratamento do zeólito Mordenite, utilizando soluções de CTAB e NaOH e, observaram que, para concentrações de base elevadas, a microporosidade foi completamente removida e substituída por um material mesoporoso do tipo MCM-41.

Por outro lado, aquando da seleção de concentrações de base reduzidas, o zeólito recristaliza, exibindo micro e mesoporos, ou seja, surge o denominado zeólito MOR hierárquico.

Anos mais tarde, inspirados por estes trabalhos García-Martínez et al., aprofundaram esta metodologia, aplicando-a à estrutura FAU, permitindo a interpretação clara dos fenómenos de rearranjo cristalino local, sendo que, o material resultante apresentou, não só elevada mesoporosidade, como uma distribuição de tamanho de mesoporos uniforme, preservando a dimensão e morfologia dos cristais intactas.⁸⁸

Uma contribuição relevante neste tema foi dada por García-Martínez et al., que propuseram que os zeólitos hierárquicos podem ser preparados através de tratamento pós síntese envolvendo uma base e um surfactante, com a utilização de parâmetros otimizados de concentração, temperatura, tempo e pH, de forma a garantir que a dissolução da sílica ocorra apenas localmente e que as micelas se formem numa mesoestrutura ordenada, devido ao mecanismo de rearranjo local.⁸⁸⁻⁹⁰

O sucesso desta estratégia inovadora vai para além da vertente de investigação académica, tendo dado origem a um catalisador com aplicação industrial na reação de *hydrocracking*, o zeólito Y mesoestruturado.⁸⁸

Recentemente, Mendoza-Castro et al., analisaram criticamente a metodologia, a nível da otimização dos parâmetros experimentais e da extensão da mesma a um elevado número de estruturas de zeólitos, com foco na sua utilização para fins industriais.⁸⁴

O grupo de investigação onde se desenvolveu o presente trabalho, tem vindo a dedicar-se à modificação de zeólitos, utilizando *templates* de surfactantes em meio básico. Neste âmbito, estudaram o efeito da dimensão da molécula de surfactante, recorrendo ao CTAB e DTAB (brometo de dodeciltrimetilamónio), com dimensão distinta da cadeia apolar, bem como, do tempo de tratamento.⁹¹

No presente ano, o grupo de investigação, analisou o efeito da quantidade de surfactante em duas estruturas zeolíticas, FAU e MFI, tendo-se demonstrado que o impacto desta metodologia nas propriedades texturais dos materiais depende significativamente do tipo de estrutura e dimensão de poros do zeólito de partida, não podendo ser generalizada.⁹²

Assim, no seguimento destes estudos, a mesma metodologia será utilizada na modificação da estrutura MWW, o zeólito MCM-22.

1.7 Catálise bifuncional

A transformação catalítica de hidrodesoxigenação, geralmente, requer múltiplas reações distintas, que ocorrem tanto em série como em paralelo, exigindo diferentes funções catalíticas. Os catalisadores bifuncionais têm sido utilizados para HDO, com os centros metálicos responsáveis pela ativação das moléculas de hidrogénio e, o centro ácido de Brönsted pela desidratação. De forma a alcançar a alta seletividade relativamente ao produto alvo, o acoplamento eficiente das reações, através de um equilíbrio entre as funções metálica e ácida, é fundamental. ⁵⁸

Para reações que requerem atividade de acidez e hidrogenação, os zeólitos, devido à elevada área superficial, porosidade, estabilidade química e hidrotérmica e acidez de Brönsted, são particularmente úteis para a construção de materiais bifuncionais, através da inclusão de centros metálicos redox-ativos. ⁵⁸

Os conceitos chave e os principais desafios da catálise bifuncional encontram-se identificados na figura 1.19. ^{58,93}

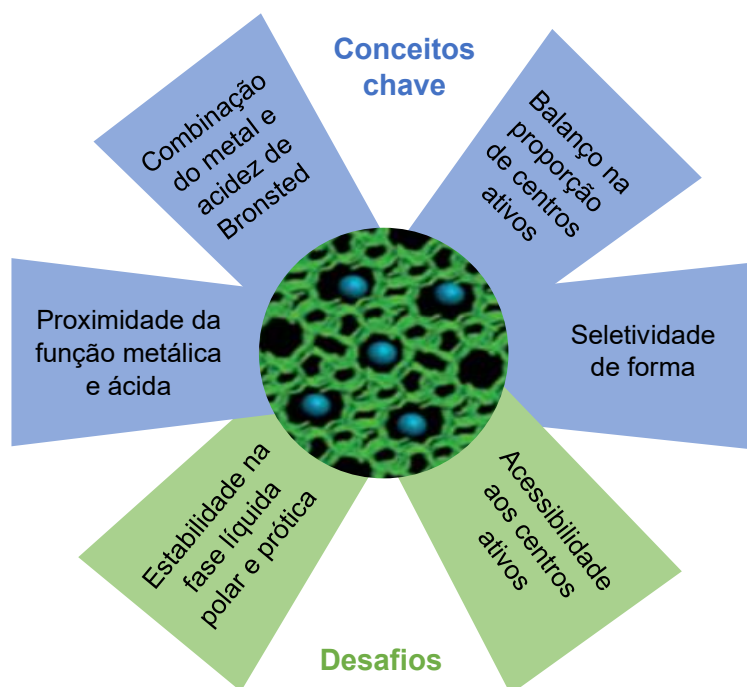


Figura 1.19 - Conceitos chave e desafios da catálise bifuncional metal/zeólito. Adaptado de ^[58, 93]

Assim, “*closer the better*”, em termos de posicionamento dos centros ácido e metálico, é normalmente, considerado vantajoso para a atividade e seletividade de catalisadores bifuncionais. ^{58,93}

Geralmente, existem duas formas de proximidade entre o centro metálico e ácido nos sistemas metal/zeólito.

A figura 1.20, representa esquematicamente as duas alternativas, sendo a primeira entre os aglomerados metálicos e os centros ácidos de Brønsted, que se encontram confinados nos microporos e, a segunda correspondente à interação das partículas metálicas e centros ácidos na superfície do poro. ⁵⁸

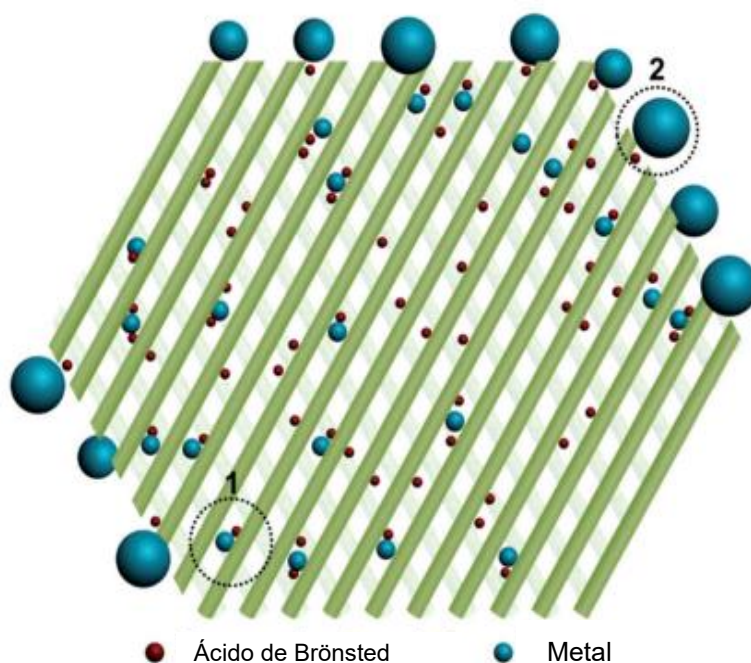


Figura 1.20 - Representação esquemática da proximidade entre o metal e os centros ácidos nos catalisadores bifuncionais metal/zeólito. ^[58]

A proximidade entre os centros metálicos e ácidos no interior dos microporos dos zeólitos, pode proporcionar benefícios adicionais e, por vezes, efeitos sinérgicos na catálise. Por exemplo, a forte interação entre os centros metálicos e ácidos nos microporos, podem prevenir eficientemente os fenômenos de sinterização e lixiviação. Para além disso, os centros metálicos possuem a capacidade de hidrogenar rapidamente intermediários insaturados, evitando uma maior transformação em depósitos carbonáceos nos centros ácidos, ou seja, coque. Por outro lado, uma estrutura porosa adequada pode estabilizar intermediários reativos através de efeitos de confinamento e, os centros metálicos nas proximidades desses poros podem hidrogenar seletivamente, atingindo os produtos alvo. ⁵⁸

1.7.1 Preparação de catalisadores bifuncionais

A imobilização de partículas metálicas em zeólitos ou outros materiais porosos, pode ser conseguida através de duas estratégias distintas, denominadas por métodos pós síntese ou confinamento durante a síntese. No primeiro caso, os metais são introduzidos posteriormente à síntese completa da estrutura zeolítica, enquanto no segundo, ocorre a co-cristalização do zeólito e dos precursores, seguida da redução *in situ* para obter as partículas na forma metálica.⁹⁴

A imobilização pós síntese corresponde à abordagem de maior recorrência, tratando-se do contato entre o suporte com uma solução que contém o precursor metálico solúvel e que pode ser realizada com excesso de solução, método designado por troca iônica, ou, com a quantidade mínima necessária para preencher a porosidade do material.⁹⁵

No entanto, estas técnicas representam um desafio para a indústria, considerando que, envolvem múltiplas etapas de mistura de soluções aquosas, seguidas de secagem e tratamento térmico. Para além disso, os solventes utilizados contribuem para a formação de gases tóxicos durante a calcinação e para a produção de resíduos líquidos.^{96,97}

Assim, nos últimos anos, tem vindo a ser objetivo de estudo, o desenvolvimento de metodologias alternativas para mitigar as desvantagens da impregnação convencional.⁹⁸

Uma das abordagens descobertas baseia-se na mecanoquímica, nomeadamente a utilização de moagem reativa para misturar o suporte e o precursor.⁹⁹

1.7.1.1 Impregnação húmida e com volume mínimo de solução

A impregnação húmida, recorrentemente denominada por permuta iónica, corresponde ao método de preparação de catalisadores bifuncionais utilizado com maior frequência, devido, essencialmente, à sua simplicidade e possibilidade de empregar zeólitos comerciais.⁹⁵

Na sua essência, o método baseia-se na utilização de uma quantidade de solução precursora superior ao volume dos poros do suporte, para a produção de uma suspensão homogénea, contendo as duas fases. Neste caso, o suporte é filtrado, removendo o líquido com qualquer precursor que não tenha sido retido pelo mesmo, o que implica a necessidade de reciclar o excesso de líquido para minimizar o desperdício de precursor.⁹⁶

Por outro lado, aquando da utilização da quantidade de solução apenas para garantir o preenchimento do volume poroso, a técnica designa-se por impregnação com humidade incipiente, com volume mínimo de solução ou por solvente mínimo.⁹⁶

A maior desvantagem desta abordagem consiste na tendência para a formação de partículas maiores e com distribuição abrangente de dimensão, o que resulta na diminuição das interações dos centros ácidos do zeólito.⁹⁵

1.7.1.2 Mecanoquímica

Nas últimas décadas, a mecanoquímica tem registado um acréscimo de popularidade, essencialmente, como uma possível solução para diversos inconvenientes nas sínteses e processos convencionais em vários ramos da química.⁹⁹

Comumente, as reações e transformações químicas realizam-se em solução, produzindo não só o produto desejado, mas também quantidades consideráveis de solvente residual.⁹⁹

Uma solução promissora para esta problemática baseia-se no recurso a métodos de síntese mecanoquímica que requerem apenas quantidades mínimas de solvente e, por vezes, até podem ser conduzidas sem qualquer líquido. Para além disso, as forças mecânicas aplicadas podem abrir novas vias reacionais, inacessíveis com métodos de síntese convencionais.⁹⁹⁻¹⁰¹

A mecanoquímica é considerada uma técnica versátil para induzir diversos tipos de transformações nos zeólitos e materiais relacionados, sendo o seu maior desafio, a determinação da energia cinética e térmica aplicada, podendo este processo ocorrer em variadas operações industriais, intensionalmente ou não.⁹⁹⁻¹⁰¹

A energia aplicada considera-se de extrema relevância para a modificação estrutural do precursor ou suporte e, deve ser analisada em relação às propriedades do tipo de estrutura em estudo.^{102,103}

Os processos induzidos mecanoquimicamente, envolvendo materiais zeolíticos, podem ser classificados de acordo com as transformações estruturais e a necessidade energética, tal como indicado na tabela 1.4.^{99,102}

Tabela 1.4 - Transformações estruturais e respetiva necessidade energética na mecanoquímica. Adaptado de ^[98, 101]

Transformação	Energia	Explicação
Amorfização, síntese e recristalização	Elevada	Envolve a formação extensa e/ou quebra das ligações da estrutura Si-O-T (para T = Si, Al ou outro heteroátomo)
Diminuição do tamanho, aglomeração e ativação	Intermédia	Envolve a redução do tamanho das partículas ou a exposição de centros ativos adicionais (ativação local das ligações estruturais Si-O-T)
Permuta iónica, deposição de metais ou orgânicos e passivação de superfície	Baixa	A passivação de superfície ocorre quando uma superfície semicondutora, como o Sílico, se torna inerte e não altera as propriedades ao interagir com o ar ou outros materiais. Envolve a utilização química sinérgica entre as espécies altamente reativas
Mecanocatálise	Baixa a intermédia	Envolve uma reação catalítica em sincronia com uma ativação mecânica

Com o aumento da velocidade de rotação da moagem, é possível alcançar modificações estruturais mais extensas, tais como, a redução do tamanho de partícula ou a formação de centros ativos adicionais, o que proporcionará um eventual acréscimo da área superficial externa, podendo diminuir as limitações difusionais e, conseqüentemente, melhorar as propriedades catalíticas dos zeólitos. O aumento da energia aplicada e do tempo de moagem, provocam a amorfização da estrutura zeolítica, resultando na quebra das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, no entanto, este processo não se encontra necessariamente associado com a redução do tamanho dos cristais ^{102,103}

Os poucos estudos existentes na literatura relativos à moagem por moinho de bolas do zeólito HY, evidenciam a importância dos parâmetros de funcionamento do equipamento mecanizado, como a dimensão das esferas, velocidade e tempo de moagem e presença ou ausência de solvente. Por exemplo, para uma velocidade acrescida e menor dimensão das esferas, ocorre a fragmentação das partículas com dispersão da distribuição de tamanho e, um tempo de moagem longo resulta na aglomeração e aumento do tamanho das partículas. Para além disso, em condições similares, o recurso a solvente, preserva a cristalinidade dos materiais com maior eficácia comparativamente à não utilização do mesmo, no entanto, é benéfico evitá-lo, sendo, por essa razão, um compromisso a considerar aquando da preparação do catalisador bifuncional. ^{101,102}

A capacidade de manipulação dos zeólitos a diferentes níveis, desde a superfície até ao núcleo dos cristais, galvaniza novas possibilidades de aperfeiçoamento das propriedades catalíticas, através da exposição de centros ativos adicionais e acréscimo da área superficial externa. ¹⁰²

1.8 Caracterização de catalisadores

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogéneos é imprescindível na explicação e previsão de determinadas propriedades, como é o caso da atividade, seletividade e estabilidade.⁴⁸

As características que determinam as propriedades catalíticas dos zeólitos são variadíssimas:

- ✓ Tipo e grau de ordenação da estrutura
- ✓ Composição química global e, sobretudo da malha elementar
- ✓ Dimensão e forma das cristalites
- ✓ Propriedades de adsorção
- ✓ Natureza, localização, concentração e força dos centros ativos

No entanto, a determinação de todos estes elementos requer, não só bastante tempo, mas também um grande número de técnicas com elevado custo económico. Como tal, é necessário efetuar uma análise prévia das características consideradas mais relevantes para a reação em causa, tendo em atenção o eventual efeito das restantes propriedades, não caracterizadas.⁴⁶

A catálise é um fenómeno, essencialmente, de superfície, e, por isso, o conhecimento da área específica do catalisador é importante para a interpretação da sua atividade catalítica.⁴⁸

Para além disso, o mecanismo das reações catalíticas heterogéneas envolve etapas de natureza física, através do transporte dos reagentes desde a fase fluida até aos centros ativos e vice-versa, para o produtos, cujas velocidades dependem das dimensões dos poros. Assim, é fundamental, conhecer o tamanho médio dos poros, bem como, a sua distribuição de tamanhos. A topologia e dimensões dos poros são particularmente relevantes no caso dos zeólitos, que apresentam poros com dimensões análogas às das moléculas dos reagentes, sendo portante, capazes de selecionar pelo seu tamanho as moléculas envolvidas nas reações que catalisam.⁴⁸

O acesso das moléculas ao interior da estrutura porosa dos catalisadores zeolíticos é influenciado pela relação entre o diâmetro das mesmas e o dos poros e, conseqüentemente, a interpretação da atividade e seletividade dos zeólitos para uma determinada reação química, exige o conhecimento da estrutura porosa do catalisador.

No presente trabalho, as técnicas de caracterização consideradas classificam-se quanto à estrutura, textura e morfologia, como se encontra discriminado na tabela 1.5.

Tabela 1.5 - Tipos de caracterização e respetiva técnica utilizada

Tipo de caracterização	Técnica utilizada
Estrutural	Difração de Raios-X
Textural	Isotérmicas de Adsorção de N ₂ a -196 °C Tamanho de Partícula por Difração a Laser
Morfológica	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM)

1.8.1 Caracterização estrutural

1.8.1.1 Difração de Raios-X

A caracterização estrutural de sólidos é frequentemente efetuada a partir da técnica de Difração de Raios-X (DRX), que permite a identificação do tipo de estrutura da amostra, bem como, a existência de eventuais impurezas e o grau de cristalinidade do material, de forma comparativa. Por estas razões, considera-se uma metodologia primordial posteriormente à síntese de um determinado material. ^{48,104}

Os raios-X correspondem a uma forma de radiação eletromagnética com comprimentos de onda bastante mais curtos, comparativamente à luz visível e, conseqüentemente, mais energética. A gama de comprimentos de onda encontra-se compreendida entre 0.1 e 100 Å, na radiação Gama e UV. Nos sólidos cristalinos existem planos compostos por camadas de átomos, distribuídos de acordo com o próprio arranjo estrutural, e que, apresentam elevada densidade atômica e, conseqüentemente, eletrônica. ^{48,105}

A Difração de Raios-X através do método de pós, assim designada, devido ao elevado número de cristalites, considera-se uma técnica rápida e não destrutiva, extremamente benéfica na caracterização de materiais cristalinos, como é o caso dos zeólitos. ¹⁰⁵

A incidência dos raios-X monocromáticos produzidos a partir de um tubo de raios catódicos e da amostra cristalina específica, desempenha um papel fundamental na determinação da estrutura cristalina. Aquando do aquecimento, ocorre a produção de elétrons de tungsténio, o que forma os raios-X. Os espetros característicos são criados quando os elétrons possuem energia suficiente para desalojar os elétrons da camada interna. e, possuem vários constituintes, entre os quais o K_α e K_β. ¹⁰⁴

A amostra é constituída por cristalites com orientações estatisticamente aleatórias. No entanto, existe um determinado número de cristalites que se encontram orientadas em posição de Bragg, como se verifica através da figura 1.21 ⁴⁸. A incidência da radiação nas cristalites, é difratada pela amostra, convergindo, de seguida para um detetor do tipo tubo fotomultiplicador (*photomultiplier tube*, PMT). A lei de Bragg define-se a partir da relação presente na equação 1.1. ^{48,104}

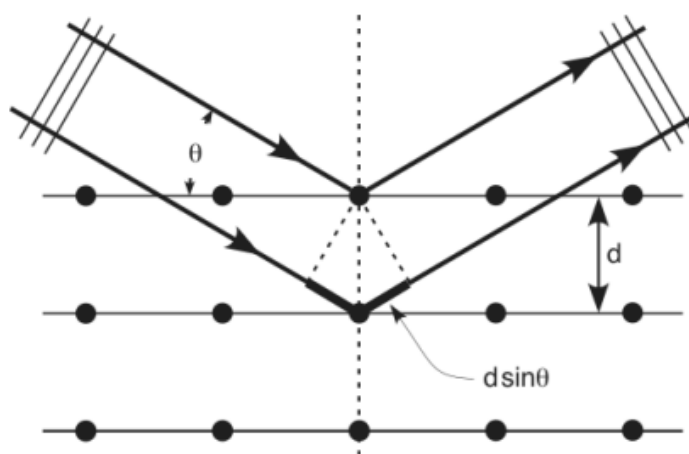


Figura 1.21 - Ilustração dos planos de Difração de raios-X. ^[48]

Note-se que, n corresponde ao número inteiro do comprimento de onda λ , θ refere-se ao ângulo de Bragg, d trata-se da distância entre os planos inter-reticulares e, h , k e l , são os índices de Miller da família de planos (hkl). ⁴⁸

Equação 1.1

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

A lei de Bragg relaciona o espaçamento da rede, o ângulo de difração e o comprimento de onda dos raios eletromagnéticos. Os raios difratados formados são contabilizados, processados e detetados, sendo que, todas as direções de difração viáveis das estruturas reticuladas obtêm-se através de uma gama de ângulos 2θ , devido à distribuição aleatória das partículas do pó. Cada mineral apresenta o seu espaçamento, d , particular, e, pode ser identificado através da conversão dos picos de difração. ¹⁰⁴

A análise da posição dos picos da difração, da sua intensidade e largura e a linha de base dos difratogramas, permite caracterizar a estrutura de uma amostra zeolítica, como se observa na figura 1.22. ¹⁰⁶

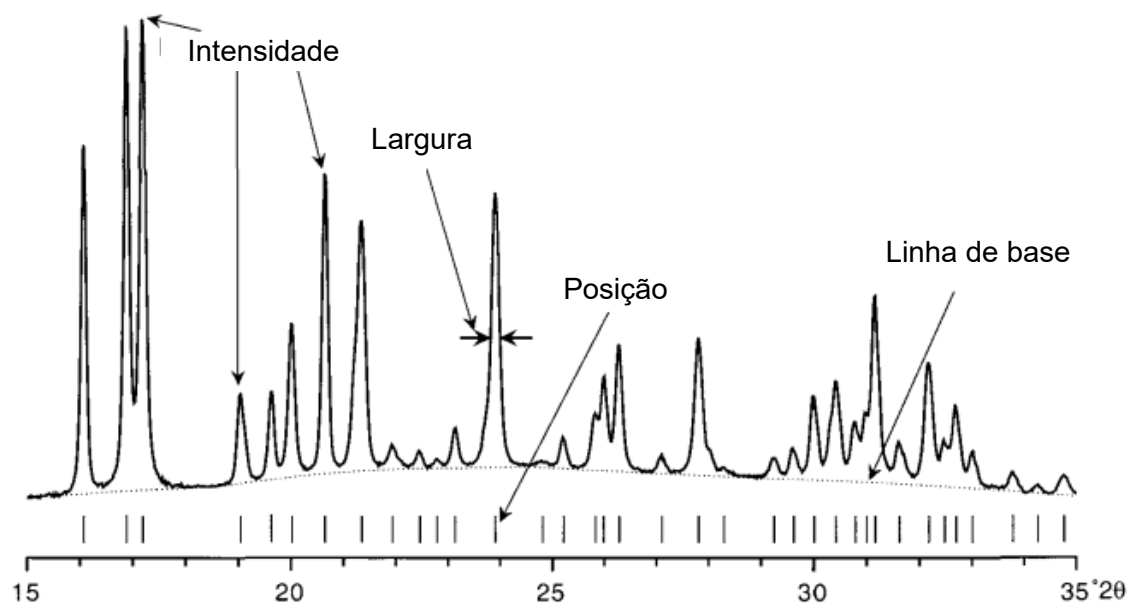


Figura 1.22 - Difratograma característico de um zeólito. Adaptado de [105]

A posição dos picos é determinada apenas pela geometria da célula unitária da rede cristalina. Cada pico representa, no mínimo, uma reflexão, em que o valor de 2θ se encontra relacionado com o espaço compreendido entre os planos de uma mesma família. Estes valores de espaçamento estão, conseqüentemente, associados com a dimensão e forma da rede, ou seja, dependem dos parâmetros da célula. A intensidade dos picos deve-se, essencialmente, ao tipo e posição dos diversos átomos existentes na célula unitária. Note-se que, a intensidade de cada reflexão depende das posições da totalidade dos átomos da célula, sendo que, a alteração de apenas um, terá efeito sobre a intensidade de todas as reflexões. A largura dos picos refere-se à avaliação qualitativa da cristalinidade da estrutura e da dimensão das cristalites. Por fim, a linha de base traduz a existência ou não de material amorfo na amostra. ¹⁰⁶

1.8.2 Caracterização textural

O conhecimento dos parâmetros texturais, como é o caso da área específica, volume e distribuição de tamanho de poros, contribui para uma melhor compreensão do comportamento de um catalisador num determinado processo, sendo que, a extensão da superfície é determinante para uma distribuição eficiente dos centros cataliticamente ativos e, o tipo de porosidade pode afetar a acessibilidade e o processo de difusão de moléculas de reagentes e produtos, através da estrutura porosa. Na maioria dos casos, o progresso da reação é influenciado pelo tamanho e forma dos poros. ¹⁰⁷

A classificação dos poros, tal como é conhecida atualmente, foi proposta por Dubinin ¹⁰⁸ e, oficialmente aprovada pela IUPAC ¹⁰⁹ e, categoriza-se em, microporos, se a abertura não exceder os 2 nm, mesoporos se a mesma se encontrar entre 2 e 50 nm e, por fim, macroporos se a abertura for superior a 50 nm. Os microporos podem ainda dividir-se em ultramicroporos, se as dimensões forem inferiores a 0.7 nm, e, supermicroporos, se apresentarem abertura entre 0.7 e 2 nm. ¹¹⁰

1.8.2.1 Isotérmicas de Adsorção de N₂ a –196 °C

Os parâmetros mencionados anteriormente podem ser conseguidos a partir das isotérmicas de equilíbrio de adsorção física de um gás ou vapor. A adsorção é caracterizada pela retenção de gases ou vapores na superfície de um sólido ou líquido. Aquando do contacto de um gás ou vapor com um sólido ou líquido, parte do mesmo desloca-se e acumula-se junto à superfície do sólido, originando uma interface gás-sólido. ^{48,110}

Os fenómenos de adsorção podem ser físicos ou químicos. A adsorção física ocorre sempre que um gás, denominado por adsorvato, entra em contato com a superfície sólida, o adsorvente. O ponto de partida para a caracterização textural de um material por adsorção física de gases corresponde à determinação da isotérmica de adsorção, geralmente, apresentada na forma gráfica da quantidade adsorvida por unidade de massa de sólido (n^{ads} em mmol/g), em função da pressão relativa (p / p^0 , onde p^0 corresponde à pressão de saturação do adsorvato), a uma temperatura constante. ^{48,107}

A técnica de maior recorrência, devido, essencialmente, à sua facilidade de obtenção de elevado grau de pureza, é a Adsorção de Nitrogénio, N₂, a –196 °C. ¹⁰⁷

A técnica baseia-se na retenção de N₂, num sólido poroso, e, determinação das isotérmicas de adsorção/dessorção, que correspondem ao volume de gás adsorvido, em função da pressão relativa (p / p^0), a temperatura constante de –196 °C, correspondente à temperatura de ebulição do N₂. ¹¹¹

A determinação experimental de isotérmicas de adsorção pode ser efetuada a partir de métodos estáticos ou dinâmicos, sendo que, em qualquer um dos casos, é necessário degaseificar o sólido, por aquecimento sob vácuo, de forma a remover as impurezas adsorvidas. ⁴⁸

Segundo a IUPAC as isotérmicas podem ser classificadas em seis tipos. A classificação de I a V foi inicialmente proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller (B.D.D.T.). ¹¹²

Em 1958 foi proposto um sexto tipo de isotérmicas, pelo que, atualmente, a classificação da IUPAC contempla seis tipos, como se verifica através da figura 1.23.¹¹²

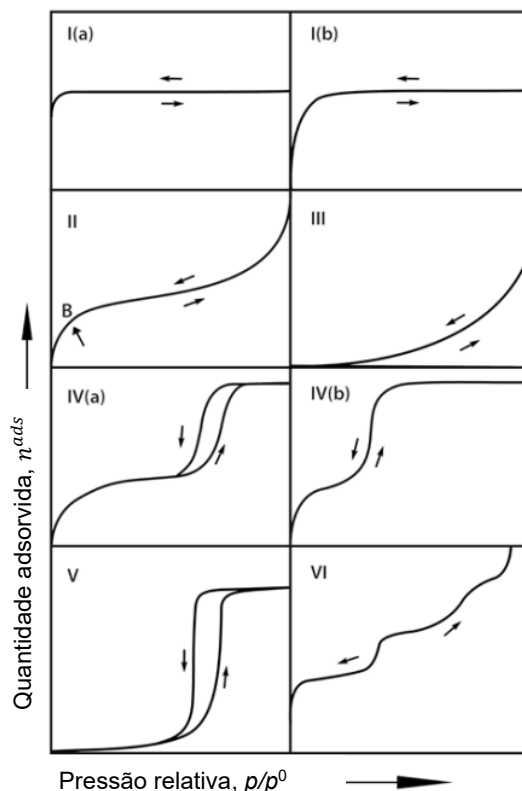


Figura 1.23 - Principais tipos de isotérmicas de adsorção gás-sólido segundo a classificação IUPAC. Ponto B: Indicativo do preenchimento da primeira camada e do início de formação da multicamada.^[111]

As isotérmicas do tipo I, ou de Langmuir, são obtidas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, como por exemplo, alguns carvões ativados e zeólitos. Geralmente, são côncavas, relativamente ao eixo da pressão relativa e a quantidade adsorvida aproxima-se de um valor limite, dependendo do volume microporoso. O preenchimento dos microporos encontra-se completo a pressões relativas baixas e, como consequência, a isotérmica atinge um patamar, que não permite a existência de qualquer adsorção. As isotérmicas do tipo I (a) referem-se a materiais com microporos estreitos, de largura inferior a 1 nm, enquanto, as dos tipo I (b) são encontradas em materiais com distribuição de tamanho de poros com uma gama de maior amplitude, incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos, com dimensão de aproximadamente 2.5 nm.^{48,107,112}

As isotérmicas do tipo II são características de sólidos não porosos ou macroporosos. A inexistência de um patamar é indicativa de adsorção em multicamada.^{48,107,112}

O ponto B assinalado, é normalmente considerado indicativo do preenchimento da primeira camada e do início de formação da multicamada. Uma curvatura mais gradual, ou seja, um ponto B menos distinto, indica uma quantidade significativa de sobreposição da monocamada e do início da multicamada. ^{48,107,112}

As isotérmicas do tipo III são inerentes a materiais não porosos, mas restritas a alguns sistemas, sendo, no entanto, pouco frequentes. A natureza convexa em relação ao eixo da pressão relativa, indica uma adsorção menos energética, comparativamente, ao que ocorre, por exemplo, nas isotérmicas do tipo II. Neste caso, as interações entre as moléculas de adsorvato são mais fortes do que as interações superfície-adsorvato, e assim, a configuração da isotérmica indica que, quanto maior o número de moléculas adsorvidas, maior a probabilidade de uma molécula se adsorver. ^{48,107,112}

As isotérmicas do tipo IV indicam a presença de mesoporos, sendo características de géis de óxidos, muitos adsorventes industriais e peneiros moleculares macroporosos. Para valores de pressões relativas baixas, a isotérmica não é muito diferente da do tipo II, ocorrendo posteriormente um patamar a pressões relativas elevadas. O aparecimento do ciclo de histerese deve-se à condensação capilar no interior dos mesoporos. No caso das isotérmicas do tipo IV (a) a condensação capilar é acompanhada por histerese, devido à excedência da largura dos poros. Para adsorventes mesoporosos de menor largura, observam-se isotérmicas do tipo IV (b). ^{48,107,112}

As isotérmicas do tipo V são semelhante às do tipo III, resultantes da fraca interação adsorvato-adsorvente, sendo pouco comuns e de difícil interpretação. ^{48,107,112}

Por fim, as isotérmicas do tipo VI, revelam um processo de adsorção gradual de camada em camada, características de sólidos não porosos, com superfícies altamente uniformes. A altura do patamar corresponde à capacidade da monocamada em cada uma das camadas adsorvidas. ^{48,107,112}

Na adsorção de gases em sólidos porosos, a curva correspondente à adsorção (tipo IV e V) pode não coincidir com a curva de desadsorção, obtida no sentido inverso. A este fenómeno dá-se o nome de histerese e, encontra-se associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas, na medida em que na fase de desadsorção, o adsorvato condensado necessita de uma pressão relativamente menor do que a correspondente na fase de adsorção, de forma a possibilitar a passagem novamente para o estado gasoso. ⁴⁸

Segundo a classificação da IUPAC podem identificar-se quatro tipos principais de histerese, como se observa na Figura 1.24, a que correspondem diferentes estruturas de poros. ⁴⁸

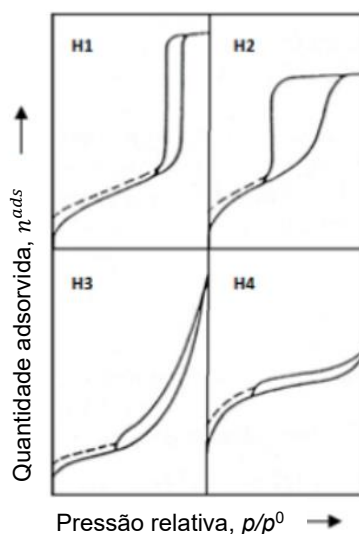


Figura 1.24 - Classificação dos ciclos de histerese segundo a IUPAC. ^[48]

- Histerese do tipo H1 – Caracterizada por dois ramos da isotérmica quase verticais e paralelos, durante uma extensa gama de valores da quantidade adsorvida. Normalmente encontra-se associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme, ordenadas regularmente. Daqui resulta uma distribuição estreita dos tamanhos de poros. Assim, é aceitável utilizar um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo da distribuição de tamanhos de poros.
- Histerese do tipo H2 – Apenas o ramo de desadsorção é praticamente vertical. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, a que corresponde uma distribuição de tamanhos e formas de poros definida.
- Histerese do tipo H3 – Caracterizada por dois ramos da isotérmica assimptóticos relativamente à vertical ($p / p^0 = 1$) e, encontra-se associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.
- Histerese do tipo H4 – Caracterizada por dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores de pressão relativa e, encontra-se associado a poros estreitos em fenda.

Por vezes, e em particular para sistemas que apresentam microporos, observa-se com frequência a histerese até baixas pressões. Este fenómeno associa-se à expansão de estruturas porosas pouco rígidas, à adsorção irreversível de moléculas de tamanho próximo da largura dos poros ou a uma adsorção química irreversível. ⁴⁸

Na caracterização de materiais, a partir de isotérmicas de adsorção, é necessária a utilização de vários métodos, com a finalidade de analisar os dados experimentais e determinar os parâmetros que caracterizem texturalmente os materiais. ⁴⁸

Geralmente, recorre-se ao modelo de B.E.T., proposto por Brunauer, Emmett e Teller, no entanto, para sólidos microporosos, como é o caso dos zeólitos, não é o mais adequado, considerando que o parâmetro da área de B.E.T. apresenta pouca precisão, uma vez que o potencial de adsorção criado no interior dos microporos é bastante superior ao que se observaria se a mesma superfície fosse completamente plana, proporcionando um acréscimo considerável das quantidades adsorvidas. ^{48,59}

A caracterização textural de sólidos microporosos pode ser obtida a partir da análise das isotérmicas, recorrendo a métodos empíricos que se baseiam na comparação entre a isotérmica experimental e a de referência, obtida num material não poroso, com uma composição semelhante à do material em estudo. ⁴⁸

O método t , introduzido por Lippens e de Boer ^{113,114} e o método α_s , por Sing ¹¹⁵, baseiam-se na análise das isotérmicas, como mencionado anteriormente, para a determinação do volume microporoso.

Método t e α_s

Os métodos t e α_s , permitem a determinação do volume microporoso e requerem uma curva de referência, constituída por uma isotérmica do mesmo adsorvato, mas proveniente de um material não poroso e quimicamente análogo ao material em estudo.

¹¹⁶

No método t , a isotérmica experimental é transformada numa curva t , representada pela razão n^{ads}/n_m , para um determinado p/p^0 versus t , que se refere à espessura estatística do filme adsorvido do material não poroso e que, pode ser definido pela relação presente na equação 1.2. ¹¹⁶

Equação 1.2

$$t = (n^{ads} / n_m) \sigma$$

Os parâmetros n^{ads} , n_m e σ , correspondem, respetivamente, à quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa, à quantidade adsorvida correspondente à monocamada e à espessura média de uma única camada adsorvida. Para o cálculo do parâmetro t , utiliza-se a expressão de Harkins-Jura, presente na equação 1.3. ¹¹⁶

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log(p/p^0)} \right]^{0.5}$$

No entanto, esta metodologia apresenta como limitação, o facto de depender da determinação da monocamada do material de referência. ¹¹⁶

No método α_s , n_m é substituído por n_s , que representa a quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa, p/p^0 , de 0.4, de forma a garantir o preenchimento dos microporos. Assim, a isotérmica reduzida para o adsorvente padrão não poroso (curva α_s) é obtida através do gráfico α_s versus p/p^0 , sem a necessidade de determinar a capacidade da monocamada. ¹¹⁶

A Figura 1.25 representa as diferentes curvas t ou α_s para os diversos tipos de adsorventes. ¹¹⁶

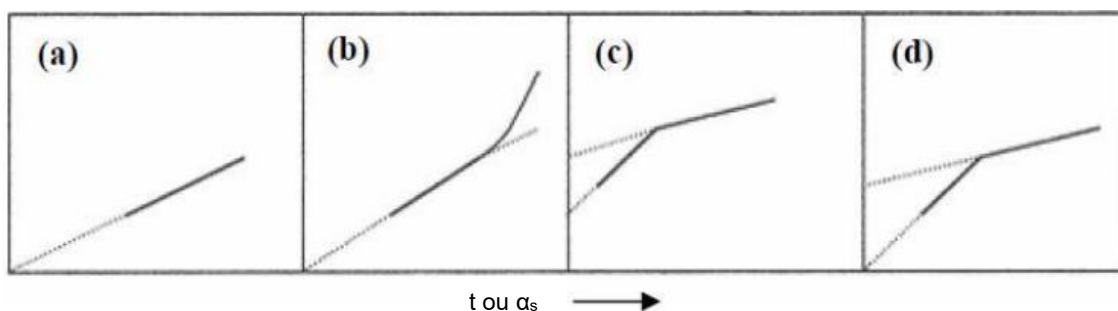


Figura 1.25 - Representações das curvas t ou α_s para diferentes tipos de adsorventes. ^[115]

No caso (a), a representação é linear desde a origem, o que traduz a presença de um sólido com características texturais idênticas às do sólido de referência, isto é, sem porosidade, em que a adsorção se processa inicialmente em mono e depois em multicamada.

No caso (b), observa-se um desvio positivo para valores elevados de α_s , que revela efeitos de capilaridade, o que mostra que o sólido em análise é mesoporoso.

Nos casos (c) e (d), os desvios negativos para valores reduzidos de α_s , indicam a existência de microporos que são preenchidos com adsorvato a pressões baixas. ¹¹⁶

1.8.2.2 Tamanho de Partícula por Difração a Laser

A Difração Laser corresponde a um dos métodos mais populares de caracterização de partículas, através da medição da luz que as mesmas difratam. As medições realizadas de acordo com esta metodologia são rápidas, não intrusivas, fiáveis e, amplamente utilizadas em diagnósticos de partículas sólidas com uma gama abrangente de dimensões, desde os 4 aos 10 nm.¹¹⁷

As partículas maiores dispersam a luz em pequenos ângulos, relativamente ao feixe de laser e, as menores, em grandes ângulos. Os dados inerentes à intensidade da dispersão angular são analisados com a finalidade de determinar o tamanho das partículas, responsáveis por criar o padrão de dispersão, sustentado na teoria de dispersão da luz de Mie, baseada nas equações de Maxwell.¹¹⁷

A teoria de Mie requer o conhecimento das propriedades óticas, como é o caso do índice de refração, tanto da amostra a ser medida, quanto do agente dispersante. Geralmente, estas características são facilmente encontradas e dados públicos e, para além disso, a maioria dos instrumentos modernos, possuem bancos de dados integrados, que englobam os dispersantes mais recorrentes.^{117,118}

O esquema representativo do método de difração a laser encontra-se presente na figura 1.26.¹¹⁸

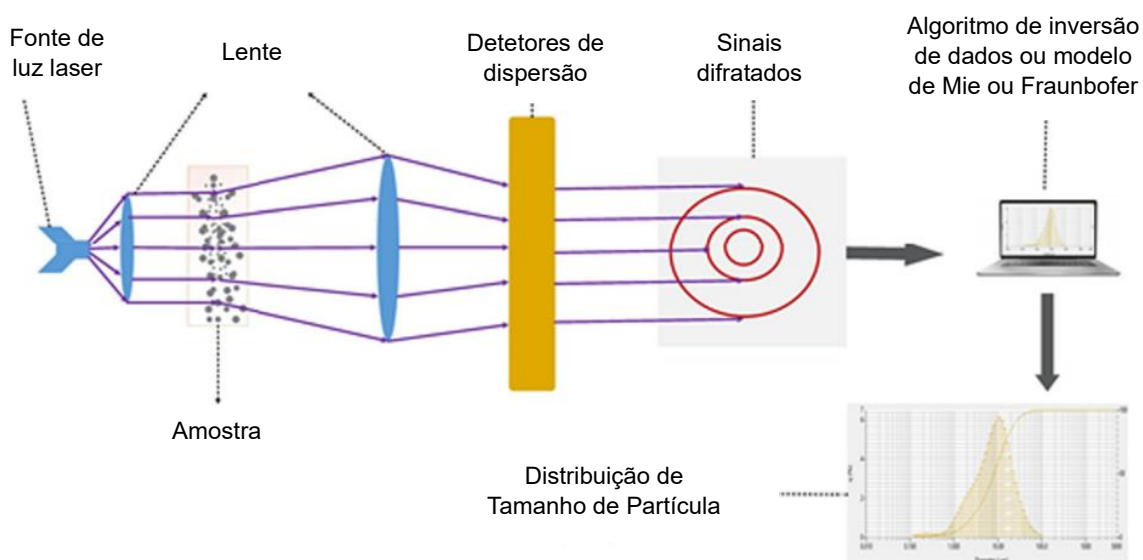


Figura 1.26 - Representação esquemática do método de Difração de Laser. Adaptado de ^[117]

O método de Difração a Laser apesar do sucesso e popularidade, apresenta a limitação da utilização de uma pequena quantidade de amostra, o que pode proporcionar uma análise pouco representativa da totalidade das partículas.¹¹⁸

1.8.3 Caraterização morfológica

A microscopia eletrónica é considerada uma técnica, com a finalidade da observação direta da morfologia de partículas ou agregados de partículas, com uma ampliação ajustável, na gama de 10^{-4} a 10^{-9} m. A partir das imagens, é possível obter dados relativamente à forma e tamanho das partículas pertencentes à amostra em estudo e, para além disso, identificar a sua distribuição. Assim, a caraterização morfológica por microscopia eletrónica, adequa-se para o conhecimento da forma e tamanho das cristalites das estruturas zeolíticas.⁴⁸

Fundamentalmente, existem três tipos de técnicas de microscopia eletrónica: a microscopia eletrónica de varrimento (do acrónimo inglês *scanning electron microscopy*, SEM), a microscopia eletrónica de transmissão (do acrónimo inglês *transmission electron microscopy*, TEM) e, a microscopia eletrónica de transmissão e varrimento (do acrónimo inglês *scanning transmission electron microscopy*, STEM).⁴⁸

A maior vantagem da caraterização por TEM corresponde ao fornecimento de uma imagem real, com uma distinção de partículas com dimensões na ordem dos 0.2 nm. Por outro lado, a microscopia eletrónica de varrimento, apenas é recorrente no estudo da topografia da amostra.^{48,59}

Para além disso, a observação direta das partículas por microscopia eletrónica de transmissão, permite visualizar as suas dimensões reais e ainda, efetuar uma estimativa da distribuição dos tamanhos. No entanto, para que os valores possam ser considerados representativos, é necessário realizar várias micrografias e analisar um elevado número de partículas.^{48,59}

Em termos de funcionamento do SEM, utilizam-se eletromagnetos para gerar um feixe de eletrões que incide na amostra, permitindo obter imagens em profundidade e com bastante nitidez. Com o objetivo de obter maior contraste e nitidez as amostras são cobertas com um filme de ouro, para que se tornem condutoras.⁴⁸

Preparação dos catalisadores

2 Preparação dos catalisadores

Neste capítulo serão apresentadas as diversas metodologias empregues no âmbito da síntese e preparação dos catalisadores, que decorreram no Laboratório de Química Física e Catálise do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e no Laboratório de Adsorção do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Para este trabalho, considerou-se a preparação de catalisadores bifuncionais, onde a função ácida corresponde a zeólitos do tipo Y, utilizado na forma comercial e MCM-22, sintetizado e modificado, e a função metálica, a Platina ou Níquel.

2.1 Zeólito HY

O zeólito Y fornecido pela Zeolyst, com razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5.2, encontrava-se na forma amónio (NH_4Y) e, como tal, foi necessário calcinar, para obter a forma protónica (HY).

A calcinação influencia diretamente as propriedades texturais, como é o caso da área específica, volume poroso, distribuição de tamanhos de poros e, indiretamente, a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador.

Geralmente, efetua-se sob ar ou azoto, a temperaturas elevadas e superiores à da reação química, com a finalidade de gerar porosidade e conferir resistência mecânica ao catalisador.

No decorrer da calcinação podem ocorrer diversas transformações, tais como: ⁴⁸

- ✓ Reações químicas de decomposição térmica dos precursores dos agentes ativos, com libertação de produtos voláteis, conferindo porosidade ao catalisador
- ✓ Alteração da estrutura cristalina, com mudança de fase, passando de estrutura cristalina a amorfa, ou estabilização da estrutura cristalina. O zeólito NH_4Y é um exemplo deste tipo de transformação, sendo que, de acordo com as condições de calcinação, nomeadamente a pressão parcial de vapor de água e a temperatura, pode ocorrer o colapso da estrutura cristalina ou obtenção de uma forma estabilizada
- ✓ Modificação da textura por sinterização

A totalidade das calcinações efetuaram-se na mufla NaberTherm presente na figura 2.1, de acordo com os perfis térmicos identificados no Anexo II, que dependeram de vários fatores, como é o caso do propósito da técnica, do zeólito e do metal introduzido.



Figura 2.1 - Mufla utilizada nas calcinações

A calcinação do zeólito NH_4Y efetuou-se a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4:30h, de acordo com o perfil térmico apresentado na figura 1 do Anexo II.

2.2 Zeólito HMCM-22

2.2.1 Síntese do zeólito HMCM-22

A síntese do zeólito MCM-22, com razão de Si/Al de cerca de 14, advém de um protocolo previamente publicado, com uma extensa duração, sendo que as etapas de preparação se encontram esquematizadas na figura 2.2. ¹¹⁹

Primeiramente, procedeu-se à pesagem de cerca de 1.55 g de Hidróxido de Sódio (NaOH) e de 1.87 g de Aluminato de Sódio (NaAlO_2). As quantidades pesadas foram dissolvidas em 120 g de água ultrapura num frasco de Polietileno e vigorosamente agitadas. Para além dos componentes mencionados, adicionaram-se 23.38 g de Ácido silícico e 11.87 g de Azepano (*Hexamethyleneimine*), como fonte de sílica e amina, respetivamente. De forma a homogeneizar a mistura, agitou-se a $45\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Posteriormente, iniciou-se o tratamento hidrotérmico em autoclaves de aço inoxidável revestidas de teflon, na estufa a $150\text{ }^\circ\text{C}$, durante 9 dias. Após este período, as autoclaves foram arrefecidas com água fria e o sólido recuperado por centrifugação com três lavagens com água ultrapura, deixando-se a secar na estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$, durante a noite. O material resultante foi submetido a uma calcinação, de acordo com o perfil térmico presente na figura 2 do Anexo II.

Para obter a forma protónica do zeólito, procedeu-se a uma permuta iónica com uma solução de 2 M de NH_4NO_3 , a 80 °C durante 6 horas, com um rácio de 25 mL de solução/g zeólito, seguida de uma calcinação. O perfil térmico da segunda calcinação encontra-se na figura 3 do Anexo II.

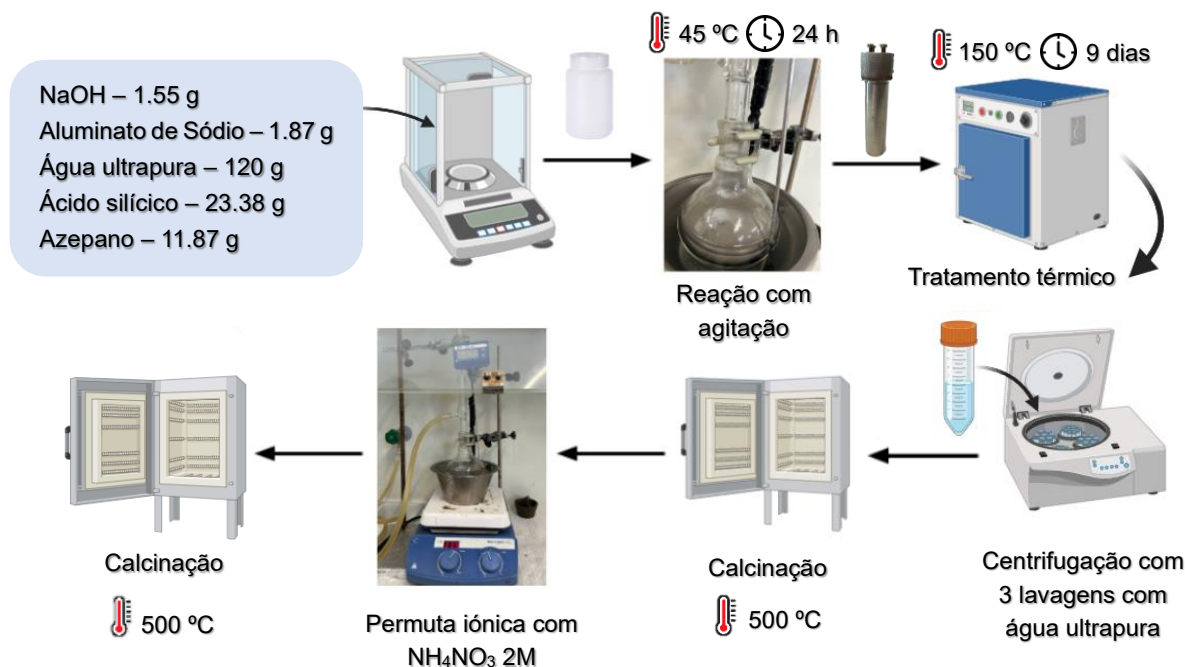


Figura 2.2 - Esquema ilustrativo da síntese do HMCM-22

2.2.2 Tratamento alcalino assistido por surfactante

Com a finalidade de averiguar a influência da textura do zeólito HMCM-22 no comportamento catalítico da reação em estudo, procedeu-se a um tratamento alcalino assistido por surfactante, com a variação da concentração de NaOH (0.05, 0.1 e 0.2 M).

Primeiramente, procedeu-se à pesagem de 0.350 g do zeólito HMCM-22 sintetizado e de 0.245 g do surfactante CTAB, juntando as duas substâncias a 22 mL de NaOH, com uma concentração previamente definida. De seguida, recorrendo a uma placa de agitação, adicionou-se, cuidadosamente, gotas de HCl 0.2 M, de forma a retirar a base, até estabilização do pH em cerca de 10. Posteriormente, colocou-se a mistura na autoclave, aquecendo na estufa a 150 °C durante 6 horas. Após o tratamento térmico, procedeu-se a uma filtração a vácuo, com a finalidade de retirar o template de surfactante e, conseqüentemente, à secagem do sólido filtrado, durante 24 horas.

Finalmente, para remover o surfactante, efetuou-se uma calcinação de acordo com o perfil térmico presente na figura 4 do Anexo II.

O esquema ilustrativo do tratamento alcalino assistido por surfactante encontra-se representado na figura 2.3.

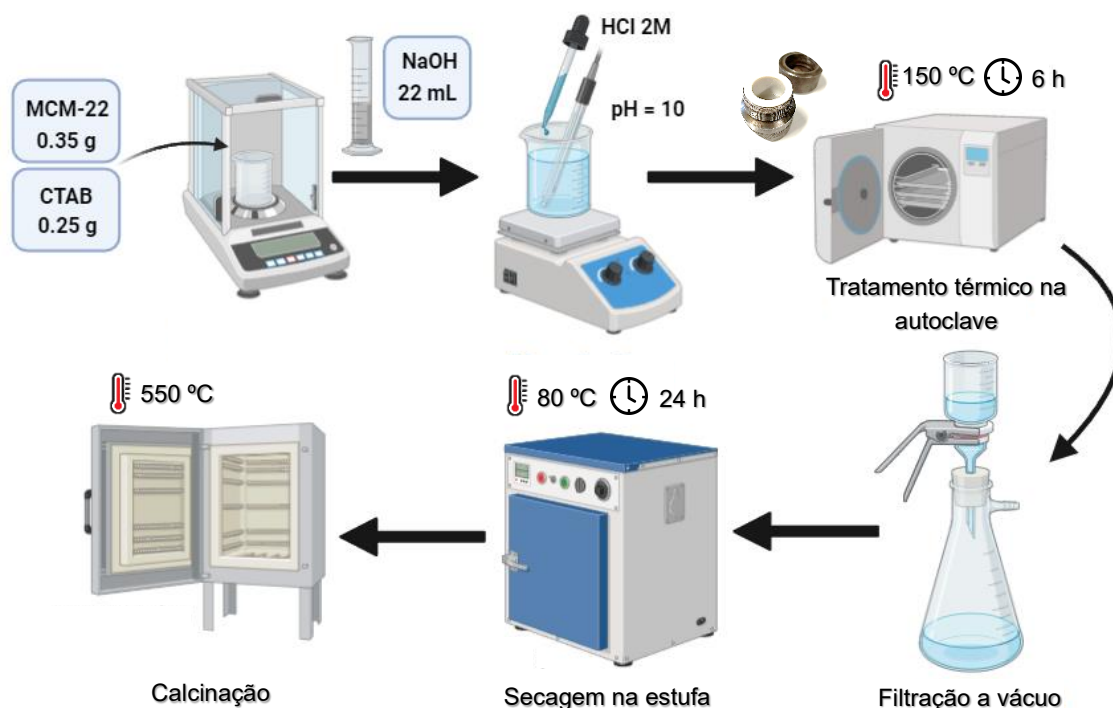


Figura 2.3 - Esquema ilustrativo do tratamento alcalino assistido por surfactante, CTAB

2.3 Preparação dos catalisadores bifuncionais

Posteriormente à preparação dos catalisadores mássicos, procedeu-se à introdução da função metálica, sendo dois os métodos utilizados. Numa abordagem inicial, selecionou-se a impregnação com solvente mínimo e a mistura mecânica com almofariz de ágata. Para além disso, recorreu-se a um equipamento mecanizado de moagem, isto é, um moinho de bolas do tipo planetário (*Retsch S100*) com vaso de ágata e cinco esferas com diâmetro de 19,4 mm, onde se efetuaram estudos da influência do tempo de moagem e da velocidade de rotação.

A seleção da função metálica baseou-se em quatro abordagens distintas:

- ✓ Complexo de Platina na forma de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- ✓ Complexo de Níquel na forma de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ✓ Mistura dos dois complexos de Pt e Ni
- ✓ Platina suportada em alumina na forma de PtAl_2O_3 (1% m/m de Pt)

No caso das amostras do zeólito HMCM-22 apenas se recorreu ao método de impregnação, enquanto no HY a mecanoquímica também foi estudada.

2.3.1 Introdução do precursor metálico por impregnação com volume mínimo de solução

Previamente à imobilização efetuou-se um teste, de modo a averiguar a solubilidade dos complexos metálicos em água, visto ser o solvente mais ecológico e economicamente viável, tendo-se obtido um resultado positivo.

Com a finalidade de quantificar o volume de solvente, procedeu-se à adição de 500 mg de zeólito em água e, verificou-se a necessidade de cerca de 1 mL para formar uma pasta. Este volume serviu de referência para as impregnações posteriores. O esquema ilustrativo da impregnação por solvente mínimo, encontra-se na figura 2.4.

Impregnação por solvente mínimo

- 1) Preparar uma solução com a quantidade necessária de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e/ou $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para introduzir a percentagem mássica pretendida de Platina ou de Níquel, num volume de água desionizada suficiente para envolver a massa de catalisador;
- 2) Misturar a solução com o auxílio de uma vareta de vidro, durante aproximadamente 15 minutos, até obtenção de uma pasta homogénea;
- 3) Colocar na estufa durante 24 horas, a $80\text{ }^\circ\text{C}$;
- 4) Calcinar na mufla, de acordo com os perfis térmicos representados na figura 5 do Anexo II, correspondentes à introdução de Platina e de Níquel;
- 5) Reduzir sob fluxo de H_2 , de acordo com o procedimento da redução de amostras que se encontra descrito posteriormente

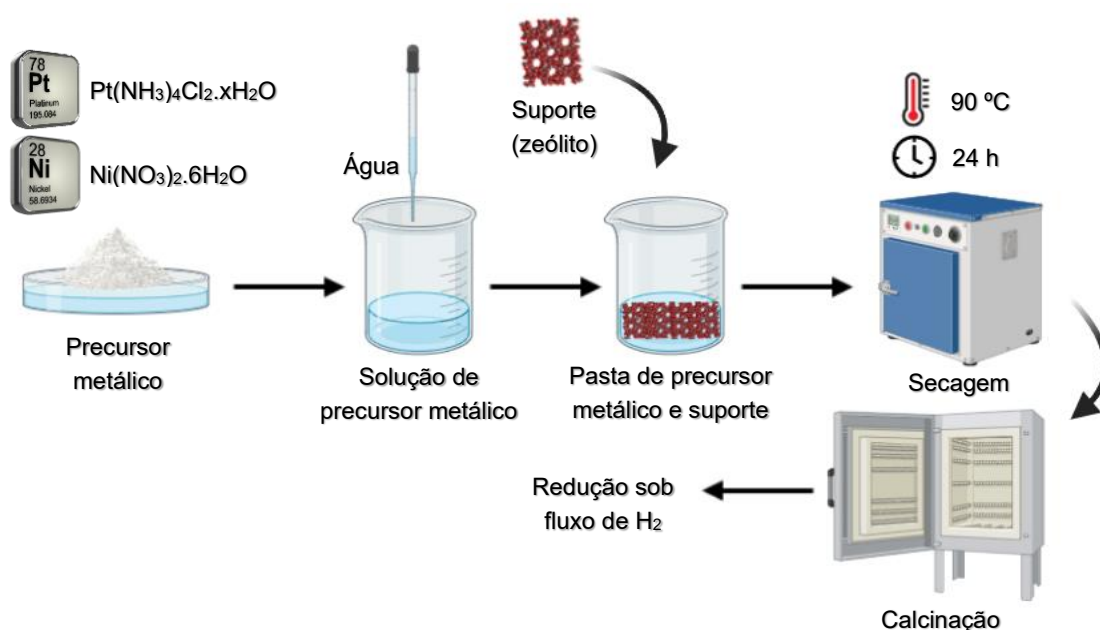


Figura 2.4 - Esquema ilustrativo da introdução do precursor metálico por impregnação por solvente mínimo

2.3.2 Introdução do precursor metálico por mecanoquímica

A introdução do precursor metálico através da mecanoquímica, englobou a mistura mecânica no almofariz e no moinho de bolas planetário.

No caso do primeiro método, a função metálica utilizada consistiu em Pt suportada em alumina.

Por outro lado, na moagem por moinho, recorreu-se aos complexos de Pt e de Ni.

Mecanoquímica em almofariz de ágata

- 1) Pesar 500 mg de zeólito e 500 mg de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1% m/m de Pt);

Nota: A Platina suportada em Alumina contém 1% (m/m) de Platina e como tal, apenas é necessário introduzir a mesma quantidade de zeólito e de PtAl_2O_3 .

- 2) Introduzir no almofariz de ágata;
- 3) Misturar durante 5 minutos, da forma mais homogênea possível;

O esquema ilustrativo do procedimento de introdução do precursor metálico por mecanoquímica em almofariz de ágata e com Platina suportada em Alumina como precursor metálico, encontra-se representado na figura 2.5.

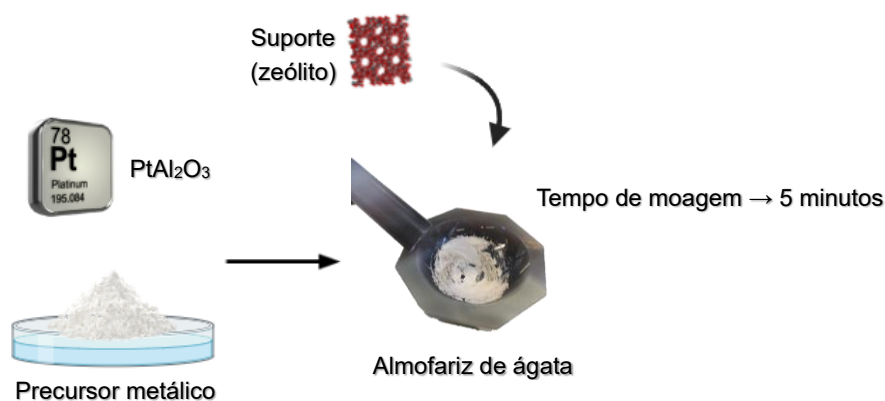


Figura 2.5 - Esquema ilustrativo da introdução do precursor metálico por mecanoquímica em almofariz de ágata

Mecanoquímica em moinho de bolas

- 1) Pesar 1 g de zeólito e as quantidades necessárias de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e/ou $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para a obtenção da percentagem de metal pretendida na amostra;

Nota: A determinação da quantidade de sal metálico é idêntica à exemplificada no método de impregnação por solvente mínimo

- 2) Introduzir no moinho de bolas, juntamente com as cinco esferas;
- 3) Selecionar o tempo de moagem e a velocidade de rotação pretendidos

Nota: O objetivo da metodologia baseou-se na avaliação da influência do tempo de moagem e da velocidade de rotação na atividade catalítica, visto que, estes parâmetros modificam o tamanho e forma do material. Para tal, selecionaram-se arbitrariamente dois valores de tempo de moagem (15 e 30 minutos) e dois de velocidade de rotação (200 e 400 rpm).

- 4) Calcinar na mufla, de acordo com os perfis térmicos representados na figura 5 do Anexo II, correspondentes à introdução de Platina e de Níquel;
- 5) Reduzir sob fluxo de H_2 , de acordo com o procedimento da redução de amostras que se encontra descrito posteriormente

O esquema ilustrativo do procedimento de introdução do precursor metálico por mecanoquímica em moinho de bolas, encontra-se representado na figura 2.6.

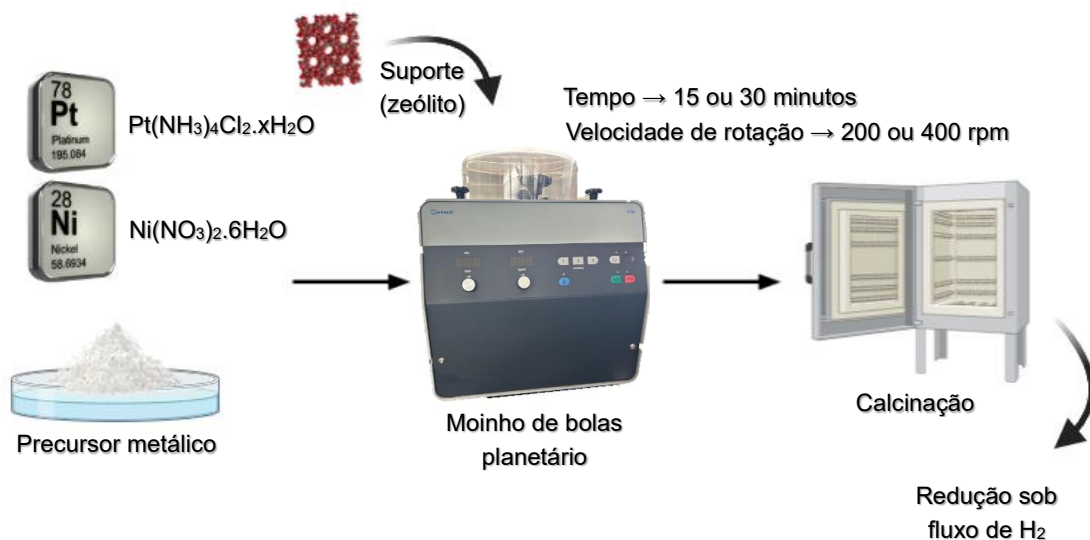


Figura 2.6 - Esquema ilustrativo da introdução do precursor metálico por mecanoquímica em moinho de bolas planetário

2.3.3 Redução dos catalisadores sob fluxo de H₂

As amostras preparadas a partir do sal de Platina ou de Níquel, necessitam de um tratamento térmico, antecedente aos ensaios catalíticos, de forma a reduzir a Platina (III) e o Níquel (II) para a sua forma metálica.

A operação consiste numa redução “in situ” num reator tubular de leito fixo (diâmetro interno de 2 cm), a 500°C, sob fluxo de H₂ a 6 L/(h.g), de acordo com o procedimento presente no Anexo III.

A representação gráfica da reta de calibração que permite o cálculo da posição a selecionar no debitómetro, encontra-se presente na figura 1 do Anexo III.

A instalação onde ocorreram as reduções, encontra-se representada na figura 2.7.



Figura 2.7 - Instalação para a redução das amostras

2.4 Lista das amostras preparadas

A lista das amostras preparadas com o zeólito HY segue o código de nomenclatura indicado na tabela 2.1, distinguindo o método de preparação, ou seja, impregnação por solvente mínimo (I) e mecanoquímica com almofariz (A) ou moinho de bolas (M). Para além disso, revela o tipo (Pt ou Ni) e quantidade de metal, bem como, se a amostra foi submetida a redução (R).

Nota: Por exemplo, a amostra Pt1_I_HY refere-se ao catalisador bifuncional preparado através do método de impregnação por solvente mínimo, cujo suporte é o zeólito HY e a função metálica, 1% (m/m) de Platina.

Tabela 2.1 - Lista das amostras preparadas com o zeólito HY como suporte catalítico

Nome da amostra	Precursor metálico	% (m/m)	Método	Redução
Pt1_I_HY	Sal de Pt	1% Pt	Impregnação por solvente mínimo	✓
Pt1_5_A_HY	Pt/Alumina	1% Pt	Almofariz (5 minutos)	X
Pt1_15_200_M_HY	Sal de Pt	1% Pt	Moinho de bolas (15 minutos e 200 rpm)	X
Pt1_15_200_M_R_HY	Sal de Pt	1% Pt	Moinho de bolas (15 minutos e 200 rpm)	✓
Pt1_15_400_M_HY	Sal de Pt	1% Pt	Moinho de bolas (15 minutos e 400 rpm)	X
Pt1_15_400_M_R_HY	Sal de Pt	1% Pt	Moinho de bolas (15 minutos e 400 rpm)	✓
Pt1_30_200_M_HY	Sal de Pt	1% Pt	Moinho de bolas (30 minutos e 200 rpm)	X
Pt1_30_200_M_R_HY	Sal de Pt	1% Pt	Moinho de bolas (30 minutos e 200 rpm)	✓
Pt1_30_400_M_HY	Sal de Pt	1% Pt	Moinho de bolas (30 minutos e 400 rpm)	X
Pt1_30_400_M_R_HY	Sal de Pt	1% Pt	Moinho de bolas (30 minutos e 400 rpm)	✓
Ni5_I_HY	Sal de Ni	5% Ni	Impregnação por solvente mínimo	✓
Ni10_I_HY	Sal de Ni	10% Ni	Impregnação por solvente mínimo	✓
Ni5_30_200_M_HY	Sal de Ni	5% Ni	Moinho de bolas (30 minutos e 200 rpm)	X
Ni5_30_200_M_R_HY	Sal de Ni	5% Ni	Moinho de bolas (30 minutos e 200 rpm)	✓
Ni5_30_400_M_R_HY	Sal de Ni	5% Ni	Moinho de bolas (30 minutos e 400 rpm)	✓
Pt0.5_Ni1_I_HY	Sal de Pt e Sal de Ni	0.5% Pt e 1% Ni	Impregnação por solvente mínimo	✓
Pt0.5_Ni1_30_200_M_HY	Sal de Pt e Sal de Ni	0.5% Pt e 1% Ni	Moinho de bolas (30 minutos e 200 rpm)	X
Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY	Sal de Pt e Sal de Ni	0.5% Pt e 1% Ni	Moinho de bolas (30 minutos e 200 rpm)	✓
Pt0.5_Ni1_30_400_M_R_HY	Sal de Pt e Sal de Ni	0.5% Pt e 1% Ni	Moinho de bolas (30 minutos e 400 rpm)	✓
Pt0.3_Ni3_30_200_M_HY	Sal de Pt e Sal de Ni	0.3% Pt e 3% Ni	Moinho de bolas (30 minutos e 200 rpm)	X
Pt0.3_Ni3_30_200_M_R_HY	Sal de Pt e Sal de Ni	0.3% Pt e 3% Ni	Moinho de bolas (30 minutos e 200 rpm)	✓

A lista das amostras preparadas com o zeólito HMCM-22 encontra-se discriminada na tabela 2.2, onde se verifica que o método de introdução do metal consistiu na impregnação por solvente mínimo (I). Para além disso, revela o tipo (Pt ou Ni) e quantidade de metal imobilizado, bem como, se a amostra foi submetida ao tratamento alcalino com CTAB (C) e a concentração de agente alcalino utilizada (0.05, 0.1 ou 0.2).

Nota: Por exemplo, a amostra Pt1_I_HMCM22_C_0.1, foi submetida ao tratamento alcalino assistido por surfactante (C), com uma concentração de NaOH de 0.1 M. Relativamente à função metálica, recorreu-se à imobilização de 1 % (m/m) de Platina, através do método de impregnação por solvente mínimo.

Tabela 2.2 - Lista das amostras preparadas com o zeólito HMCM-22 como suporte catalítico

Nome da amostra	Precursor metálico	% (m/m)	Método	Redução	Tratamento alcalino com CTAB
Pt1_I_HMCM22	Sal de Pt	1% Pt	Impregnação por solvente mínimo	✓	X
Ni5_I_HMCM22	Sal de Ni	5% Ni	Impregnação por solvente mínimo	✓	X
Pt1_I_HMCM22_C_0.05	Sal de Pt	1% Pt	Impregnação por solvente mínimo	✓	CTAB e NaOH 0.05 M
Pt1_I_HMCM22_C_0.1	Sal de Pt	1% Pt	Impregnação por solvente mínimo	✓	CTAB e NaOH 0.1 M
Pt1_I_HMCM22_C_0.2	Sal de Pt	1% Pt	Impregnação por solvente mínimo	✓	CTAB e NaOH 0.2 M

Caraterização dos catalisadores

3 Caracterização dos catalisadores

Neste capítulo, apresentam-se os resultados das várias técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais:

- ✓ Difração de Raios-X pelo método dos pós (DRX)
- ✓ Isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C
- ✓ Análise do tamanho de partícula por difração a laser
- ✓ Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

3.1 Difração de Raios-X

Relativamente à técnica de Difração de Raios-X, as amostras foram analisadas de acordo com o método dos pós. Para tal, recorreu-se ao difratómetro *Analytical X'Pert PRO* com detetor *X'Celerator*, presente na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, cuja ilustração se encontra na figura 3.1. O procedimento da técnica consiste, inicialmente, na preparação da amostra a analisar num porta-amostras de Alumínio, com a máxima compactação possível do pó. Após a preparação, procede-se à introdução da amostra no equipamento, seleccionando-se um varrimento angular na gama adequada para cada amostra, um passo de 0.0170° e um tempo por passo de 40 segundos.

Com a finalidade de quantificar a perda mais ou menos acentuada da cristalinidade das amostras, recorreu-se ao programa *SpectraGryph 1.2*, que permitiu determinar a área dos picos por integração da área individual na gama característica para cada zeólito. Com a determinação das áreas, utilizou-se a equação 3.1, para calcular a percentagem de cristalinidade de cada amostra.

Equação 3.1

$$\% \text{ de Cristalinidade} = \frac{\sum \text{área dos picos da amostra}}{\sum \text{área dos picos da amostra de partida}} \times 100$$

Note-se que, para a verificação da manutenção da ordenação estrutural dos materiais, é necessário recorrer a padrões da literatura, para o zeólito Y¹²⁰ e para o MCM-22¹²¹. Para a determinação da perda de cristalinidade, no caso do zeólito Y¹²², recorreu-se à norma existente na bibliografia e, para o MCM-22, utilizou-se como suporte o estudo previamente realizada pelo grupo de investigação.⁶⁷



Figura 3.1 - Difrátometro Analytical X'Pert PRO com detetor X'Celerator

3.1.1 Zeólito HY

Para as amostras com o zeólito HY, é fundamental considerar a análise da técnica de Difração de Raios-X, visto que, especialmente no caso das amostras sujeitos ao tratamento mecanoquímico, podem ocorrer eventuais perdas de cristalinidade e, até amorfização da estrutura, proporcionando a desativação do catalisador aquando da reação de HDO.

Com a finalidade de uma melhor compreensão, os difratogramas encontram-se divididos em três partes.

- ✓ Comparação do zeólito de partida HY, com as amostras preparadas com Platina (Figura 3.2)
- ✓ Comparação do zeólito de partida HY, com as amostras preparadas com Níquel (Figura 3.3)
- ✓ Comparação do zeólito de partida HY, com as amostras bimetálicas de Platina e Níquel e com as monometálicas (Figura 3.4 e Figura 3.5)

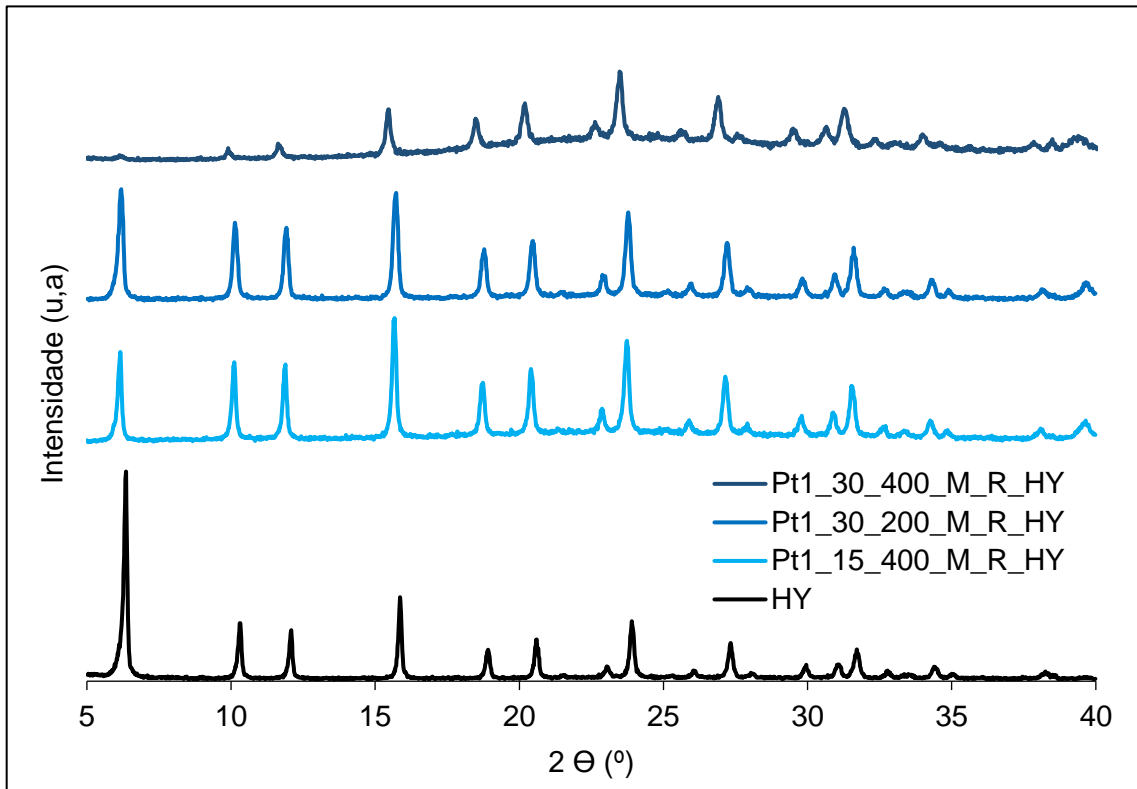


Figura 3.2 - Difratogramas das amostras de Pt/HY

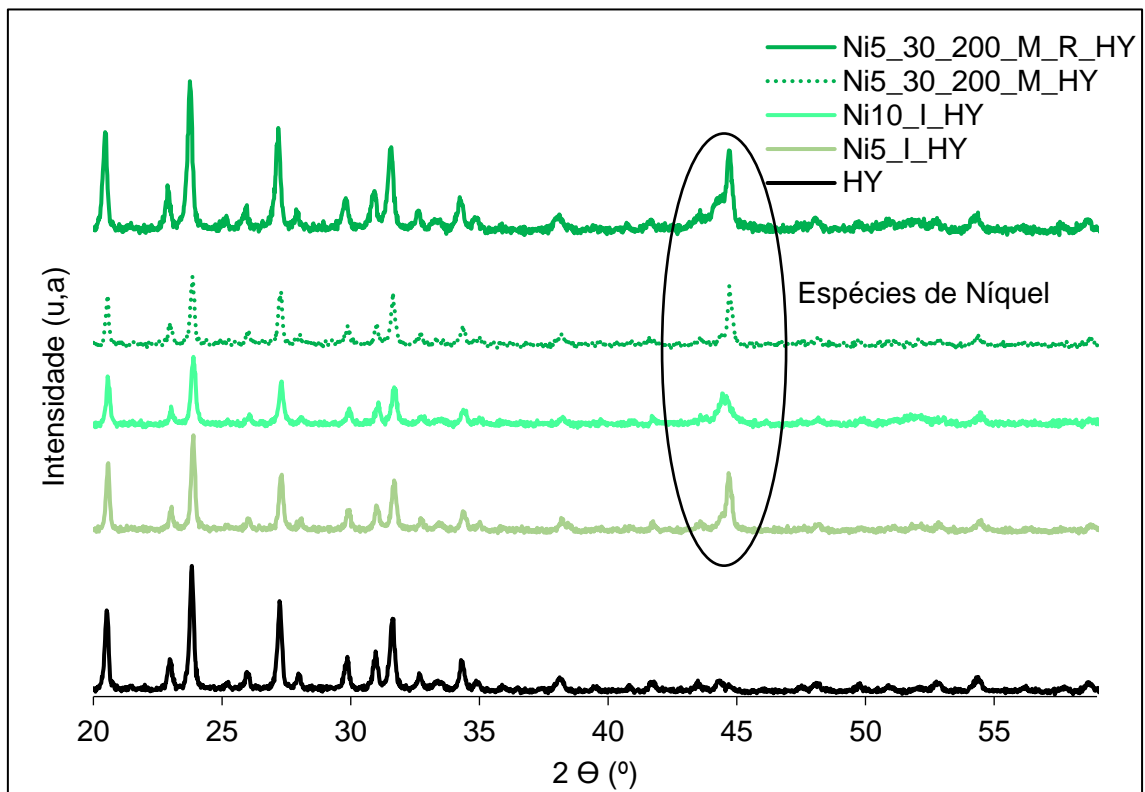


Figura 3.3 - Difratogramas das amostras de Ni/HY

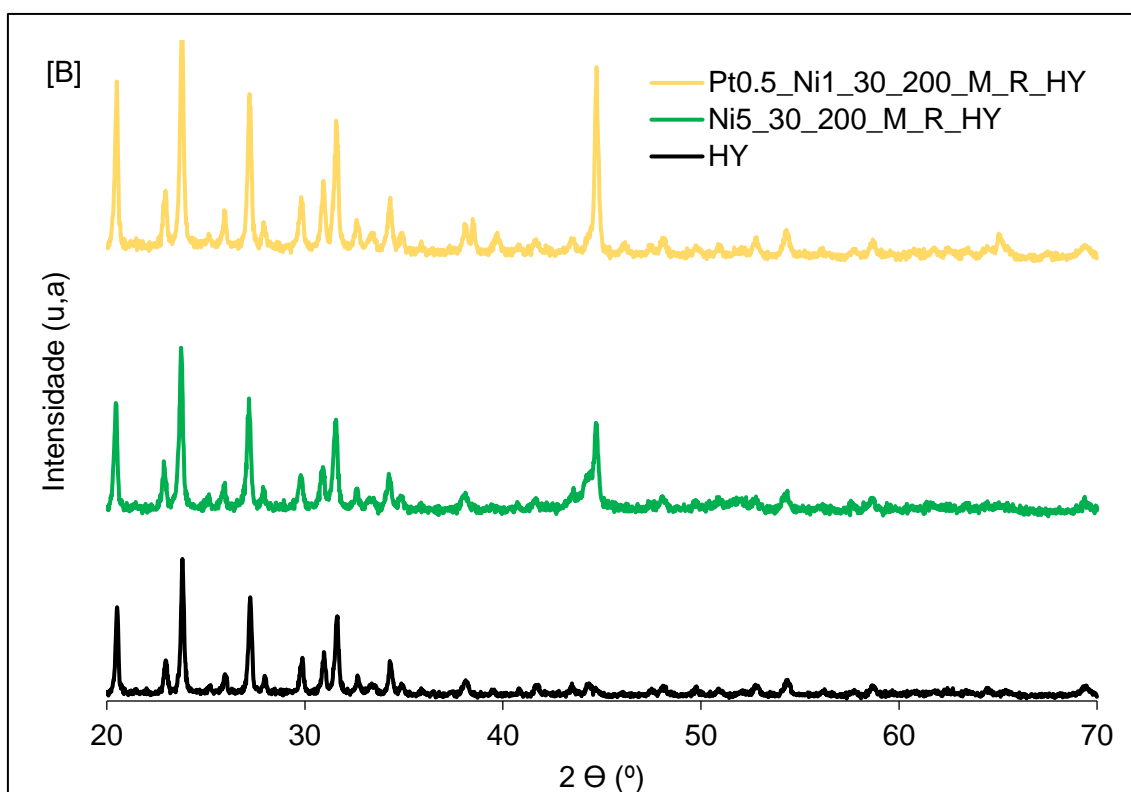
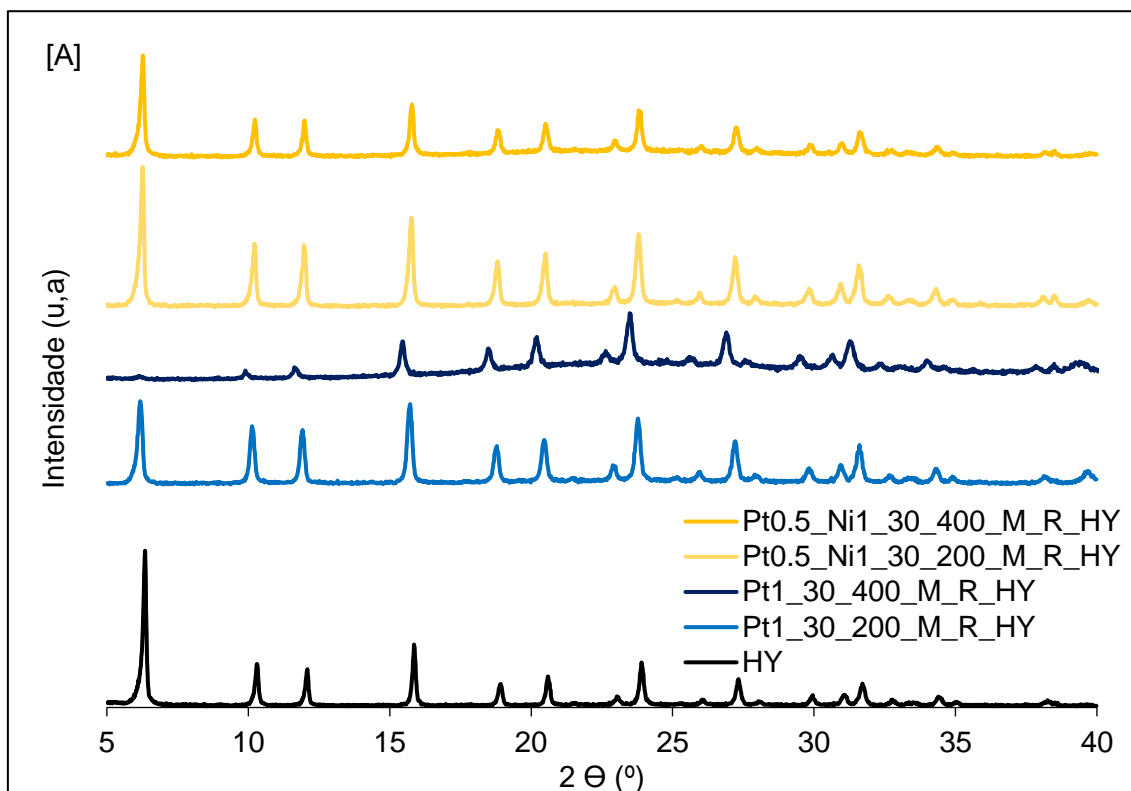


Figura 3.4 - Difratogramas das amostras de Platina e Pt-Ni/HY [A] e de Níquel e Pt-Ni/HY [B].

A percentagem de cristalinidade, calculada através da equação 3.1, das amostras submetidas à impregnação por solvente mínimo e tratamento mecanoquímico, encontra-se representada na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Percentagem de cristalinidade das amostras do zeólito HY

Amostras	% de Cristalinidade
HY	100
Pt1_15_400_M_R_HY	100
Pt1_30_200_M_R_HY	100
Pt1_30_400_M_R_HY	76
Ni5_I_HY	83
Ni10_I_HY	77
Ni5_30_200_M_HY	75
Ni5_30_200_M_R_HY	100
Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY	100
Pt0.5_Ni1_30_400_M_R_HY	77

Como referido anteriormente, a principal informação a retirar dos difratogramas consiste na observação da manutenção da posição dos picos de maior intensidade, o que demonstra a não alteração da estrutura. Para além disso, através da intensidade dos picos, é possível verificar se ocorre decréscimo ou manutenção da cristalinidade, face ao material de partida.

Através da análise dos difratogramas do zeólito HY comercial e do padrão da norma presente na figura 1 do Anexo IV, é possível verificar a semelhança entre os dois.

A nível das amostras preparadas no moinho, com Platina como função metálica, presentes na figura 3.2, verifica-se que, a imposição de um tempo de moagem e velocidade de rotação elevados, isto é, 30 minutos e 400 rpm, proporciona a alteração da estrutura, observada através da não manutenção da posição dos picos, bem como, perda de cristalinidade, visualizada pelo decréscimo da intensidade dos picos. Este resultado, vai de encontro ao mencionado no capítulo do estudo bibliográfico, visto que, o aumento da energia aplicada, conseqüente do acréscimo da velocidade de rotação e tempo de moagem, provoca a amorfização da estrutura zeolítica, resultando na quebra de ligações Si–O–Si e Si–O–Al.

No caso das amostras com menor tempo de moagem e maior velocidade de rotação (Pt1_15_400_M_R_HY) e, maior tempo de moagem e menor velocidade de rotação (Pt1_30_200_M_R_HY), verifica-se, tanto a manutenção da posição dos picos, como da cristalinidade, comparativamente à amostra de partida, HY.

Relativamente às amostras preparadas com Níquel como função metálica, presentes na figura 3.3, em todos os casos visualiza-se o pico correspondente a espécies de Níquel, ou seja, Óxidos de Níquel e Níquel metálico, no entanto, o pico difere, tanto na largura como na intensidade em todas as amostras, o que pode estar relacionado com o estado de oxidação, conseqüente do tipo de metodologia utilizada na imobilização. Em termos de cristalinidade, verifica-se que, a impregnação por solvente mínimo, proporciona o seu decréscimo em cerca de 20%, enquanto, a técnica mecanoquímica permite a manutenção da estrutura e da cristalinidade.

As amostras bimetálicas preparadas no moinho, presentes na figura 3.4, seguem o mesmo comportamento das monometálicas, ou seja, um tempo de moagem e velocidade de rotação elevados (Pt0.5_Ni1_30_400_M_R_HY), conduzem ao decréscimo da estrutura cristalina, enquanto, para uma velocidade de rotação inferior (Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY), se verifica a manutenção da estrutura.

3.1.2 Zeólito HMCM-22

O zeólito HMCM-22 foi submetido a um tratamento alcalino assistido por surfactante, o que poderá causar eventuais danos estruturais. Assim, é fundamental averiguar a perda de cristalinidade, através da técnica de Difração de Raios-X. Os difratogramas obtidos encontram-se presentes na figura 3.5.

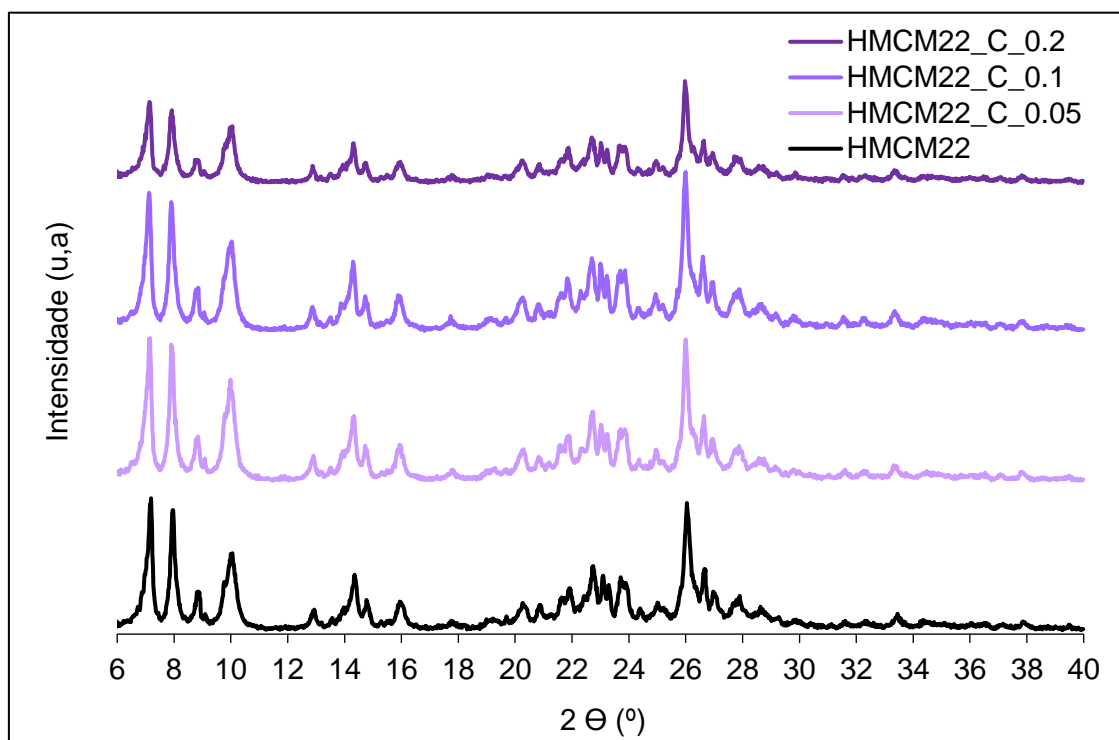


Figura 3.5 - Difratogramas das amostras do zeólito HMCM-22

Na tabela 3.2 identifica-se a percentagem de cristalinidade das amostras modificadas, relativamente ao HMCM-22 de partida, calculada através da equação 3.1.

Tabela 3.2 - Percentagem de cristalinidade das amostras do zeólito HMCM-22

Amostras	% de Cristalinidade
HMCM22	100
HMCM22_C_0.05	100
HMCM22_C_0.1	100
HMCM22_C_0.2	71

Tal como para as amostras do zeólito HY, a primeira informação a retirar da execução da técnica de Difração de Raios-X ao HMCM22, consiste na coincidência entre os padrões de difração das amostras analisadas e do padrão da norma presente na figura 2 do Anexo IV.

A análise dos difratogramas permite concluir que o tratamento alcalino efetuado com a escolha de uma concentração de NaOH superior, ou seja, 0.2 M, provoca uma perda de cristalinidade de cerca de 30%, resultante, possivelmente, da maior remoção de Si da rede do zeólito, não levando, no entanto à amorfização da estrutura, como se verifica pela manutenção da posição dos picos. As amostras submetidas ao tratamento alcalino com concentrações inferiores de 0.05 e 0.1 M, não revelam decréscimo de cristalinidade.

Assim, é possível concluir que, à medida que a concentração de base aumenta, isto é, que o tratamento vai sendo efetuado com condições de maior severidade, ocorre a diminuição da cristalinidade.

3.2 Isotérmicas de adsorção de azoto

O procedimento das isotérmicas de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ efetuou-se na instalação automática *Micromeritics ASAP 2010* presente no Laboratório de Adsorção do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, cujo equipamento se apresenta na figura 3.6.



Figura 3.6 - Instalação e esquema representativo do equipamento Micromeritics ASAP 2010.

Previamente à realização de qualquer ensaio de adsorção, procedeu-se à degaseificação da amostra, com a finalidade de garantir que apenas o N_2 contribui para a pressão no interior da instalação e, é adsorvido na superfície do zeólito, removendo outros gases ou vapores. Para tal, efetuou-se um tratamento térmico a $300\text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 horas, sob vácuo superior a 10^{-2} Pa . Para cada análise utilizou-se aproximadamente 50 mg de amostra, sendo necessária uma pesagem no final da degaseificação, de forma a determinar a massa de sólido limpo.

Com a célula imersa num banho de Nitrogénio líquido, para assegurar a temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$, traçou-se a isotérmica.

Como mencionado anteriormente, a caracterização textural a partir de isotérmicas de adsorção de N₂, tem como objetivo, averiguar a influência dos tratamentos efetuados nas propriedades texturais das amostras, ou seja, essencialmente, analisar o comportamento posteriormente à introdução da função metálica no suporte HY e, às modificações estruturais com template de surfactante no caso do zeólito HMCM-22.

3.2.1 Determinação dos parâmetros texturais a partir do método α_s

Com a finalidade de avaliar quantitativamente as propriedades texturais das amostras, procedeu-se à análise das isotérmicas de N₂, com recurso ao método α_s , utilizando como material de referência a isotérmica correspondente a uma sílica hidroxilada ¹¹⁰.

A figura 3.7 apresenta, a título de exemplo, a aplicação do método em questão aos dados de adsorção obtidas com a amostra HMCM22, sendo este processo, análogo para todas as amostras.

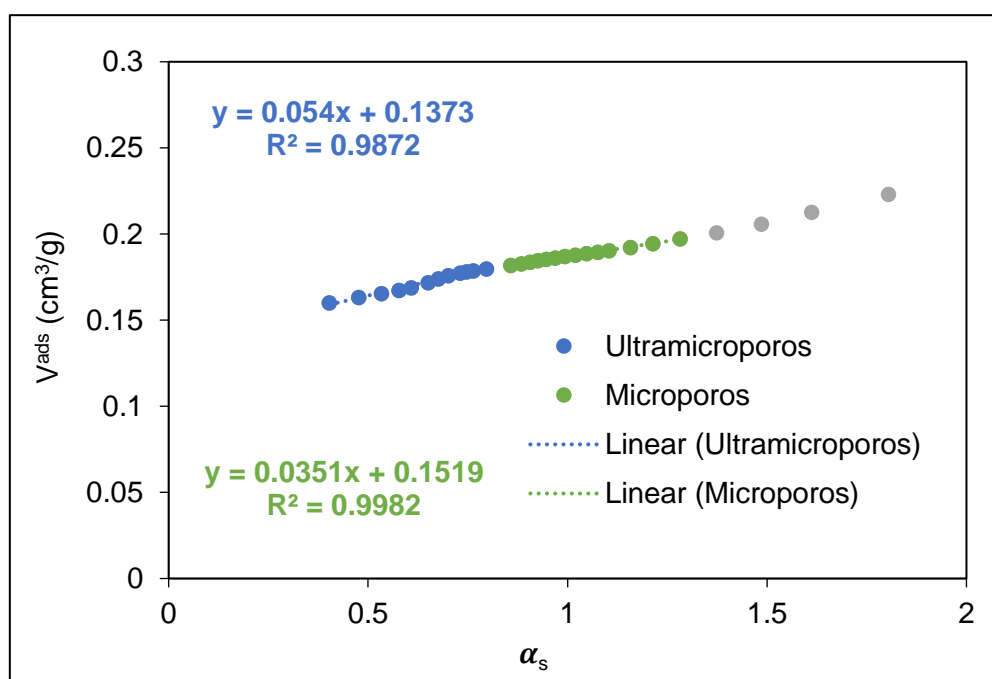


Figura 3.7 - Representação gráfica do α_s para a determinação do volume ultramicroporoso e microporoso, para a amostra HMCM22

Para a construção do gráfico presente na figura 3.7, consideraram-se os pontos no intervalo de p/p^0 de 0.02 e 0.65, correspondentes a α_s de 0.48 e 1.28, respetivamente. As ordenadas na origem das retas, que constam na representação gráfica, correspondem ao volume dos ultramicroporos, V_{ultra} , e volume total dos microporos, V_{micro} , identificados através dos pontos azuis e verdes, respetivamente.

O volume dos supermicroporos, V_{super} , calcula-se através da subtração do V_{micro} pelo V_{ultra} . O volume total dos poros, V_{total} é determinado a partir da quantidade de N_2 adsorvida a p/p^0 de cerca de 0.95. O volume dos mesoporos, V_{meso} , obtém-se com a subtração do V_{total} pelo V_{micro} .

3.2.2 Zeólito HY

A figura 3.8 retrata o comportamento das isotérmicas de adsorção para o zeólito HY de partida, comparativamente às amostras posteriormente à introdução da função metálica através das diferentes técnicas, isto é, impregnação (I) e mecanoquímica (M), bem como, do tipo de metal, ou seja, Platina, Níquel ou a junção dos dois. Para além disso, a tabela 3.3 identifica o resultado dos parâmetros texturais determinados a partir do método α_s .

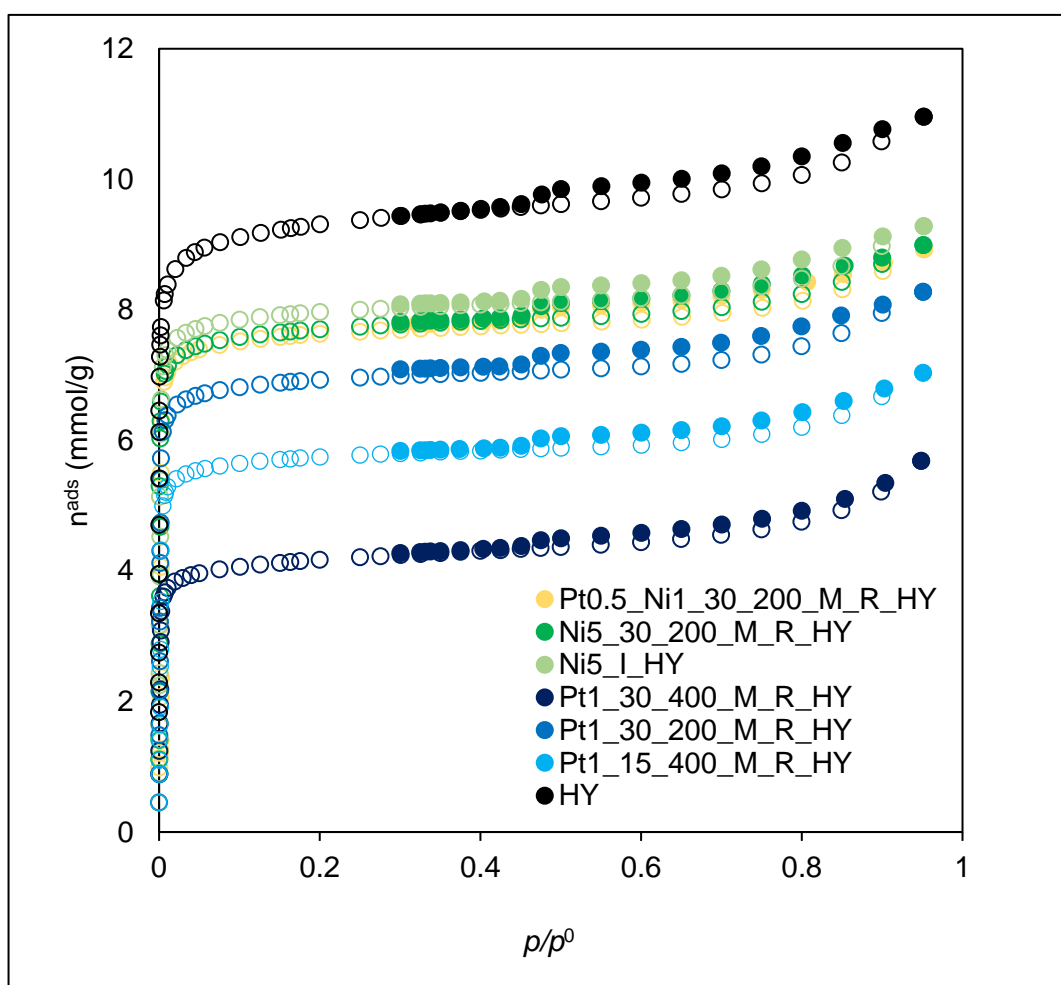


Figura 3.8 - Isotérmicas de adsorção de N_2 para as amostras do zeólito HY. Os pontos abertos são característicos da curva de adsorção e os pontos a cheio da curva de desadsorção

Tabela 3.3 - Parâmetros texturais determinados a partir do método α_s para as amostras do zeólito HY

Amostra	V_{ultra} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{super} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
HY	0.26	0.04	0.30	0.08
Pt1_15_400_M_R_HY	0.17	0.02	0.19	0.06
Pt1_30_200_M_R_HY	0.21	0.02	0.23	0.06
Pt1_30_400_M_R_HY	0.11	0.02	0.13	0.07
Ni5_I_HY	0.24	0.03	0.27	0.05
Ni5_30_200_M_R_HY	0.23	0.02	0.25	0.07
Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY	0.22	0.03	0.25	0.04

Na figura 3.9 encontra-se a representação da distribuição do tamanho dos poros, através do método DFT (*Porosity Distribution by Hybrid Density Functional Theory*).

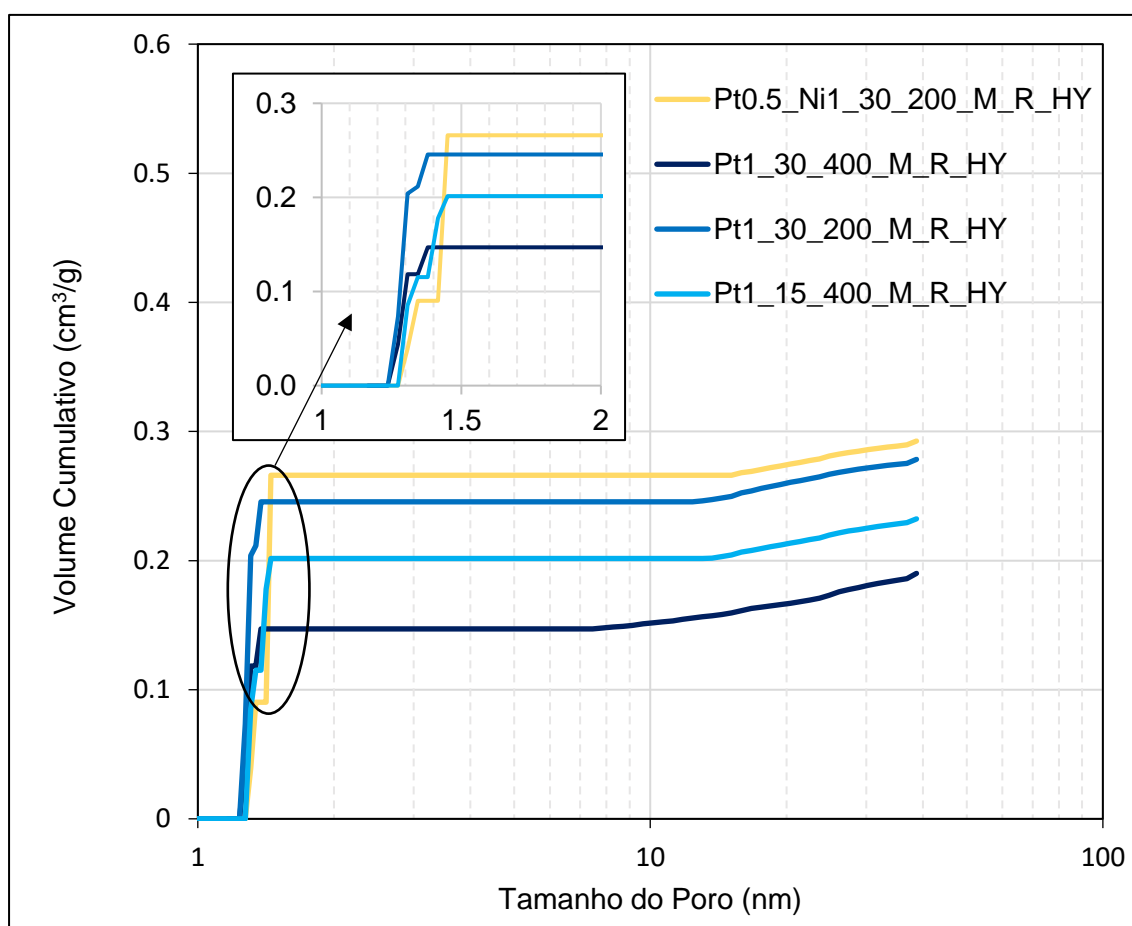


Figura 3.9 - Distribuição do tamanho dos poros para as amostras do zeólito HY

A isotérmica de adsorção do material de partida HY, demonstra a natureza essencialmente microporosa, uma vez que apresenta uma isotérmica do tipo I. A ligeira inclinação da curva para valores de p / p^0 mais elevados, denota a presença de alguma mesoporosidade, resultante da agregação dos cristais. Assim, observa-se a combinação da isotérmica do tipo I e IV, evidenciando a presença de microporosidade intrínseca do zeólito, mas também uma certa mesoporosidade.

Independentemente do método e das condições utilizadas na introdução da função metálica, observa-se que, as amostras se assemelham a nível de configuração da isotérmica, ao material de partida, apresentando isotérmicas do tipo I e IV. Contudo, é importante salientar que, ocorre um decréscimo nos volumes microporoso e mesoporoso, facilmente visível através dos parâmetros texturais da tabela 3.3, possivelmente relacionado com a imobilização do metal nos mesoporos do suporte zeolítico, impedindo o acesso aos microporos.

Para além disso, é notório que, a totalidade das amostras possui um pequeno volume poroso associado a microporosidade secundária inerente aos supermicroporos. Este tipo de porosidade encontra-se também presente na amostra de partida, o que pode estar associado com a calcinação efetuada para a obtenção da forma protónica.

A amostra preparada no moinho com Platina e tempo de moagem e velocidade de rotação elevados (Pt1_30_400_M_R_HY) revela uma diminuição brusca no volume microporoso, conseqüente do bloqueio do acesso a este tipo de poros, visto que, ocorreu perda de cristalinidade, o que vai de encontro ao mencionado na técnica de caracterização por Difração de Raios-X.

Nas amostras de Pt/HY é possível observar um maior decréscimo no volume microporoso, comparativamente às de Ni/HY, possivelmente relacionado com a maior agregação das partículas metálicas de Níquel.

A comparação dos dois métodos de introdução da função metálica, permite verificar que, a técnica de impregnação utilizada na amostra Ni5_I_HY, revela um menor decréscimo do volume microporoso, relativamente ao tratamento mecanoquímico na amostra Ni5_30_200_M_R_HY, possivelmente, resultante da diferença de homogeneidade das partículas metálicas nos poros do zeólito.

A histerese que mais se assemelha à observada nas isotérmicas da Figura 3.8, corresponde ao tipo H4, caracterizada por dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores de pressão relativa.

3.2.3 Zeólito HMCM-22

O comportamento das isotérmicas de adsorção associadas ao zeólito HMCM22 sintetizado e, submetido ao tratamento alcalino assistido por surfactante, encontra-se presente na figura 3.10.

Na tabela 3.4, encontra-se discriminados os parâmetros texturais relativos às amostras mencionadas.

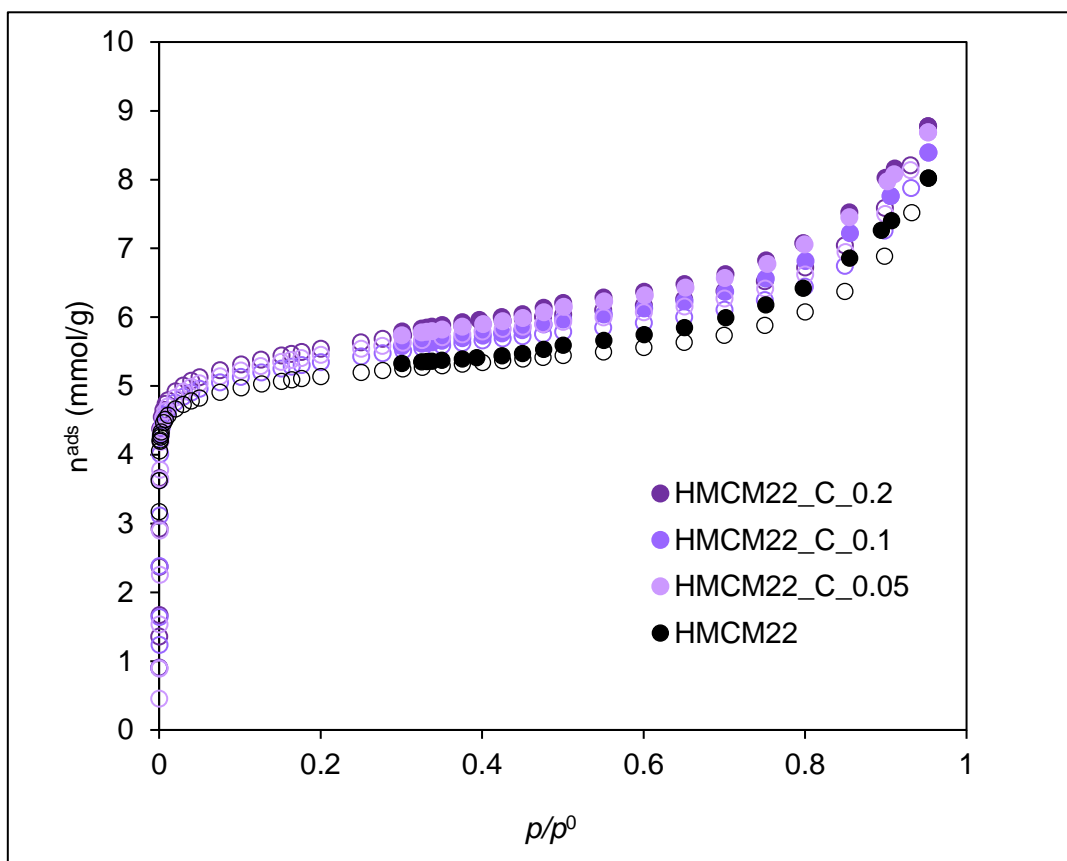


Figura 3.10 - Isotérmicas de Adsorção de N_2 para as amostras do zeólito HMCM-22

Tabela 3.4 - Parâmetros texturais determinados a partir do método α_s para as amostras do zeólito HMCM22

Amostra	V_{ultra} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{super} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)
HMCM22	0.14	0.01	0.15	0.13
HMCM22_C_0.05	0.13	0.02	0.15	0.15
HMCM22_C_0.1	0.14	0.00	0.14	0.15
HMCM22_C_0.2	0.14	0.01	0.15	0.16

Tal como para o zeólito HY, também para o HMCM22, se recorreu ao método DFT para determinar a distribuição do tamanho dos poros, indicada na figura 3.11.

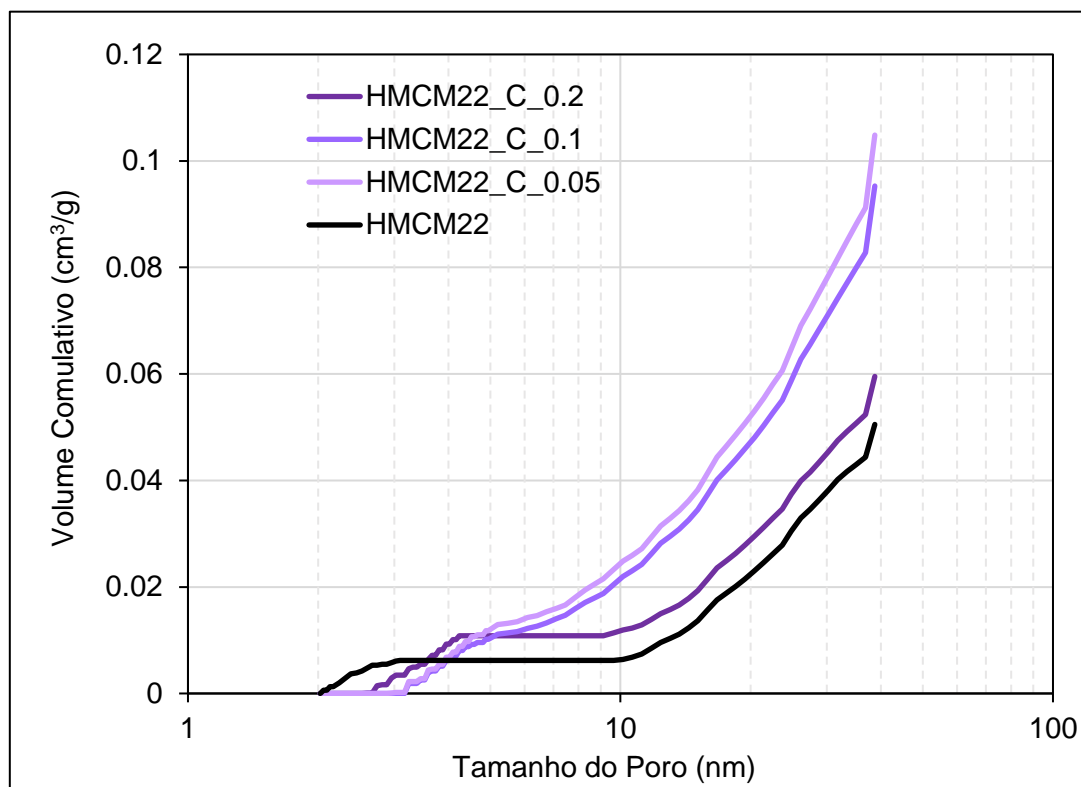


Figura 3.11 - Distribuição do tamanho dos poros para as amostras do zeólito HMCM-22

As isotérmicas de adsorção presentes na figura 3.10, referentes ao zeólito HMCM22 de partida e submetido às modificações estruturais, apresentam uma configuração que combina os tipos I e IV, demonstrando a microporosidade intrínseca e alguma mesoporosidade. Esta conclusão é idêntica à retirada para as amostras HY, no entanto, numa gama superior de volume mesoporoso, visto que, o HMCM22 de partida, já possui uma mesoporosidade característica superior ao HY, concretamente, $0.13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, em comparação com $0.08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, possivelmente, devido às meias supercavidades na superfície externa ou à menor dimensão dos cristais, quando comparado com o HY, ou seja, a existência de uma mesoporosidade intercristalina.

A análise dos parâmetros texturais permite, facilmente, concluir que, o tratamento alcalino assistido por surfactante com concentrações de NaOH de 0.05 e 0.1 M, proporciona a criação adicional de cerca de 15% de volume mesoporoso. No caso da amostra modificada com 0.2 M de NaOH, a percentagem incremental de volume mesoporoso corresponde a cerca de 23%.

A formação de mesoporosidade mais acentuada para concentrações superiores de NaOH, pode evidenciar-se pelo facto do tratamento com condições mais suaves, não seja suficiente ou tão eficaz, para a formação de maior quantidade de mesoporos.

As amostras apresentam um aumento acentuado da quantidade adsorvida à medida que a pressão relativa aumenta, surgindo a presença de uma forma de histerese do tipo H4, evidenciando a presença de alguma mesoporosidade.

3.3 Tamanho de partícula por difração a laser

A análise do tamanho de partícula por difração a laser, efetuou-se no equipamento Mastersizer 3000 da Malvern Panalytical, presente no PharmaLab no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, através do método de dispersão húmida, com água como agente dispersante. Na figura 3.12, é possível visualizar o equipamento.



Figura 3.12 - Tamanho de partícula por difração a laser com o método de dispersão por via húmida

3.3.1 Zeólito HY

Para a determinação do tamanho de partícula apenas foram alvo de análise, as amostras do zeólito HY, com a finalidade de averiguar a influência do tratamento mecanoquímico na distribuição do tamanho das partículas e, os perfis de densidade volúmica, encontram-se nas figuras 3.13, 3.14 e 3.15.

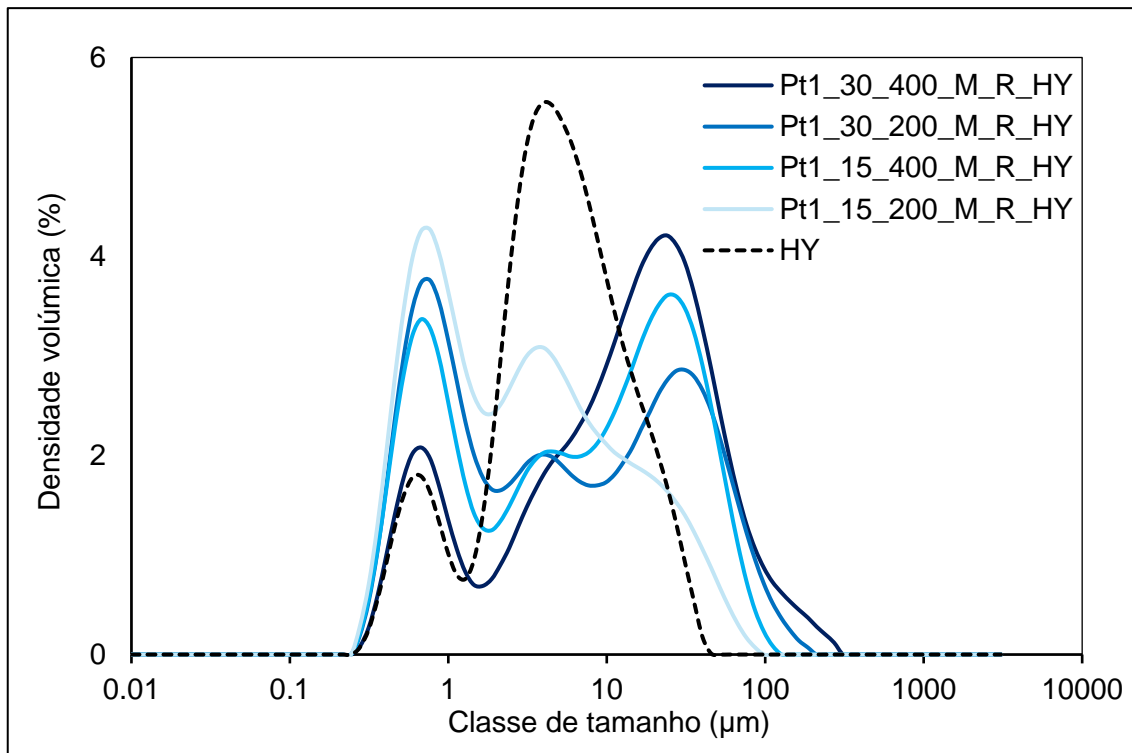


Figura 3.13 - Tamanho de partícula por difração a laser para as amostras Pt/HY

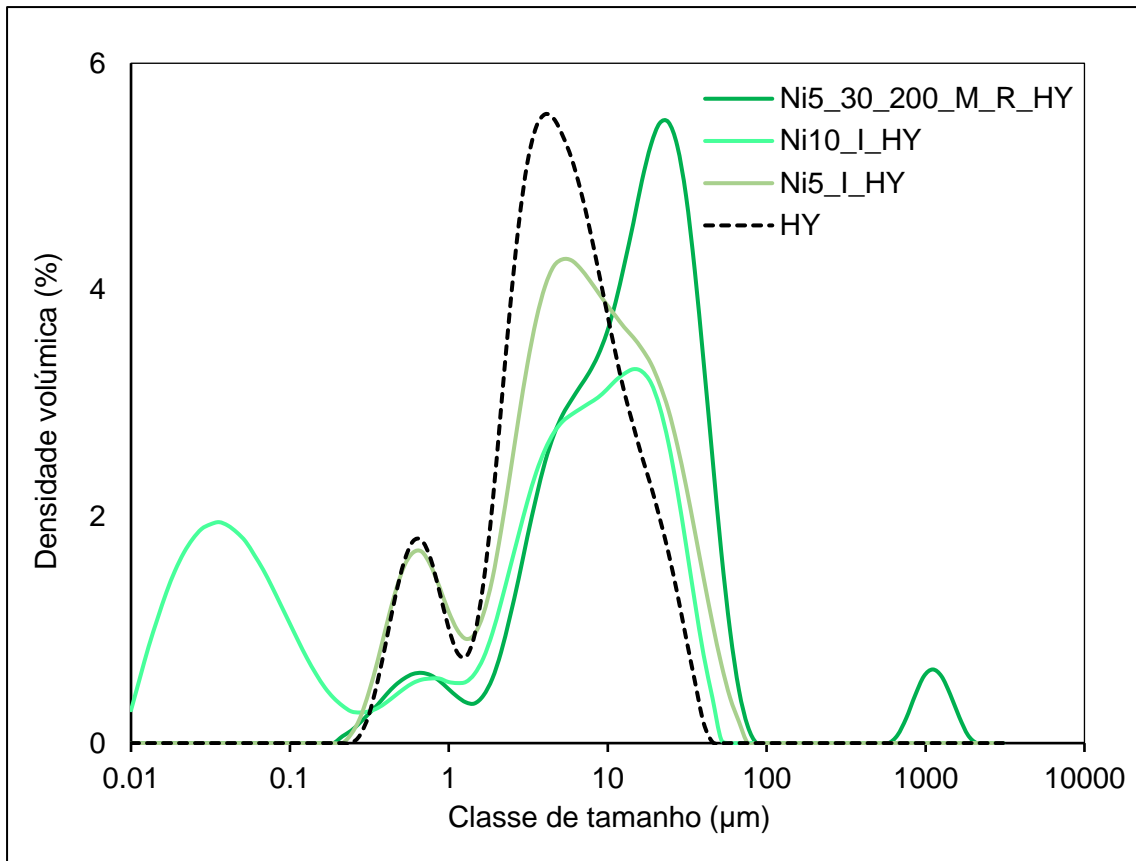


Figura 3.14 - Tamanho de partícula por difração a laser para as amostras Ni/HY

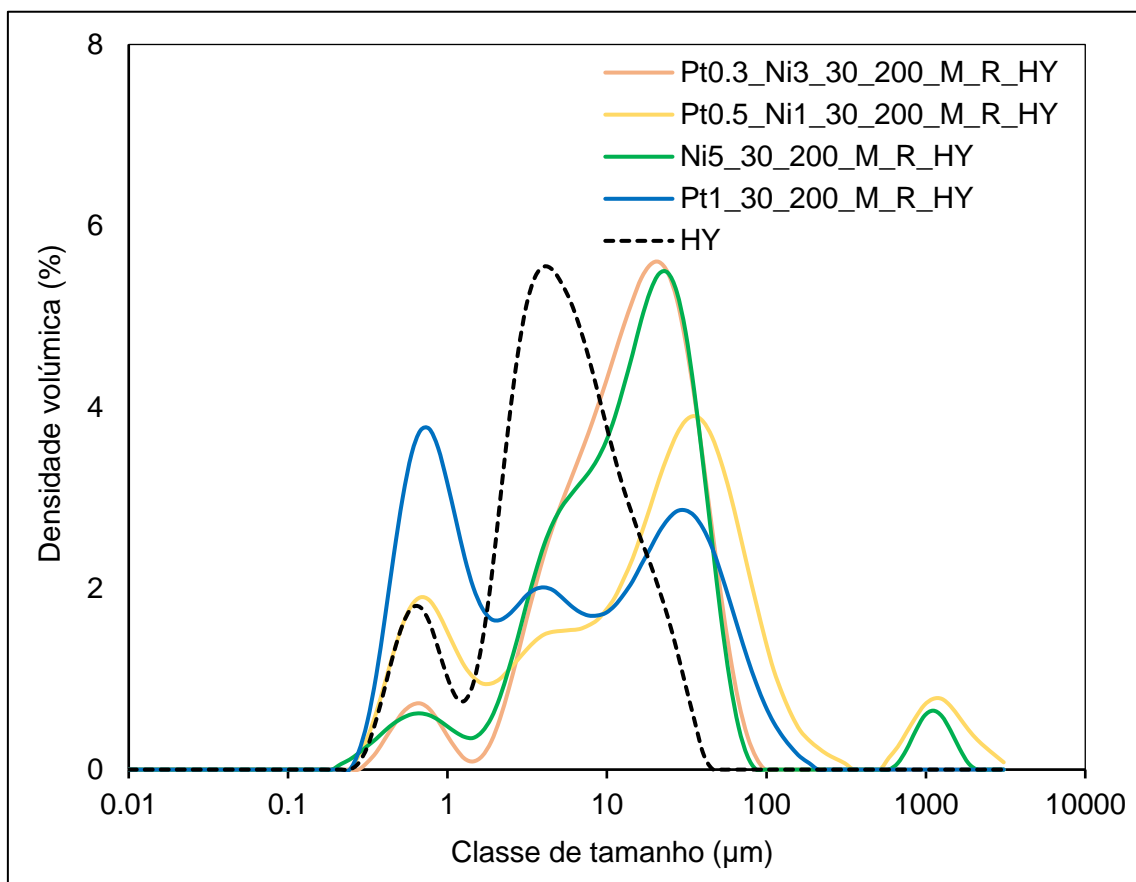


Figura 3.15 - Tamanho de partícula por difração a laser para as amostras Pt-Ni/HY

A análise da figura 3.13 permite verificar que a imobilização do precursor metálico através da técnica mecanoquímica no moinho de bolas, com diferentes condições de moagem, promove uma maior amplitude no tamanho médio das partículas. Para uma velocidade de rotação superior, ou seja, os 400 rpm selecionados, ocorre a formação a partículas de dimensões superiores, possivelmente agregados de partículas, resultantes da maior energia mecânica aplicada.

Esta conclusão é facilmente retirada da figura 3.13, visto que, as amostras Pt1_15_400_M_R_HY e Pt1_30_400_M_R_HY, submetidas à maior velocidade de rotação, apresentam uma densidade volúmica superior de partículas maiores, relativamente às amostras Pt1_15_200_M_R_HY e Pt1_30_200_M_R_HY, preparadas com menor velocidade de rotação.

No caso da amostra submetida ao tratamento mecanoquímico com Níquel (Ni5_30_200_M_R_HY), é possível visualizar que uma maior percentagem das partículas apresenta uma classe de tamanho superior e, para além desse desvio, uma parte das partículas, provavelmente constituída por agregados, possui dimensão na escala milimétrica. A figura 3.14, também permite verificar que a técnica de impregnação por solvente mínimo, proporciona uma maior dispersão da distribuição do tamanho das partículas, principalmente com uma quantidade superior de Níquel imobilizado (Ni10_I_HY).

As amostras bimetálicas presentes na figura 3.15, revelam um comportamento que combina o resultado das amostras monometálicas, como seria espectável. A amostra Pt0.3_Ni3_30_200_M_R_HY corresponde aproximadamente na íntegra à amostra Ni5_30_200_M_R_HY, visto que foi submetida a condições idênticas, apenas com diminuição da quantidade de Níquel e junção de uma pequena quantidade de Platina.

A combinação dos metais durante o processo de imobilização, pode promover a formação de ligas metálicas, resultando na visualização de agregados maiores, como é o caso da amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY. A maior heterogeneidade de classe de tamanho da amostra bimetálica, que possui partículas na gama de 1, 10, 100 e 1000 μm , poderá ser benéfica para a atividade catalítica.

3.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento, SEM

A técnica de caracterização morfológica, Microscopia Eletrónica de Varrimento, realizou-se no equipamento Phenom Pure G6 da *ThermoFisher scientific*, presente no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, apresentado na figura 3.16.



Figura 3.16 - Microscópio Eletrónico de Varrimento

As figuras 3.17 e 3.18, representam os resultados do SEM obtidos para as amostras Ni5_I_HY e Ni5_30_200_M_R_HY, onde é possível comparar a forma e tamanho dos cristais através das duas metodologias de imobilização do precursor metálico.

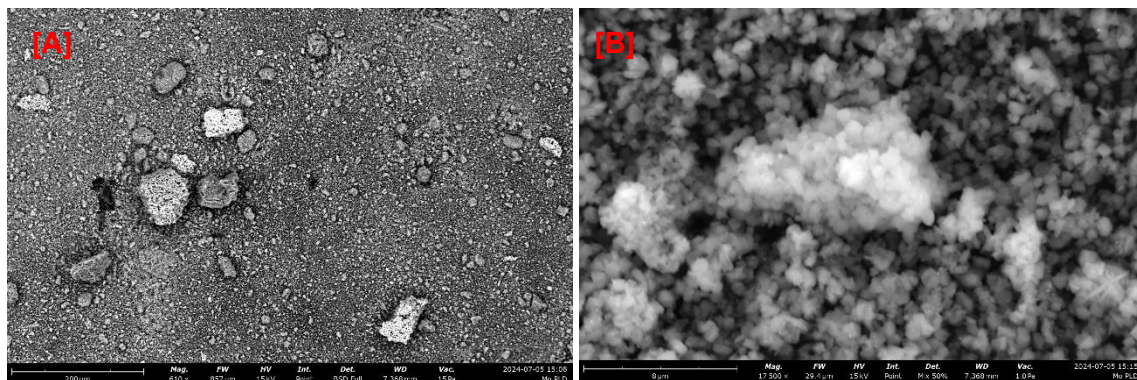


Figura 3.17 - Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) da amostra Ni5_I_HY.
[A]:610x e [B]: 17500x

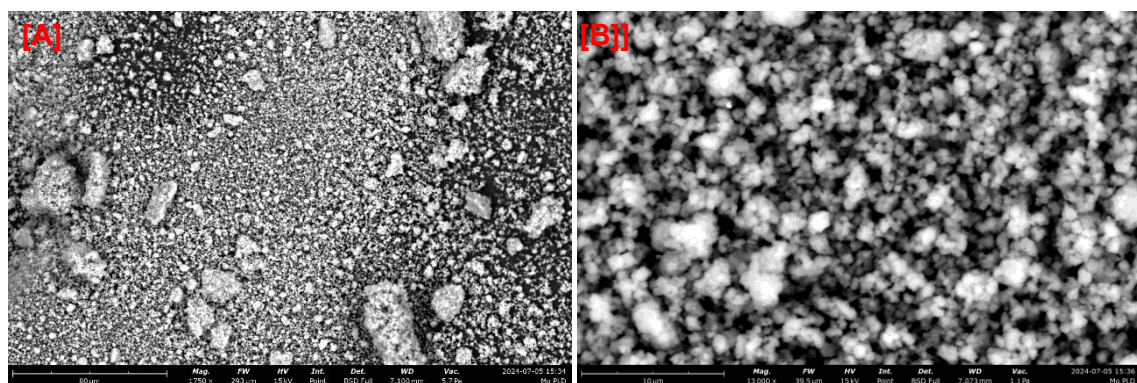


Figura 3.18 - Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) da amostra Ni5_30_200_M_R_HY.
[A]:1750x e [B]: 13000x

A técnica mecanoquímica forma partículas de dimensões significativamente inferiores à de impregnação, como se verifica através da comparação das figura 3.17 [A] e 3.18 [A] onde, para ser possível a obtenção de uma imagem idêntica para as duas amostras, foi necessário ampliar 1750x, para a amostra preparada no moinho, enquanto, para a submetida a impregnação, 610x foi suficiente. Por outro lado, considerando a ampliação de 17500x, no caso da amostra Ni5_I_HY, é possível obter uma imagem aproximada do cristal, enquanto, na amostra Ni5_30_200_M_R_HY, tal não é possível.

A deteção EDS permite averiguar que num determinado cristal, a amostra preparada através da impregnação Ni5_I_HY apresenta uma percentagem mássica de Níquel de 3.5, enquanto a amostra submetida a mecanoquímica, possui apenas 0.9, sendo que, ambas foram preparadas com 5% de Níquel. Este resultado retrata que a dispersão do metal através do método de impregnação é mais eficaz, o que vai de encontro com o observado na caracterização por análise do tamanho de partícula por difração a laser.

*Ensaaios
catalíticos*

4 Ensaio catalítico

4.1 Procedimento da reação de Hidrodesoxigenação

Os ensaios catalíticos foram efetuados no Laboratório de Química Física e Catálise do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, no reator descontínuo Parr 4590, presente na figura 4.1.



Figura 4.1 - Reator descontínuo Parr 4590

Procedimento dos testes catalíticos

- 1) Introduzir no reator a mistura reacional, com 200 mg de catalisador e 25 mL de solução 5% (v/v) de guaiacol e/ou anisol em n-heptano
- 2) Selar o reator, tendo em atenção a eventual existência de fugas
- 3) Abrir o hidrogénio, tanto a válvula de segurança na garrafa, como a de admissão
- 4) Pressurizar o reator com hidrogénio, a 6 bar
- 5) Purgar até à pressão atmosférica
- 6) Voltar a pressurizar a 6 bar
- 7) Colocar o forno e iniciar o aquecimento, até 250 °C
- 8) Impor a velocidade de rotação de 300 rpm
- 9) Após o aquecimento, recolher alíquotas a 15, 30, 60 e 120 minutos de reação

4.2 Análise dos produtos

Para a análise dos produtos, considerou-se a técnica de Cromatografia Gasosa (do acrónimo inglês *Gas Chromatography*, GC) das alíquotas líquidas provenientes do reator.

O equipamento utilizado consistiu no Cromatógrafo Gasoso, *Perkin Elmer AutoSystem*, presente na figura 4.2, com N₂ como agente transportador, com um detetor de ionização de chama (do acrónimo inglês *Flame Ionization Detector*, FID), com chama de ar e de H₂, e uma coluna DB-5MS da *Agilent*, com 30 m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro interno e 0.25 µm de espessura de filme. O perfil de temperatura da coluna encontra-se representado na tabela 4.1, bem como, na figura 4.3.



Figura 4.2 - Cromatógrafo Gasoso

Tabela 4.1 - Temperaturas consideradas no Cromatógrafo Gasoso

Temperatura do detetor	275 °C
Temperatura de injeção	250 °C
Temperatura inicial do forno	40 °C
Temperatura final do forno	200 °C
Rampa	10 °C/min

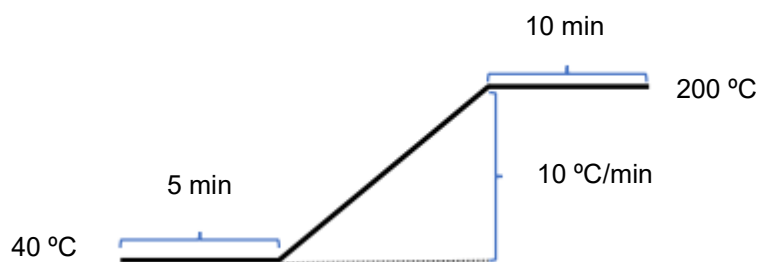


Figura 4.3 - Perfil de temperaturas no Cromatógrafo Gasoso

As áreas dos picos mediram-se com o *software* CSW32 (*Datapex*), como se verifica na figura 1 do Anexo V.

Com a finalidade de identificar corretamente alguns dos produtos que eram passíveis de dúvidas apenas com a utilização do Cromatógrafo Gasoso, recorreu-se à Cromatografia Gasosa acoplada à Espetrometria de Massa (do acrónimo inglês Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS), cujo equipamento se encontra na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. O Cromatógrafo Gasoso é da Agilent Technologies, da série 6890, com injetor com amostrador automático da Agilent 7683. O detetor de massa é da Agilent 5973N e a coluna InertCap 5MS. O software de aquisição de dados consistiu no MSD ChemStation G1701 A da Agilent e, a biblioteca utilizada denomina-se por Wiley G1035B da Agilent.

Previamente à análise dos produtos reacionais, é importante aplicar o método do padrão interno (do acrónimo inglês *Internal Standard*, IS), para recolher os fatores de resposta (Response Factor, RF), tanto dos reagentes, o guaiacol e/ou o anisol, como dos principais produtos expectáveis, de forma a garantir a fiabilidade dos valores das áreas dos picos e, consequentemente resultados de conversão e seletividade.

Este estudo realizou-se em trabalhos anteriores^{123,124} e, como tal, os resultados foram utilizados e, encontram-se presentes no Anexo V, juntamente com os tempos de retenção associados a cada um dos compostos.

Tal como se observa através da equação 4.1, a razão entre as áreas é proporcional à razão das concentrações mássicas, com o fator de resposta como declive.

Equação 4.1

$$\frac{\text{Área}_i}{\text{Área}_{IS}} = RF \times \frac{\text{Concentração}_i}{\text{Concentração}_{IS}}$$

Com a correção das áreas dos picos, é possível calcular a conversão total do reagente, ou seja, tanto do guaiacol ou do anisol ($X_{reagente}$), bem como, o rendimento (Y_P), e a seletividade (S_P), para cada produto reacional, através das equações 4.2, 4.3 e 4.4, respetivamente.

Equação 4.2

$$X_{reagente} = 1 - \frac{\text{Área}_{reagente}}{\sum \text{Área}_i}$$

Equação 4.3

$$Y_p = 1 - \frac{\dot{A}rea_p}{\sum \dot{A}rea_i}$$

Equação 4.4

$$S_p = \frac{Y_p}{X_{reagente}}$$

4.3 Esquema reacional proposto

Como mencionado anteriormente no capítulo do estudo bibliográfico, a reação de hidrodessoxigenação, envolve um conjunto de múltiplas reações, até à obtenção dos produtos livres de oxigénio.

O esquema proposto para a reação de hidrodessoxigenação do guaiacol, de acordo com os resultados catalíticos obtidos, encontra-se presente na figura 4.4.

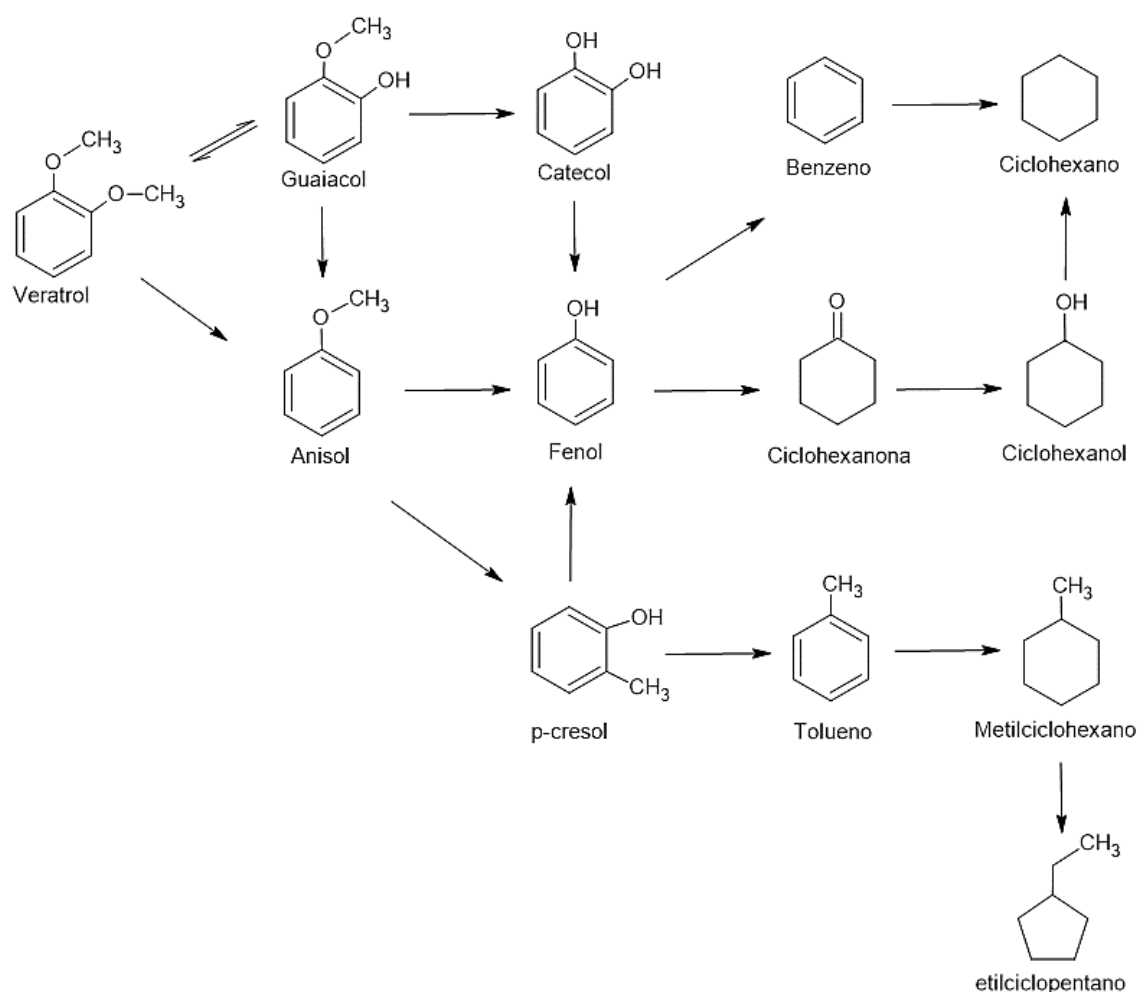


Figura 4.4 - Esquema reacional proposto para a reação de Hidrodessoxigenação do guaiacol, de acordo com os resultados catalíticos obtidos

Para além dos compostos identificados na figura 4.4, também ocorre a formação de produtos indesejados, com duas moléculas de oxigénio, isto é, di-oxigenados, que se encontram identificados na figura 4.5.

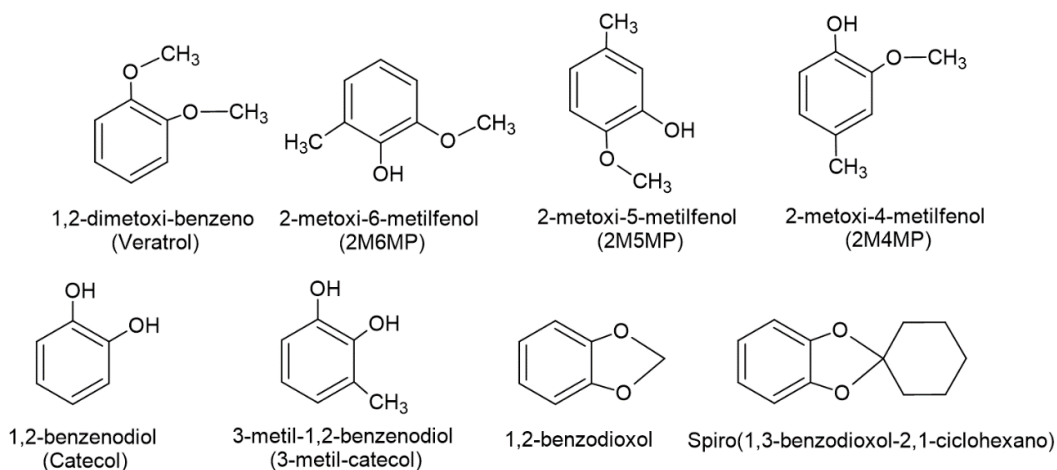


Figura 4.5 - Compostos di-oxigenados identificados na reação de Hidrodesoxigenação do guaiacol

Para a realização dos ensaios catalíticos utilizou-se, maioritariamente, guaiacol como molécula modelo, no entanto, para as amostras do zeólito HMCM-22 efetuou-se uma análise com a finalidade de comparar os resultados com o anisol como substrato. O esquema reacional associado à reação de HDO com o anisol é semelhante ao proposto para o guaiacol, visto que, o anisol resulta da transformação do guaiacol, através da reação de metilação.

Note-se que, no decorrer dos resultados catalíticos, os 60 minutos foram o tempo de reação selecionado, visto ser o mais vantajoso para a generalidade das amostras. Na figura 4.6 é possível verificar um exemplo onde, aos 60 minutos de reação, a conversão de guaiacol é superior e, aos 120 minutos ocorre desativação do catalisador. Contudo, os rendimentos obtidos para cada um dos quatro tempos reacionais, isto é, 15, 30, 60 e 120 minutos, encontram-se identificados no Anexo VI, para uma análise completa do decorrer da reação.

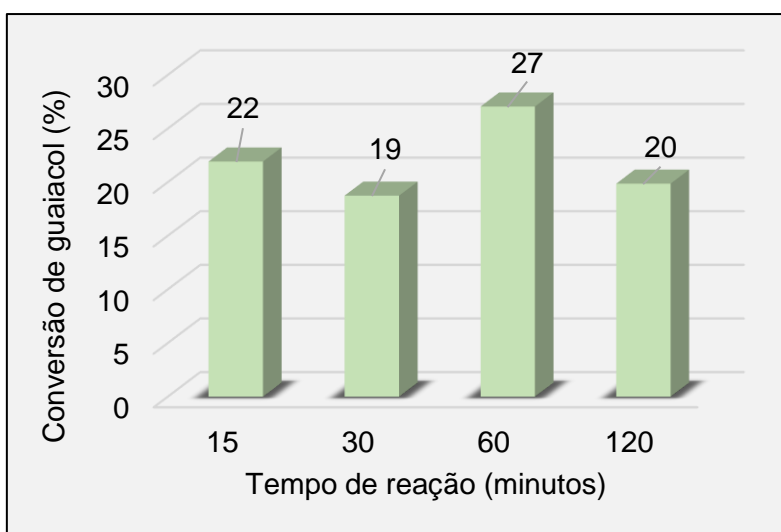


Figura 4.6 - Conversão de guaiacol ao longo do tempo, para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY

4.4 Resultados catalíticos

A designação dos produtos identificados que irá ser utilizada nas tabelas da seletividade, encontra-se presente na figura 4.7.

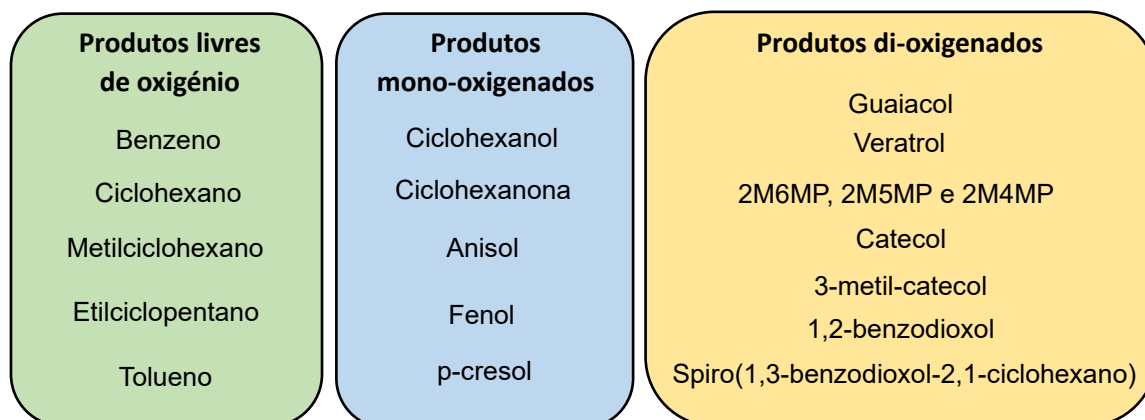


Figura 4.7 - Designação dos produtos de reação identificados

Os estudos catalíticos efetuados, dividem-se entre os dois zeólitos, HY e MCM-22, da seguinte forma:

- Zeólito HY
 - Seleção do solvente a utilizar, entre n-heptano e n-decano
 - Avaliação das melhores condições de moagem (tempo de moagem e velocidade de rotação) no moinho de bolas planetário
 - Avaliação das três técnicas de introdução da função metálica, impregnação e mecanoquímica por almofariz e moinho de bolas
 - Avaliação do tipo de função metálica, entre amostras monometálicas de Platina ou de Níquel e bimetálicas de Platina-Níquel
 - Avaliação da necessidade da etapa de redução das amostras
 - Seleção do volume reacional, entre 15, 25 e 35 mL

- Zeólito HMCM-22
 - Estudo da função metálica: Platina vs Níquel
 - Comparação da utilização de guaiacol e anisol como moléculas modelo
 - Avaliação da influência das modificações estruturais derivadas do tratamento alcalino assistido por surfactante CTAB

4.4.1 HDO com o zeólito HY

Seleção do solvente

O primeiro objetivo de estudo consistiu na seleção do solvente, sendo que, a escolha encontrava-se entre os hidrocarbonetos *n*-heptano, *n*-decano e *n*-dodecano, devido, essencialmente, ao facto de não reagirem com o guaiacol e anisol, bem como, serem bons solventes para as moléculas em estudo. A temperatura de 250 °C, pode ser propícia ao processo de *cracking* e isomerização do *n*-heptano, no entanto, com a limitação da pressurização do reator a 6 bar, isto é, a pressão na linha, a utilização de solventes com temperaturas de ebulição mais elevadas, como é o caso do *n*-decano e *n*-dodecano, impede o acréscimo da pressão autogerada e, conseqüentemente, diminuição da conversão. No caso do *n*-heptano, a pressão autogerada atinge os 20 bar, enquanto, o *n*-decano e *n*-dodecano, apenas permitem alcançar os 10 e 8 bar, respetivamente. Por esta razão, a utilização do *n*-dodecano como solvente, foi à partida desconsiderada, sendo a atividade catalítica extremamente reduzida.

Os resultados catalíticos, em termos de conversão de guaiacol e de seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para os produtos livres de oxigénio, mono-oxigenados e di-oxigenados, para a amostra Pt1_5_A_HY, com *n*-heptano e *n*-decano, encontram-se na figura 4.8 e na tabela 4.2, respetivamente.

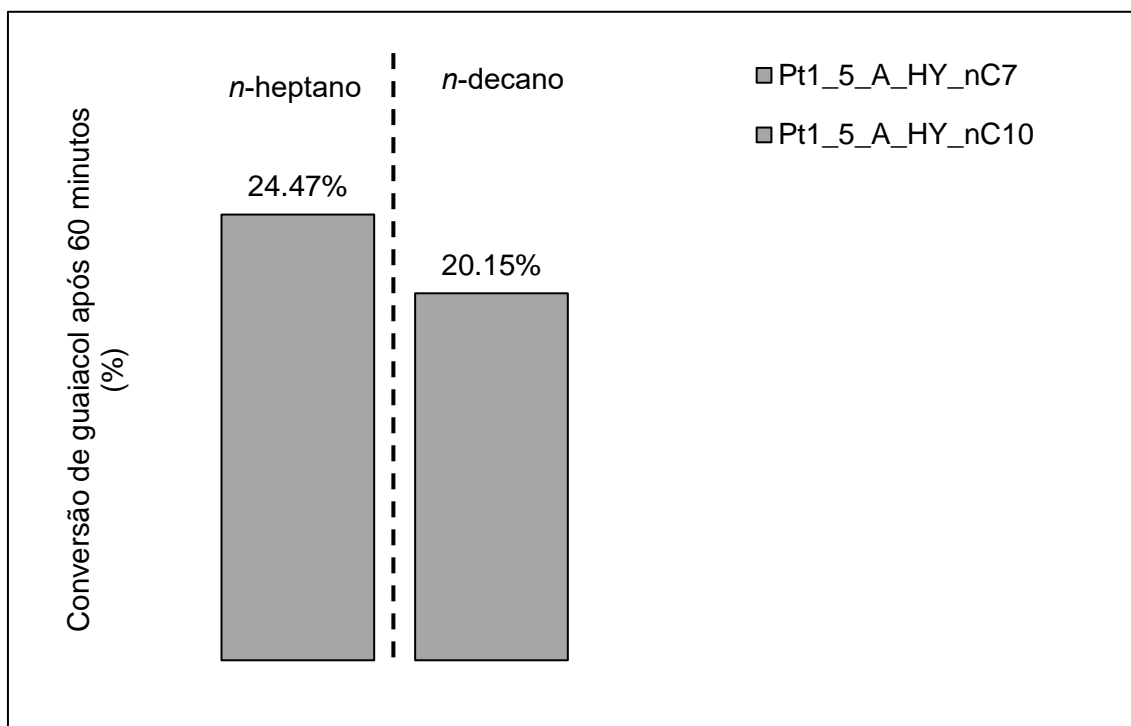


Figura 4.8 – Conversão de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para a amostra Pt1_5_A_HY, com *n*-heptano e *n*-decano como solventes.

Tabela 4.2 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_5_A_HY, com *n*-heptano e *n*-decano como solventes

Amostras	Produtos	Produtos	Produtos
	Livres de oxigénio	Mono-oxigenados	Di-oxigenados
Pt1_5_A_HY_nC7	59.58	10.82	29.60
Pt1_5_A_HY_nC10	18.18	59.09	22.73

Como se verifica através da análise dos resultados catalíticos, a utilização de *n*-heptano como solvente, é mais favorável, tanto a nível de conversão, como de seletividade para os produtos alvo, ou seja, livres de oxigénio. Tal resultado pode ser derivado da limitação de pressão, visto que, com o *n*-decano apenas se atinge 10 bar e, o guaiacol, não reage, na mesma proporção, comparativamente ao *n*-heptano.

Assim, o *n*-heptano foi selecionado como solvente e, recorrente nos restantes ensaios catalíticos.

Avaliação das condições de moagem no moinho de bolas

O segundo objetivo de estudo baseou-se na otimização das condições do moinho de bolas planetário, ao nível do tempo de moagem (15 e 30 minutos) e velocidade de rotação (200 e 400 rpm), mantendo-se o número e a dimensão das esferas.

A figura 4.9 e a tabela 4.3 representam a conversão de guaiacol e a seletividade, ao fim de 60 minutos de reação, respetivamente, para cada uma das amostras preparadas no moinho, com Platina como função metálica.

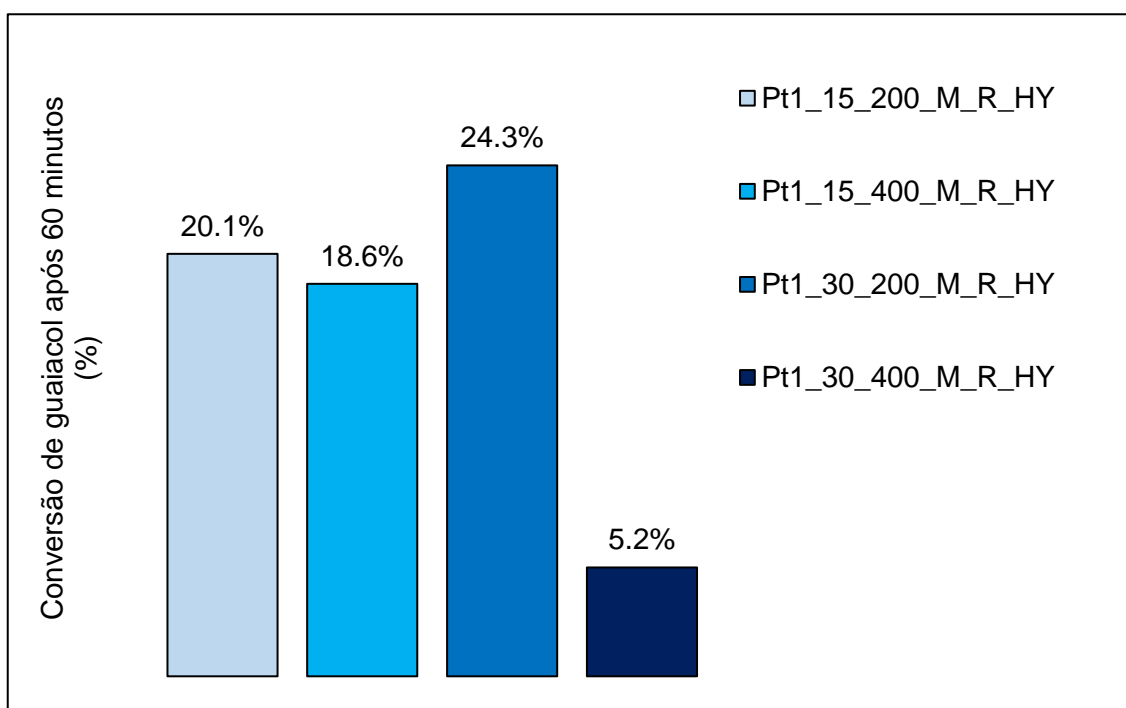


Figura 4.9 - Conversão de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt/HY preparadas por mecanoquímica com moinho de bolas

Tabela 4.3 – Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt/HY preparadas por mecanoquímica com moinho de bolas

Amostras	Produtos		
	Livres de oxigénio	Mono-oxigenados	Di-oxigenados
Pt1_15_200_M_R_HY	88.13	---	11.87
Pt1_15_400_M_R_HY	91.95	---	8.05
Pt1_30_200_M_R_HY	91.92	---	8.08
Pt1_30_400_M_R_HY	96.89	---	3.11

A análise dos resultados catalíticos das amostras preparadas no moinho, com Platina, enquadra-se na conclusão retirada das técnicas de caracterização, presente no capítulo anterior, isto é, as amostras submetidas a velocidade de rotação superior (400 rpm), Pt1_15_400_M_R_HY e Pt1_30_400_M_R_HY, apresentam uma conversão de guaiacol inferior às amostras preparadas em condições mais suaves de energia mecânica aplicada (200 rpm), Pt1_15_200_M_R_HY e Pt1_30_200_M_R_HY, tal como se observa na figura 4.9.

A amostra Pt1_30_400_M_R_HY apenas permite a conversão de cerca de 5% de guaiacol, valor extremamente reduzido, o que pode estar relacionado com a perda de cristalinidade e amorfização da estrutura, de acordo com o que já foi previamente discutido nos resultados da Difração de Raios-X e, com o bloqueio do volume microporoso, evidenciado nas Isotérmica de Adsorção de N₂. Por outro lado, em termos de seletividade para os produtos alvo, os livres de oxigénio, as amostras submetidas a condições de velocidade mais severas, aparentam assumir valores ligeiramente superiores o que poderá ser atribuído à diminuição do volume microporoso, que pode promover a seletividade de forma ao produto, permitindo apenas a difusão das moléculas mais pequenas para o exterior dos poros, e não, dos produtos pesados.

A amostra Pt1_15_200_M_R_HY atinge o rendimento máximo no início da reação e não aparenta sofrer desativação no decorrer do tempo reacional, como se encontra demonstrado na tabela 3 do Anexo VI, possivelmente devido à inferior dimensão das partículas, permitindo uma melhor proximidade entre a função metálica e os centros ácidos, prevenindo a formação de coque.

O catalisador Pt1_15_400_M_R_HY revela uma ligeira desativação a partir dos 15 minutos de reação e, aos 120 minutos a atividade decrece abruptamente com a formação acrescida de produtos mono e di-oxigenados, como indicado na tabela 4 do Anexo VI.

As condições de moagem otimizadas correspondem às associadas à amostra Pt1_30_200_M_R_HY, com um maior tempo de moagem (30 minutos) e menor velocidade de rotação (200 rpm), que permitem a obtenção de um rendimento para os produtos livres de oxigénio superior, como indicado na tabela 5 do Anexo VI, sendo, portanto, estas as condições selecionadas para a continuação dos ensaios.

Avaliação das técnicas de introdução da função metálica

A metodologia de inserção da função metálica foi um dos objetivos de estudo. Como referido no capítulo da preparação dos catalisadores, recorreu-se à impregnação por solvente mínimo (I) e mecanoquímica por almofariz (A) e moinho de bolas (M).

Na figura 4.10 e na tabela 4.4, encontram-se presentes a conversão de guaiacol, bem como, as seletividades ao fim de 60 minutos de reação, respetivamente, para as amostras de Pt/HY, preparadas através das três diferentes metodologias.

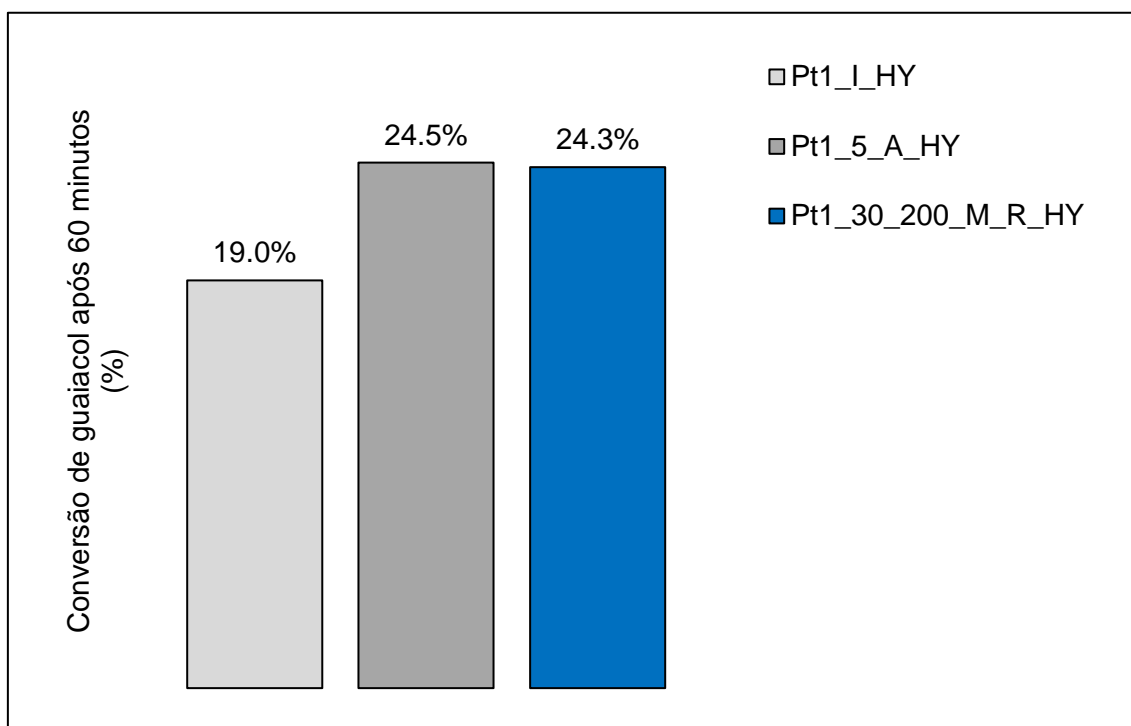


Figura 4.10 - Conversão de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt/HY preparadas pelas três diferentes metodologias

Tabela 4.4 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt/HY preparadas pelas três diferentes metodologias

Amostras	Produtos		
	Livres de oxigénio	Mono-oxigenados	Di-oxigenados
Pt1_I_HY	88.61	7.23	4.16
Pt1_5_A_HY	59.58	10.82	29.60
Pt1_30_200_M_R_HY	91.92	— — —	8.08

Como se verifica através dos resultados catalíticos das amostras Pt/HY, a técnica da mistura mecânica, quer utilizando o almofariz (A), quer o moinho de bolas (M), aumenta a conversão de guaiacol, comparativamente à impregnação por solvente mínimo que, por apresentar uma maior dispersão do tamanho de partícula, dificulta as interações dos centros ácidos do zeólito. A caracterização estrutural permite afirmar que, a técnica de impregnação provoca a perda de cristalinidade da estrutura, o que poderá reduzir a capacidade hydrogenante e, a atividade catalítica.

No entanto, a utilização de almofariz não é eficiente para promover uma boa distribuição dos centros metálicos e assim, originar as transformações catalíticas que garantem uma elevada seletividade aos produtos alvo, conseguindo apenas um valor de cerca de 60% para os produtos livres de oxigénio, comparativamente com os 92% do moinho, o que vai de encontro com a principal desvantagem deste tipo de técnica, a complexidade em obter uma pasta homogénea das partículas metálicas imobilizadas no suporte zeolítico. Assim, verificou-se que a metodologia mais vantajosa para a preparação de catalisadores bifuncionais Pt/HY corresponde à mecanoquímica com moinho de bolas.

Na figura 4.11 e na tabela 4.5, representam-se a conversão de guaiacol, bem como, as seletividades ao fim de 60 minutos de reação, respetivamente, para as amostras de Ni/HY, preparadas através de impregnação com duas composições de precursor metálico, 5 e 10 % e, mecanoquímica com diferentes condições de moagem para, novamente, comprovar o comportamento da maior aplicação de energia mecânica.

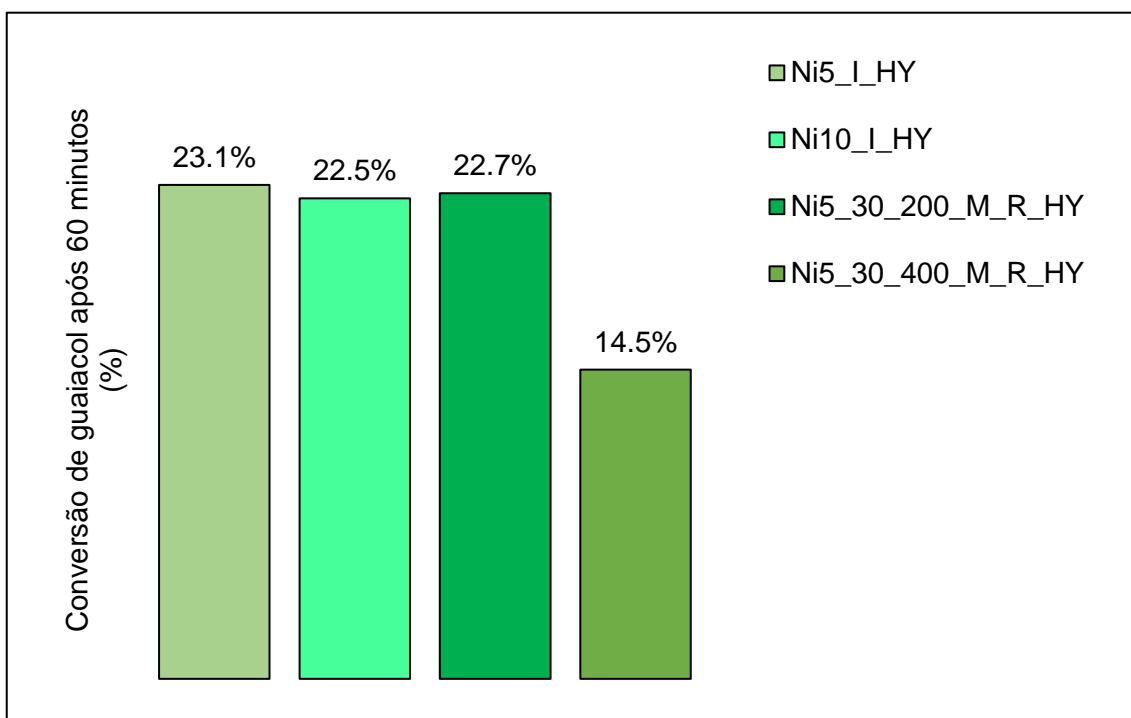


Figura 4.11 - Conversão de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Ni/HY preparadas por impregnação e mecanoquímica por moinho de bolas

Tabela 4.5 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Ni/HY preparadas por impregnação e mecanoquímica por moinho de bolas

Amostras	Produtos	Produtos	Produtos
	Livres de oxigênio	Mono-oxigenados	Di-oxigenados
Ni5_I_HY	82.30	6.03	11.67
Ni10_I_HY	71.42	— — —	28.58
Ni5_30_200_M_R_HY	88.26	— — —	11.74
Ni5_30_400_M_R_HY	54.63	— — —	45.37

Tal como discutido para as amostras Pt/HY, a mecanoquímica também pode ser considerada mais eficaz para a reação, no caso das amostras Ni/HY, visto que, apesar de os resultados de conversão de guaiacol serem semelhantes para as duas metodologias, a seletividade para os produtos livres de oxigênio é superior com a utilização da técnica mecanoquímica aquando da imobilização da função metálica, comparativamente à impregnação por solvente mínimo.

Os rendimentos presentes na tabela 8 do Anexo VI, associados à amostra Ni5_I_HY permitem evidenciar a brusca desativação do catalisador após os 60 minutos de reação, visto que, ao fim de 2 horas, o valor do rendimento para os produtos livres de oxigênio, é apenas cerca de 3%, ocorrendo uma elevada formação de compostos di-oxigenados, possivelmente, derivada da perda de cristalinidade inerente a esta metodologia de imobilização da função metálica.

No caso na amostra Ni10_I_HY, para nenhum dos tempos reacionais, existe a formação de produtos intermediários, isto é, mono-oxigenados, o que retrata a extensa produção de compostos desejados, no entanto, também existe a ocorrência da reação inversa com a formação de produtos pesados, como se verifica através da tabela 9 do Anexo VI. Por outro lado, é possível concluir que a introdução de uma quantidade superior de metal impede a formação de coque, visto que, aos 120 minutos de reação, não se verifica a perda de atividade do catalisador.

A amostra preparada através do moinho de bolas Ni5_30_200_M_R_HY apresenta o melhor valor de seletividade aos produtos livres de oxigênio, aos 60 minutos de reação, apesar da brusca desativação do catalisador posteriormente às 2 horas, onde se observa, na tabela 10 de Anexo VI, um decréscimo do rendimento para os produtos desejados de cerca de 20 para 5%

A seleção das condições de moagem associadas à amostra Ni5_30_400_M_R_HY, ou seja, uma elevada energia mecânica oriunda da acrescida velocidade de rotação, promove, mais uma vez, o colapso da estrutura cristalina, tal como se pode observar na tabela 3.1, discutida no capítulo 3, decrescendo a atividade catalítica.

Na figura 4.12 e na tabela 4.6, representam-se a conversão de guaiacol, bem como, as seletividades ao fim de 60 minutos de reação, respetivamente, para as amostras de bimetálicas de Pt-Ni/HY.

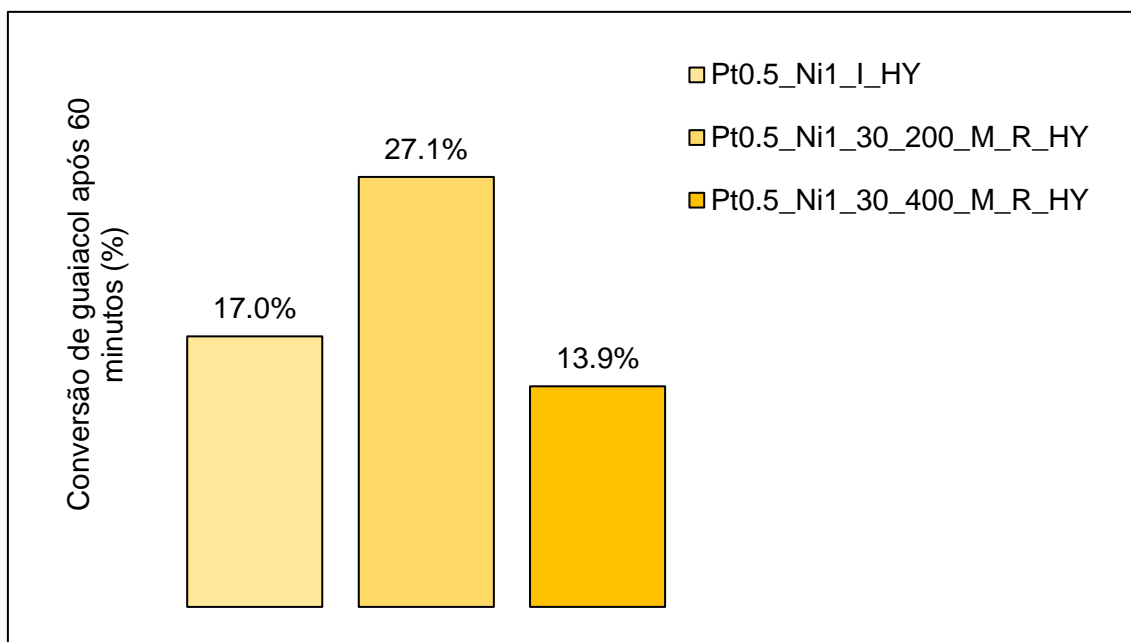


Figura 4.12 - Conversão de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras bimetálicas Pt-Ni/HY preparadas por impregnação e mecanoquímica por moinho de bolas

Tabela 4.6 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras bimetálicas Pt-Ni/HY preparadas por impregnação e mecanoquímica por moinho de bolas

Amostras	Produtos	Produtos	Produtos
	Livres de oxigénio	Mono-oxigenados	Di-oxigenados
Pt0.5_Ni1_I_HY	54.76	10.50	34.74
Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY	87.97	---	12.03
Pt0.5_Ni1_30_400_M_R_HY	47.29	---	52.71

As amostras bimetálicas seguem o comportamento evidenciado anteriormente para as monometálicas. A mecanoquímica promove a hidrodessoxigenação, comparativamente à impregnação por solvente mínimo, com uma discrepância de cerca de 10% em conversão de guaiacol.

Note-se que, mais uma vez, a aplicação de elevada energia mecânica, associada ao catalisador Pt0.5_Ni1_30_400_M_R_HY, provoca o decréscimo da atividade catalítica, conseqüente da destruição da estrutura zeolítica, ou seja, ocorre a amorfização da estrutura.

A partir da observação atenta da tabela 13 do Anexo VI, é possível concluir que, no começo da reação de HDO, o catalisador bifuncional Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY, promove a conversão de guaiacol em fenol, o principal intermediário, através da desmetoxilação direta, associada à quebra da ligação C_{aromático}-O, e, simultaneamente, este composto sofre clivagem da ligação C_{aromático}-OH e hidrogenação do anel aromática, formando os produtos alvo, livres de oxigênio, benzeno e ciclohexano, respetivamente. Por outro lado, existe uma segunda via de conversão catalítica, que permite a formação de metilciclohexano e etilciclopentano, a partir da clivagem da ligação C_{aromático}-OH do guaiacol para a produção do intermediário anisol.²⁸ Para além disso, o guaiacol sofre a reação de metilação para a formação do subproduto indesejado, o veratrol. Ao longo do tempo, a reação evolui no sentido da conversão total do fenol em benzeno e, conseqüentemente, ciclohexano, sendo que, aos 30 minutos, todo o benzeno foi hidrogenado em ciclohexano. Aos 60 minutos ocorre o pico máximo de conversão possível por parte do catalisador, não se evidenciando a presença de compostos intermediários. No entanto, ao fim de 2 horas, o catalisador perde atividade catalítica, inerente, possivelmente, à sua desativação e, o benzeno que havia sido produzido anteriormente, sofre oxidação e observa-se a formação de fenol, novamente.

Assim, na globalidade das amostras estudadas, a técnica mecanoquímica, mostrou-se mais eficaz, devido, essencialmente, à melhor dispersão das partículas metálicas e, ao facto de a moagem proporcionar a diminuição do tamanho do grão do catalisador, o que sucede na obtenção da seletividade de forma ao produto, otimizando a produção dos produtos livres de oxigênio.

Avaliação do tipo de função metálica

A avaliação do tipo de função metálica baseou-se na comparação dos resultados catalíticos das amostras monometálicas de Platina e de Níquel e das bimetálicas com duas composições de metal distintas, preparadas através da técnica mecanoquímica, em moinho de bolas (M), considerada a mais eficaz e, com as condições de moagem otimizadas anteriormente, ou seja, um 30 minutos de tempo de moagem e 200 rpm de velocidade de rotação, visto que, maiores tempos e menores velocidades são característicos da energia aplicada de maior eficiência para a reação.

A finalidade deste ensaio consistiu na redução da quantidade de Platina, visto ser um metal de elevado custo e, a substituição por Níquel, que compensa monetariamente. No entanto, em todos os estudos, a Platina apresentou uma melhor atividade catalítica, sendo que, esta substituição teria sempre de ser um compromisso entre a redução da quantidade e metálica e a obtenção de valores ainda vantajosos. Por esta razão, foram testadas duas composições distintas, onde se reduziu progressivamente a quantidade de Platina, desde o valor inicial de 1%, para 0.5 e 0.3%.

A figura 4.13 e a tabela 4.7, retratam a conversão de guaiacol e as seletividades, ao fim de 60 minutos de reação, respectivamente, para as quatro amostras mencionadas.

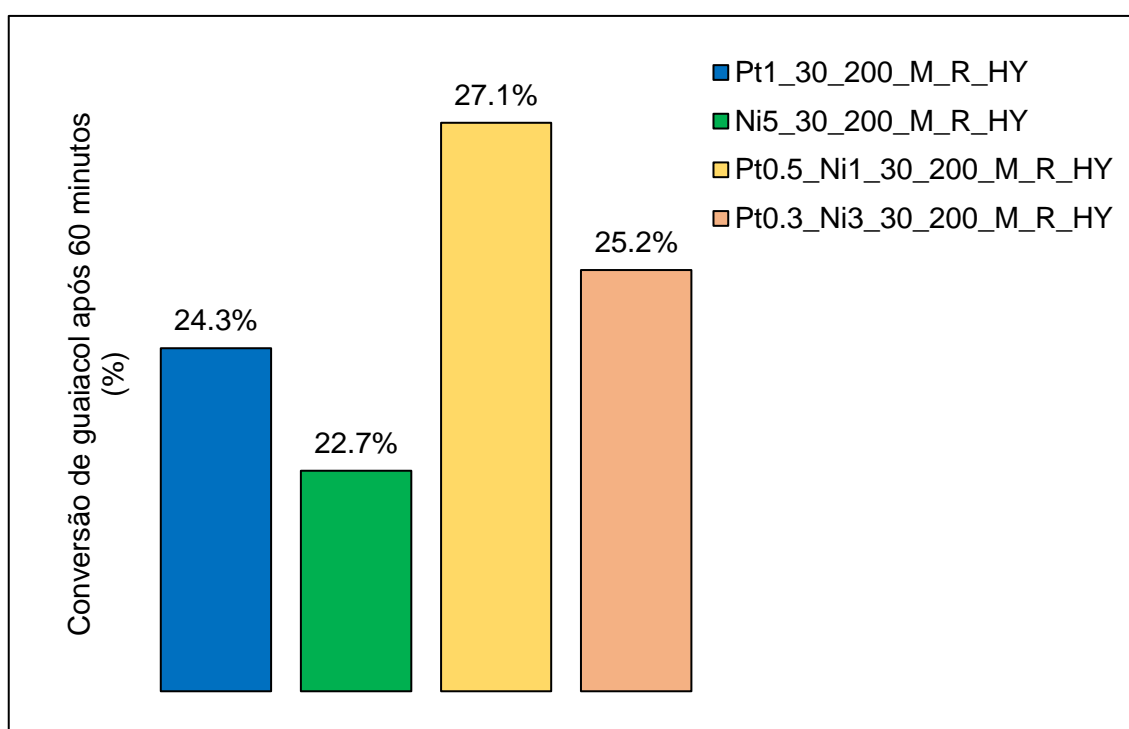


Figura 4.13 - Conversão de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras monometálicas e bimetálicas, preparadas nas condições otimizadas

Tabela 4.7 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras monometálicas e bimetálicas, preparadas nas condições otimizadas

Amostras	Produtos	Produtos	Produtos
	Livres de oxigénio	Mono-oxigenados	Di-oxigenados
Pt1_30_200_M_R_HY	91.92	---	8.08
Ni5_30_200_M_R_HY	88.26	---	11.74
Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY	87.97	---	12.03
Pt0.3_Ni3_30_200_M_R_HY	87.23	---	12.77

Primeiramente, tal como mencionado anteriormente, verifica-se que a utilização de Platina como função metálica apresenta uma atividade catalítica acrescida, comparativamente com o Níquel, mesmo com uma quantidade cinco vezes superior, ou seja, a capacidade hydrogenante do metal nobre é superior, como se conclui a partir dos resultados de conversão de guaiacol e seletividades presentes na figura 4.13 e tabela 4.8, respetivamente.

Para além disso, é espectável que a adição de Platina facilite a redução de NiO em catalisadores bimetálicos, sendo que, as espécies de radicais H dissociadas sobre os átomos de Pt são prontamente transferidas para os átomos de Ni adjacentes, promovendo a redução de NiO ao seu estado metálico.¹²⁵ Por outro lado, outro ponto bastante importante consiste no facto de os centros ativos dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni possuírem maior atividade para a reação de HDO, comparativamente aos monometálicos de Pt e Ni.¹²⁵

A combinação de Pt-Ni melhora a atividade catalítica, sendo possível obter uma maior conversão total de substrato e uma elevada seletividade para os produtos alvo. Este facto é de fácil observação, visto que, a conversão das duas amostras bimetálicas Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY e Pt0.3_Ni3_30_200_M_R_HY é superior à obtida para as amostras monometálicas preparadas nas mesmas condições de moagem Pt1_30_200_M_R_HY e Ni5_30_200_M_R_HY, mantendo valores elevados de seletividade para os produtos livres de oxigénio, na ordem dos 90%.

A sinergia entre os dois metais galvaniza a capacidade hydrogenante dos mesmos, conseqüente da proximidade entre a função metálica e o ácido de Brønsted. Por outro lado, a proximidade entre os centros metálicos e ácidos favorece a desoxigenação, através do efeito sinérgico.¹²⁶

Na tabela 15 presente no Anexo VI é possível verificar que, aos 30 minutos de reação, o catalisador Pt0.3_Ni3_30_200_M_R_HY, atinge o maior valor de rendimento entre todos os outros estudados, sendo apenas igualado pelo Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY, aos 60 minutos de reação, como se identifica na tabela 13 do Anexo VI. Assim, apesar de a atividade catalítica discriminada na figura 4.12 e na tabela 4.8, ser superior aos 60 minutos para a amostra que contém 0.5% (m/m) de Platina e 1% (m/m) de Níquel, o catalisador com menor quantidade de Platina, ou seja, 0.3% (m/m), possibilita a obtenção de resultados semelhantes, com um menor tempo reacional, o que é benéfico em termos energéticos e económicos.

Por esta razão, é fiável concluir que a combinação dos metais é favorável permitindo a redução da quantidade de Platina em 70% do valor inicial de 1% (m/m).

Avaliação da necessidade da etapa de redução das amostras

Um dos fatores que se pretendeu analisar consiste na necessidade da etapa de redução das amostras sob fluxo de hidrogénio, visto que, durante a aplicação de energia no processo de moagem poderá ocorrer a redução de algumas partículas metálicas.

Note-se que, este estudo foi efetuado tanto para as amostras monometálicas de Platina e de Níquel, como para as bimetálicas.

As figuras 4.14, 4.15 e 4.16 representam a conversão de guaiacol, ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras monometálicas de Platina e de Níquel e bimetálicas, respetivamente, preparadas no moinho, com e sem redução.

Nas tabelas 4.8, 4.9 e 4.10, encontram-se identificados os valores obtidos para as seletividades dos produtos livres de oxigénio, mono-oxigenados e di-oxigenados, para cada um dos três ensaios catalíticos.

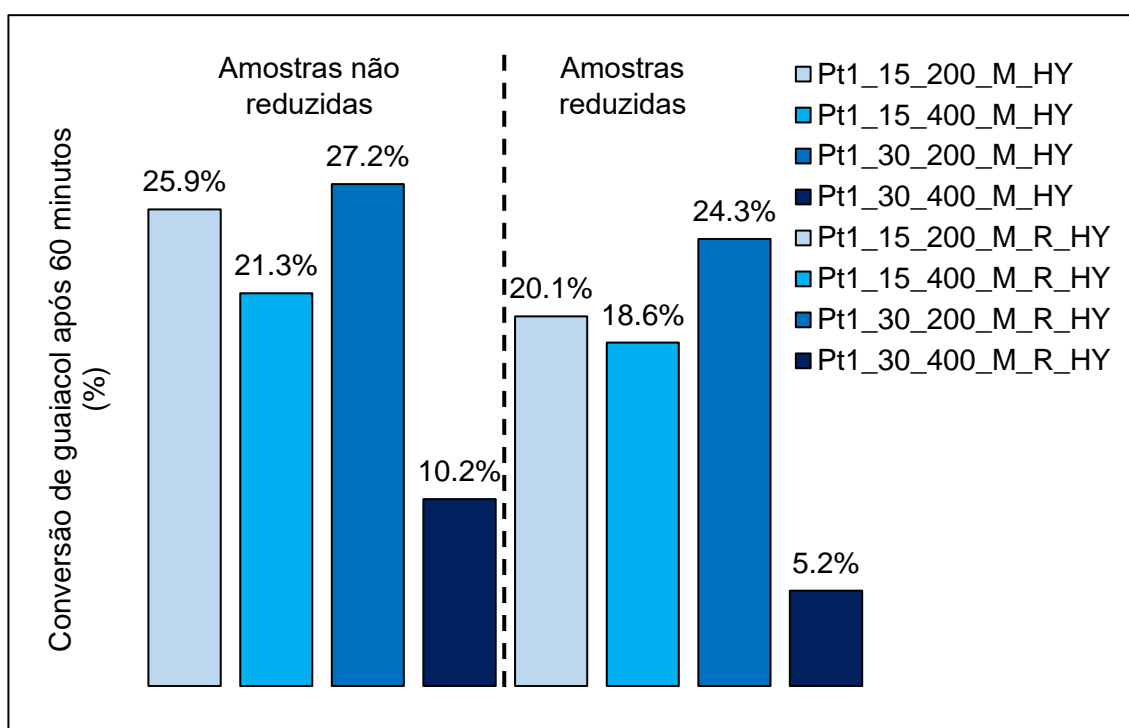


Figura 4.14 - Conversão de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt/HY preparadas no moinho, com e sem redução

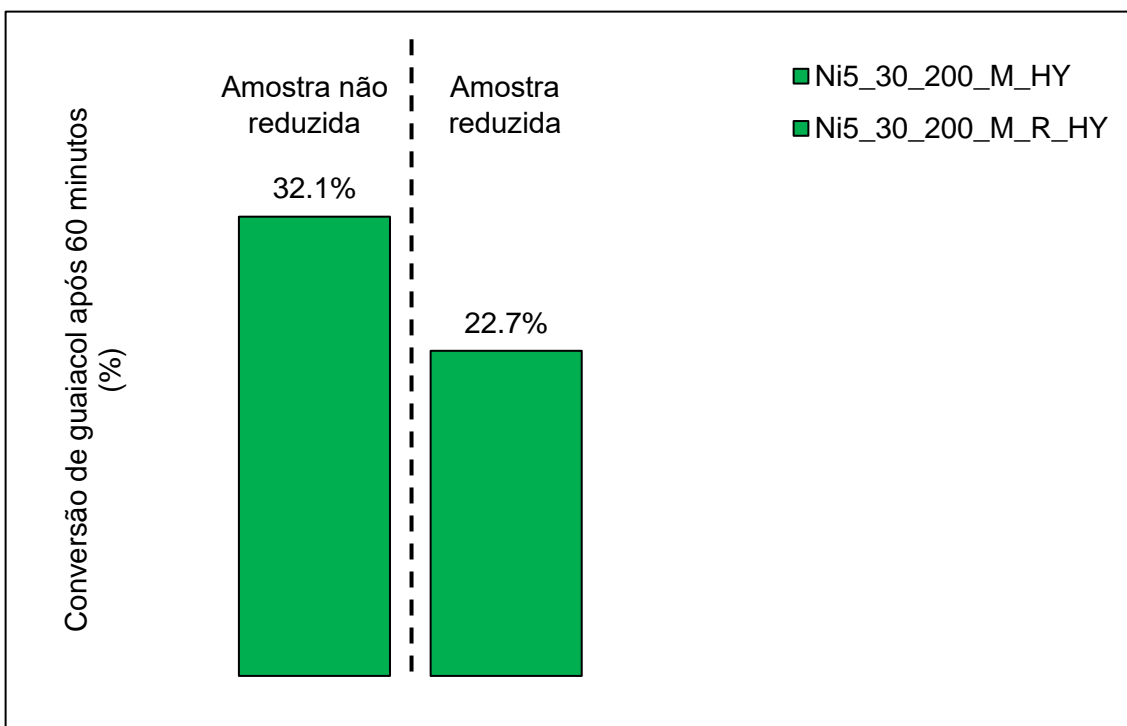


Figura 4.15 - Conversão de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Ni/HY preparadas no moinho, com e sem redução

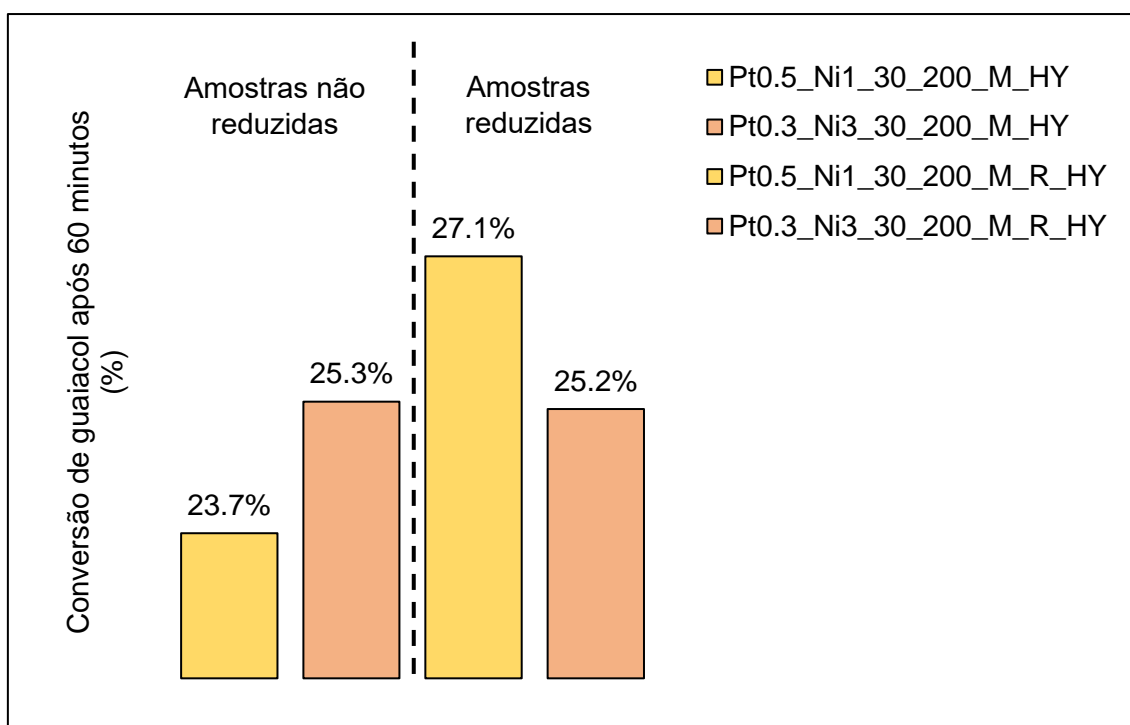


Figura 4.16 - Conversão de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt-Ni/HY preparadas no moinho, com e sem redução

Tabela 4.8 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt/HY preparadas no moinho, com e sem redução

Amostras	Produtos Livres de oxigénio	Produtos Mono-oxigenados	Produtos Di-oxigenados
Pt1_15_200_M_HY	89.00	---	11.00
Pt1_15_400_M_HY	84.77	---	15.23
Pt1_30_200_M_HY	90.03	2.98	6.99
Pt1_30_400_M_HY	90.96	3.91	5.13
Pt1_15_200_M_R_HY	88.13	---	11.87
Pt1_15_400_M_R_HY	91.95	---	8.05
Pt1_30_200_M_R_HY	91.92	---	8.08
Pt1_30_400_M_R_HY	96.89	---	3.11

Tabela 4.9 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Ni/HY preparadas no moinho, com e sem redução

Amostras	Produtos Livres de oxigénio	Produtos Mono-oxigenados	Produtos Di-oxigenados
Ni5_30_200_M_HY	73.49	21.28	5.23
Ni5_30_200_M_R_HY	88.26	---	11.74

Tabela 4.10 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt-Ni/HY preparadas no moinho, com e sem redução

Amostras	Produtos Livres de oxigénio	Produtos Mono-oxigenados	Produtos Di-oxigenados
Pt0.5_Ni1_30_200_M_HY	84.96	---	15.04
Pt0.3_Ni3_30_200_M_HY	72.22	16.85	10.93
Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY	87.97	---	12.03
Pt0.3_Ni3_30_200_M_R_HY	87.23	---	12.77

Como é possível verificar através dos resultados obtidos, a etapa de redução sob fluxo de hidrogénio, decresce a atividade catalítica para a totalidade das amostras monometálicas, com Platina e Níquel como precursor metálico. O resultado é expectável, como mencionado previamente, visto que, no decorrer do tratamento mecanoquímico é aplicada energia, que poderá reduzir algumas partículas de Platina e de Níquel, ao seu estado metálico. No entanto, seria necessário efetuar uma análise da caracterização da função metálica, para uma melhor compreensão. Por outro lado, os óxidos metálicos, produzidos durante a calcinação, podem apresentar atividade catalítica, o que explica os melhores resultados obtidos para as amostras não reduzidas. Este facto é ainda mais evidenciado no caso do Níquel, visto que, os óxidos de Níquel apresentam boa atividade catalítica.²⁰

No caso das amostras bimetálicas, a etapa de redução melhorou a conversão total de guaiacol, o que poderá estar relacionado com eventuais ligas metálicas formadas durante o processo de redução e, como mencionado no tópico anterior, é espectável que a adição de Pt facilite a redução de NiO.¹²⁵

Como se verifica através da análise dos rendimentos para os quatro tempos de reação, presentes nas tabelas do Anexo VI, a redução é benéfica para a generalidade das amostras, considerando que, permite o alcance de maiores valores de rendimento, logo no começo da reação, isto é, entre os 15 e 30 minutos.

O catalisador Ni5_30_200_M_HY, apesar de apresentar o maior valor de conversão de guaiacol aos 60 minutos de reação, possui uma seletividade para os produtos alvo inferior, como se retira da análise da tabela 20 presente no Anexo VI, visto que, uma grande parte do guaiacol apenas se transforma em fenol, não ocorrendo a reação completa, para a produção de compostos livres de oxigénio.

A presença de uma maior quantidade de metal no seu estado reduzido, evidencia uma menor perda de atividade catalítica ao longo do decorrer da reação.

Avaliação do volume reacional

O volume reacional influencia as propriedades hidrogenantes, devido à variação do número de moles de hidrogénio introduzido no reator. A título de exemplo, ao selecionar um volume reacional de 25 mL, que corresponde a metade do volume do reator, introduz-se uma maior quantidade de hidrogénio, em comparação à utilização de 35 mL, visto que, no primeiro caso, o espaço vazio no interior do reator, que dará lugar às moléculas do gás, é de 25 mL e no segundo é de 15 mL.

Com a finalidade de averiguar efetivamente o contributo da variação do volume reacional na atividade catalítica, selecionaram-se, para além dos 25 mL recorrentes, um volume superior de 35 mL e, um inferior de 15 mL. Assim, foi necessário determinar o número de moles de hidrogénio para cada um dos casos, a partir da equação de estado do virial de pressão, representada na equação 4.5.

Equação 4.5

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{Bn}{V}$$

Através da resolução da equação quadrática 4.6 em ordem ao número de moles, é possível obter os valores identificados na tabela 4.11, correspondentes a cada um dos volumes reacionais, considerando que na fase gasosa só existe hidrogénio.

Equação 4.6

$$n^2 \frac{(R + B)}{V} + nRT - PV = 0$$

Note-se que, para as três determinações de número de moles, n , se consideraram os seguintes parâmetros:

- Pressão, $P = 6$ atm, correspondente ao valor inicial de pressurização de hidrogénio
- Constante dos gases perfeitos, $R = 0.0821$ atm.L.K⁻¹.mol⁻¹
- Temperatura, $T = 523.15$ K, correspondente aos 250 °C
- Segundo coeficiente de virial, $B = 16.236$ cm³.mol⁻¹, correspondente a 523.15 K e retirado da literatura ¹²⁷

Tabela 4.11 – Número de moles de hidrogénio no interior do reator, com a variação do volume reacional

Volume reacional (mL)	Volume de Hidrogénio, V (mL)	Número de moles de H ₂ , n (mol)
15	35	0.01547
25	25	0.01105
35	15	0.00663

Assim, tal como se previa, para um volume reacional superior, o número de moles de hidrogénio introduzido no interior do reator, é menor, o que poderá afetar a capacidade de hidrogenação no decorrer da reação.

Com esta determinação, é possível conhecer o rácio de H₂/guaiacol no interior do reator. A quantidade mássica (m_{guaiacol}) e molar (n_{guaiacol}) de guaiacol calcula-se a partir das equações 4.7 e 4.8, respetivamente. A fração de guaiacol corresponde a 0.05, visto que se introduz 5% (v/v) de guaiacol em *n*-heptano.

Equação 4.7

$$m_{\text{guaiacol}} = \text{Volume reacional} \times \text{massa volúmica} \times \text{fração de guaiacol}$$

Equação 4.8

$$n_{\text{guaiacol}} = \frac{m_{\text{guaiacol}}}{\text{Massa molecular do guaiacol}}$$

A tabela 4.12 indica os valores do número de moles de guaiacol, bem como o rácio de H₂/guaiacol, para cada um dos volumes reacionais.

Tabela 4.12 – Número de moles de guaiacol e rácio H₂/guaiacol para cada volume reacional

Volume reacional (mL)	Número de moles de guaiacol, n_{guaiacol} (mol)	H ₂ /guaiacol
15	0.00671	0.72906
25	0.01118	0.31245
35	0.01564	0.13391

Os resultados catalíticos, a nível de conversão de guaiacol e seletividades, ao fim de 60 minutos de reação, para a amostra otimizada Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY, com os três volumes reacionais, encontram-se na figura 4.17 e na tabela 4.13, respetivamente.

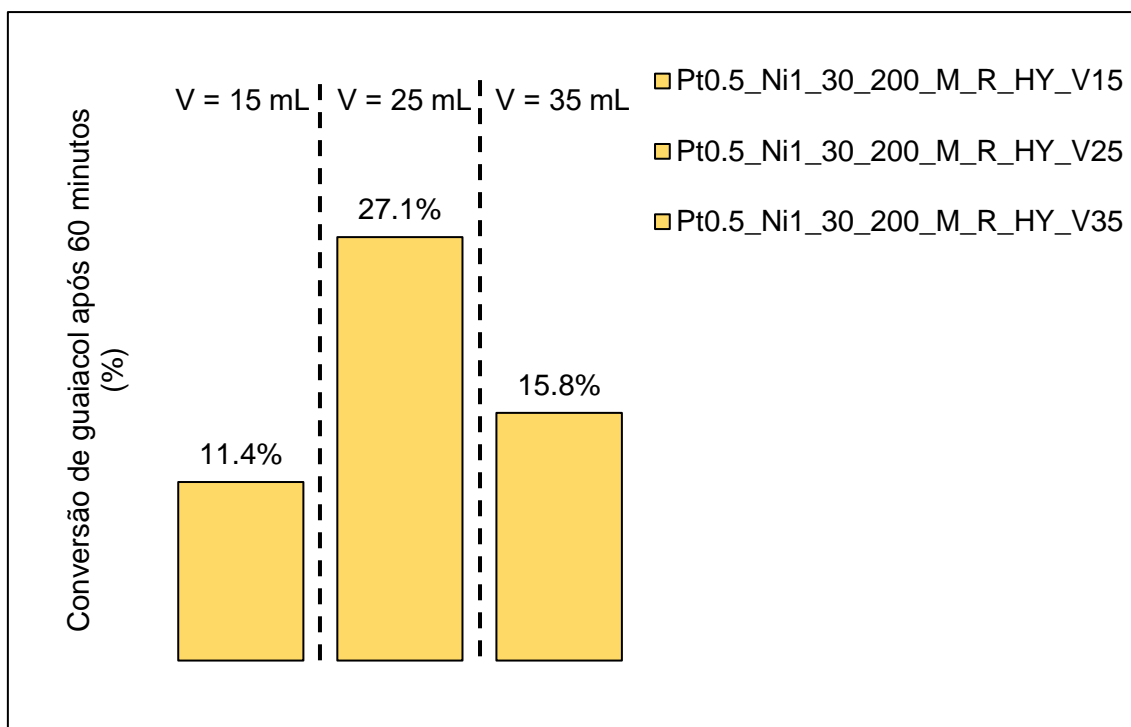


Figura 4.17 - Conversão de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY, com volumes reacionais de 15, 25 e 35 mL

Tabela 4.13 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY, com volumes reacionais de 15, 25 e 35 mL

Amostras	Produtos		
	Livres de oxigénio	Mono-oxigenados	Di-oxigenados
Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY_V15	68.57	4.27	27.16
Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY_V25	87.97	---	12.03
Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY_V35	88.11	---	11.89

O acréscimo do volume reacional para 35 mL, implica a diminuição do volume de hidrogénio para 15 mL e, conseqüentemente, do rácio de H₂/guaiacol, que pode influenciar negativamente a atividade hidrogenante. Por esta razão, a conversão reacional inferior obtida aquando do aumento do volume, vai de encontro ao espetável.

A seletividade para os produtos alvo, livres de oxigénio mantém-se sensivelmente idêntica, visto que, o aumento do volume apenas afeta a capacidade de hidrogenação e não, a seletividade de forma do catalisador, ou seja, nas mesmas condições, com menor número de moles de hidrogénio, apenas uma menor quantidade de substrato se converte em produtos.

No seguimento desta evidência, seria de esperar que, ao diminuir o volume reacional para 15 mL e, conseqüentemente aumentar o volume de hidrogénio para 35 mL, a atividade catalítica aumentasse. No entanto, tal não aconteceu e, para além de a conversão ter diminuído cerca de 16%, comparativamente à amostra padrão Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY_V25, a seletividade para os produtos alvo, desceu drasticamente, em 30%.

4.4.2 HDO com o zeólito HMCM-22

Avaliação do tipo de função metálica

O primeiro objetivo de estudo inerente ao zeólito HMCM22 consistiu na avaliação do tipo de função metálica, ou seja, a utilização de Platina ou de Níquel. Para este zeólito, contrariamente ao HY, não se considerou a análise da metodologia de imobilização da função metálica, visto que, a mecanoquímica forma cristais de dimensão inferior e seria mais complexo averiguar os resultados obtidos. Para além disso, a estrutura MWW é mais frágil comparativamente à FAU, sendo, portanto, espectável a perda de cristalinidade como consequência dos tratamentos mecanoquímicos.

A amostra sintetizada HMCM22 foi submetida à introdução da função metálica (Platina e Níquel) e, procedeu-se à reação de hidrodesoxigenação com guaiacol como substrato.

Os resultados catalíticos obtidos para os catalisadores bifuncionais Pt1_I_HMCM22 e Ni5_I_HMCM22, em termos de conversão de guaiacol e seletividades para os produtos livres de oxigénio, mono-oxigenados e di-oxigenados, ao fim de 60 minutos de tempo de reação, encontram-se representados na figura 4.18 e na tabela 4.14, respetivamente.

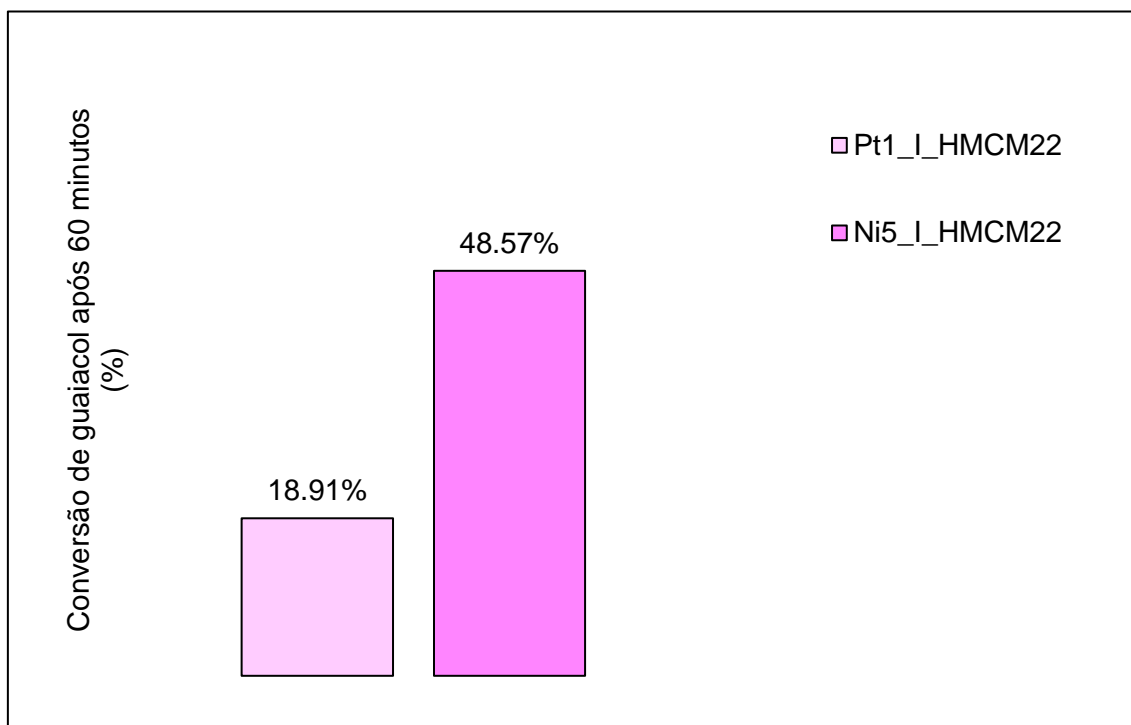


Figura 4.18 - Conversão de guaiacol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_I_HMCM22 e Ni5_I_HMCM22

Tabela 4.14 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_I_HMCM22 e Ni5_I_HMCM22

Amostras	Produtos	Produtos	Produtos
	Livres de oxigênio	Mono-oxigenados	Di-oxigenados
Pt1_I_HMCM22	79.56	3.04	17.40
Ni5_I_HMCM22	30.92	15.66	53.42

A utilização do metal nobre impregnado no suporte zeolítico, para a reação de HDO, aparenta possuir um grau de conversão inferior em cerca de 30%, comparativamente ao Níquel, como se verifica através da Figura 4.18. No entanto, é bastante mais seletivo para os produtos alvo, com um acréscimo de 50%, como indicado na tabela 4.14.

Ao considerar o rendimento para os produtos livres de oxigênio, ao fim de 60 minutos de reação, como retirado das tabelas 25 e 26 do Anexo VI, verifica-se que, as duas amostras permitem a obtenção de uma valor semelhante de cerca de 15%, o que revela que, apesar de uma maior conversão da amostra Ni5_I_HMCM22 e maior seletividade da Pt1_I_HMCM22, o rendimento final acaba por se igualar.

Assim, é possível concluir que, a imobilização de Platina é vantajosa, visto que o parâmetro da seletividade para os produtos alvo, para este tipo de estudo acarreta um maior peso.

Influência da molécula modelo na reação de HDO

Com o objetivo de analisar o comportamento da molécula modelo, procedeu-se à realização da reação de hidredesoxigenação do anisol, para posterior comparação com o estudo do guaiacol, já conhecido anteriormente. Note-se que, no tópico anterior, foi possível concluir que a inserção de Platina é vantajosa, comparativamente ao Níquel e, como tal, será essa a amostra (Pt1_I_HMCM22) utilizada para esta análise.

Os resultados catalíticos para o catalisador Pt1_I_HMCM22, tanto a nível de conversão de guaiacol e anisol, como de seletividade para os produtos livres de oxigénio, mono-oxigenados e di-oxigenados, ao fim de 60 minutos de reação, encontram-se identificados na figura 4.19 e na tabela 4.15, respetivamente.

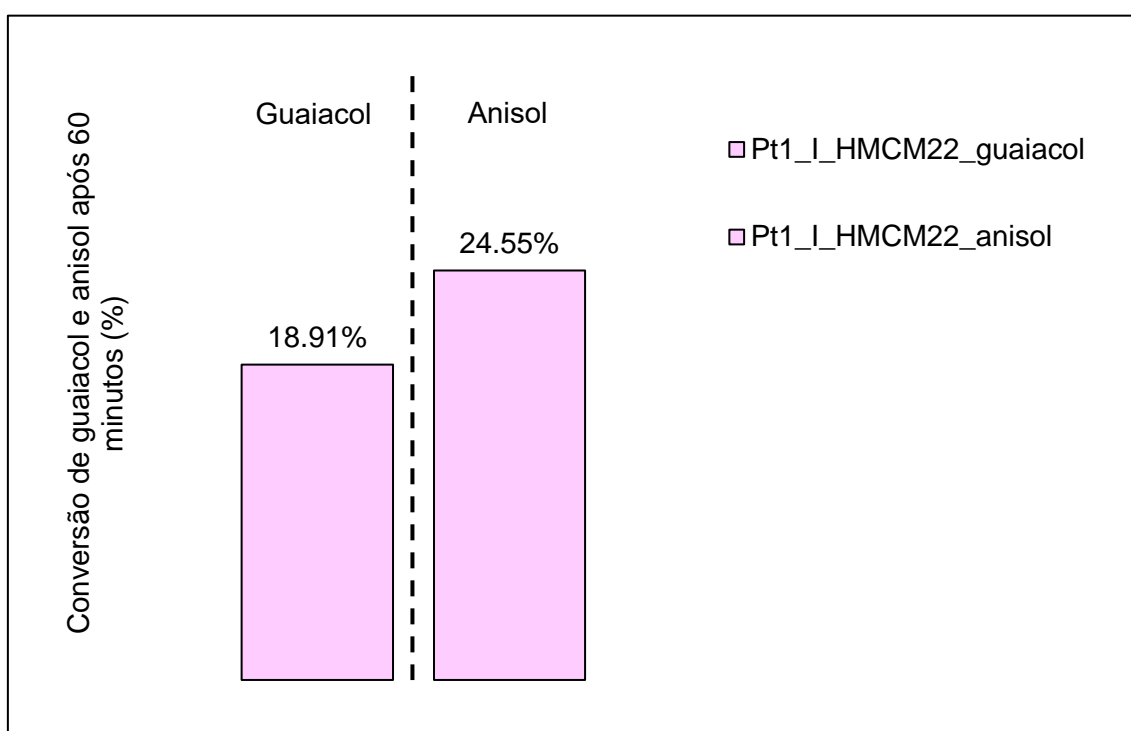


Figura 4.19 - Conversão de guaiacol e anisol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_I_HMCM22_guaiacol e Pt1_I_HMCM22_anisol

Tabela 4.15 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_I_HMCM22 e Pt1_I_HMCM22_anisol

Amostras	Produtos	Produtos	Produtos
	Livres de oxigénio	Mono-oxigenados	Di-oxigenados
Pt1_I_HMCM22_guaiacol	79.56	3.04	17.40
Pt1_I_HMCM22_anisol	76.77	— — —	23.23

A análise da conversão, presente na figura 4.19, permite verificar a maior reatividade do anisol (25%) como molécula modelo, relativamente ao guaiacol (19%), o que seria espectável considerando que o anisol possui apenas um grupo funcional oxigenado.

Em termos de seletividade para os produtos livres de oxigénio, apesar de o guaiacol ser mais favorável, os resultados assemelham-se para as duas moléculas. O anisol produz uma maior quantidade de produtos di-oxigenados, em comparação com o guaiacol, no entanto, não ocorre a formação de produtos intermédios, isto é, mono-oxigenados, retratando que, a totalidade destes produtos se converte em produtos alvo.

Contudo, a partir da observação global dos rendimentos para os produtos livres de oxigénio, com as duas moléculas modelo, presentes nas tabelas 25 (Pt1_I_HMCM22_guaiacol) e 27 (Pt1_I_HMCM22_anisol) do Anexo VI, o anisol é benéfico, permitindo a obtenção de um valor de 19%, comparativamente com os 15% conseguidos com o guaiacol.

Assim, o anisol foi a molécula modelo selecionada no decorrer do estudo do zeólito HMCM-22.

Influência do tratamento alcalino assistido por surfactante

A reação de hidredesoxigenação catalisada pelo zeólito HMCM-22 de partida submetido às modificações estruturais oriundas do tratamento alcalino assistido por surfactante, foi efetuada com a utilização de anisol como substrato, em detrimento do guaiacol.

Os resultados catalíticos, isto é, a conversão de anisol, bem como, as seletividades para os produtos livres de oxigênio, mono-oxigenados e di-oxigenados, ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras do HMCM22 de partida (Pt1_I_HMCM22) e, para as submetidas ao tratamento alcalino assistido por surfactante, com as três diferentes concentrações de Hidróxido de Sódio (Pt1_I_HMCM22_C_0.05, Pt1_I_HMCM22_C_0.1 e Pt1_I_HMCM22_C_0.2), encontram-se representados na figura 4.20 e na tabela 4.16, respectivamente.

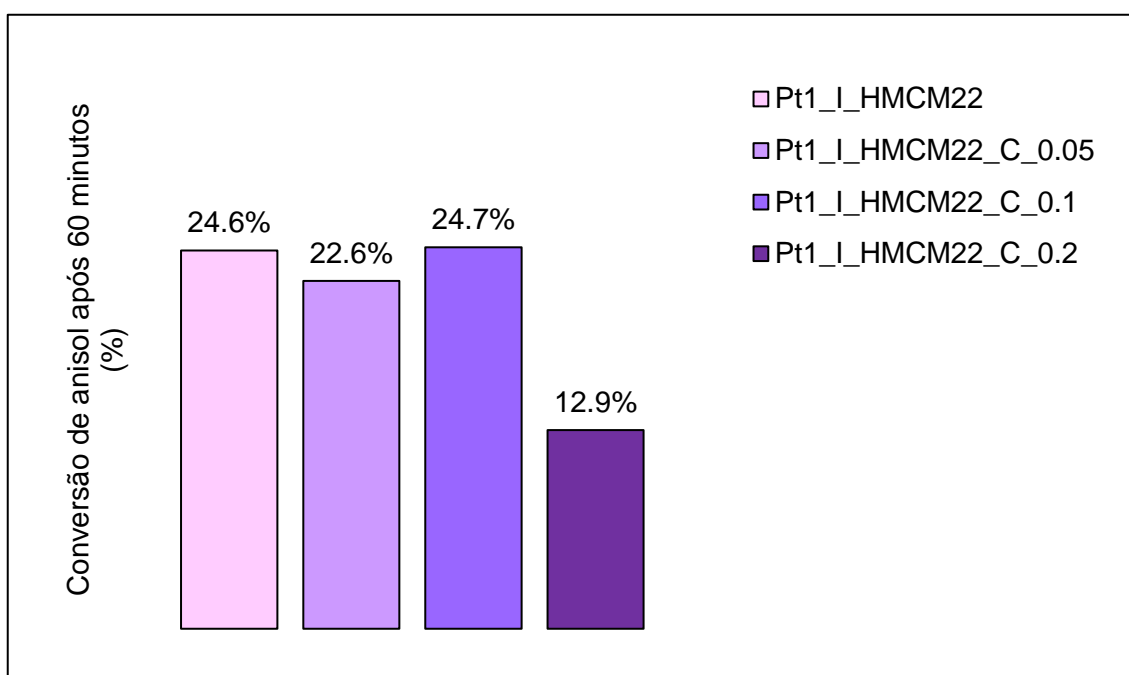


Figura 4.20 - Conversão de anisol ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_I_HMCM22, Pt1_I_HMCM22_C_0.05, Pt1_I_HMCM22_C_0.1 e Pt1_I_HMCM22_C_0.2

Tabela 4.16 - Seletividade ao fim de 60 minutos de reação, para as amostras Pt1_I_HMCM22, Pt1_I_HMCM22_C_0.05, Pt1_I_HMCM22_C_0.1 e Pt1_I_HMCM22_C_0.2

Amostras	Produtos Livres de oxigênio	Produtos Mono-oxigenados	Produtos Di-oxigenados
Pt1_I_HMCM22	76.77	---	23.23
Pt1_I_HMCM22_C_0.05	60.51	---	39.49
Pt1_I_HMCM22_C_0.1	43.71	---	56.29
Pt1_I_HMCM22_C_0.2	73.76	26.24	---

Tal como mencionado no capítulo da caracterização, o catalisador modificado com a maior concentração de NaOH, o Pt1_I_HMCM22_C_0.2, sofre uma perda de cristalinidade de cerca de 30%, o que lhe poderá conferir alguma seletividade de forma adicional aos reagentes, visto que, através da tabela 4.16, que retrata as seletividades, esta amostra, evidencia a maior seletividade para os produtos livres de oxigénio, não formando quaisquer produtos di-oxigenados, em nenhum dos tempos reacionais, excetuando a pequena quantidade de guaiacol produzida aos 15 minutos, como se verifica através da tabela 30 do Anexo VI. Para além disso, em termos dos produtos mono-oxigenados o catalisador apenas produz fenol, contrariamente às restantes, o que não é considerado muito problemático, visto que, este composto apresenta o mesmo número de oxigénios que o substrato, o anisol e, pode ser facilmente desmetoxilado diretamente em benzeno.

*Conclusões e
perspetivas futuras*

5 Conclusões e perspectivas futuras

O presente trabalho consistiu, fundamentalmente, no estudo de catalisadores bifuncionais, que conferem o suporte ácido e a função metálica, na reação de hidredesoxigenação (HDO) de moléculas oxigenadas presentes na biomassa. O guaiacol correspondeu à molécula modelo recorrente na maioria das análises, devido à sua constituição de dois grupos funcionais $C_{\text{aromático}}-O$. No entanto, em algumas das amostras, também se estudou o efeito do anisol como molécula modelo, uma vez que possui uma maior reatividade. Para este fim, foram preparados catalisadores à base de dois tipos de suporte, o zeólito comercial HY e o HMCM-22, sintetizado de acordo com um protocolo descrito na bibliografia e já previamente utilizado pelo grupo de investigação onde se desenvolveu o presente trabalho. Como função metálica, recorreu-se a Platina e Níquel e, mistura dos dois metais, posteriormente reduzidos, em alguns casos de estudo, por uma etapa de redução sob fluxo de hidrogénio.

A imobilização da função metálica no suporte zeolítico, seguiu três metodologias diferentes, denominadas por impregnação por solvente mínimo, mecanoquímica com almofariz com um tempo de moagem de 5 minutos e, mecanoquímica com moinho de bolas planetário, onde se variou o tempo de moagem entre 15 e 30 minutos, bem como, a velocidade de rotação, entre 200 e 400 rpm.

Para a caracterização estrutural, textural e morfológica das amostras, efetuaram-se diversas técnicas, designadas por Difração de Raios-X pelo método dos pós, Isotérmicas de Adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, Análise do Tamanho de Partícula por Difração a Laser e Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).

A reação de HDO foi realizada num reator descontínuo Parr sob pressão de hidrogénio. Os produtos de reação foram analisados por Cromatografia Gasosa e, em alguns casos, por Cromatografia Gasosa acoplada Espetrometria de Massa.

A caracterização estrutural efetuada por Difração de Raios-X pelo método dos pós, revelou que, as amostras preparadas por mecanoquímica com moinho de bolas e, submetidas à aplicação superior de energia, ou seja, um tempo de moagem de 30 minutos e velocidade de rotação de 400 rpm, apresentam perda de cristalinidade. A isotérmica de adsorção de N_2 efetuada a esta amostra (Pt1_30_400_M_R_HY) suporta a conclusão retirada, uma vez que revelou uma diminuição acentuada no volume microporoso e, como consequência do bloqueio do acesso a este tipo de poros.

Assim, suportado pelas técnicas de caracterização, os ensaios catalíticos, demonstraram a reduzida atividade das amostras submetidas a maior energia durante a moagem. Por outro lado, os catalisadores preparados com menor aplicação de energia, apresentaram uma melhor atividade catalítica, visualizada através do maior rendimento para os produtos livres de oxigénio. Com esta informação, as condições de moagem ótimas corresponderam a um tempo de 30 minutos e velocidade de rotação de 200 rpm.

Relativamente à técnica utilizada para introduzir a função metálica, tanto a impregnação por solvente mínimo, como a não redução do metal, originam a perda de cristalinidade da estrutura. A análise das isotérmicas de adsorção de N₂ das amostras preparadas por impregnação (Ni5_I_HY) e por mecanoquímica (Ni5_30_200_M_R_HY), demonstra que a primeira possui um menor decréscimo no volume microporoso, possivelmente resultante da heterogeneidade das partículas metálicas presentes no interior dos poros do zeólito, o que está ainda por confirmar devido a não ter sido realizada atempadamente a caracterização da função metálica dos catalisadores. Na globalidade das amostras estudadas, a técnica mecanoquímica por moinho de bolas mostrou ser a mais eficaz para a obtenção da seletividade aos produtos alvo, isto é, livres de oxigénio.

A utilização de Platina como função metálica apresentou uma atividade catalítica acrescida, comparativamente ao Níquel, comprovando que a capacidade hydrogenante do metal nobre é superior. A combinação dos metais Pt-Ni durante o processo de imobilização resultou na sinergia entre os dois metais o que revelou ser benéfico para a atividade catalítica. O ensaio catalítico efetuado com o catalisador bimetálico Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY comprova esta conclusão, visto que possui o maior rendimento em produtos livres de oxigénio na reação de HDO, sendo esta, a amostra preparada nas condições consideradas ótimas.

O acréscimo do volume reacional para 35 mL, implica a diminuição do volume de hidrogénio para 15 mL e, conseqüentemente, do rácio de H₂/guaiacol, o que influenciou negativamente a atividade hydrogenante. Por outro lado, ao diminuir o volume reacional para 15 mL e, conseqüentemente aumentar o volume de hidrogénio para 35 mL, a atividade catalítica também diminuiu e, como tal, verificou-se que a seleção de um volume reacional de 25 mL, beneficia a atividade catalítica.

Relativamente ao tratamento alcalino assistido por surfactante efetuado ao zeólito HMCM-22, a Difração de Raios-X, permitiu concluir que, a utilização de concentrações de NaOH superiores a 0.1M promovem perda de cristalinidade da estrutura.

Por esta razão, a amostra submetida à maior concentração de base, Pt1_I_HMCM22_C_0.2, possui alguma seletividade de forma adicional aos reagentes, como provável consequência das alterações estruturais e texturais.

Como conclusão global do trabalho, é possível afirmar que os objetivos pretendidos foram atingidos, tendo-se identificado as condições reacionais e catalíticas otimizadas.

Em termos de perspectivas futuras, ainda muito poderá ser realizado como continuação do trabalho, como por exemplo:

- Exploração de outras condições operatórias do reator
- Caracterização da acidez dos catalisadores por Desadsorção a Temperatura Programada (*Temperature Programmed Desorption*, TPD), de forma a verificar a sua influência no comportamento catalítico
- Caracterização da função metálica por Microscopia Eletrónica de Transmissão
- Caracterização da função metálica por Redução a Temperatura Programada (*Temperature Programmed Reduction*, TPR)

*Referências
bibliográficas*

6 Referências bibliográficas

1. Zhong J, Pérez-Ramírez J, Yan N. Biomass valorisation over polyoxometalate-based catalysts. *Green Chem.* 2021;23(1):18-36. doi:10.1039/D0GC03190A
2. Allen DT, Shonnard DR. *Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*. Pearson Education; 2001.
3. Dinçer I. *Comprehensive Energy Systems. Part A, Energy Fundamentals*. Elsevier; 2018.
4. Tanveer A, Dongdong Z. A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: The story told so far. *Energy Rep.* 2020;6:1973-1991. doi:10.1016/j.egy.2020.07.020
5. Valle B, Remiro A, García-Gómez N, Gayubo AG, Bilbao J. Recent research progress on bio-oil conversion into bio-fuels and raw chemicals: a review. *J Chem Technol Biotechnol.* 2019;94(3):670-689. doi:10.1002/jctb.5758
6. Attia M, Farag S, Chaouki J. Upgrading of Oils from Biomass and Waste: Catalytic Hydrodeoxygenation. *Catalysts.* 2020;10(12):1381. doi:10.3390/catal10121381
7. Graça I, Lopes JM, Cerqueira HS, Ribeiro MF. Bio-oils Upgrading for Second Generation Biofuels. *Ind Eng Chem Res.* 2013;52(1):275-287. doi:10.1021/ie301714x
8. He Z, Wang X. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catal Sustain Energy.* 2012;1. doi:10.2478/cse-2012-0004
9. Pawar A, Panwar NL, Salvi BL. Comprehensive review on pyrolytic oil production, upgrading and its utilization. *J Mater Cycles Waste Manag.* 2020;22(6):1712-1722. doi:10.1007/s10163-020-01063-w
10. Feroso J, Pizarro P, Coronado JM, Serrano DP. Advanced biofuels production by upgrading of pyrolysis bio-oil. *WIREs Energy Environ.* 2017;6(4):e245. doi:10.1002/wene.245
11. Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy.* 2012;38:68-94. doi:10.1016/j.biombioe.2011.01.048
12. Pourzolfaghar H, Abnisa F, Wan Daud WMA, Aroua MK. Atmospheric hydrodeoxygenation of bio-oil oxygenated model compounds: A review. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2018;133:117-127. doi:10.1016/j.jaap.2018.04.013
13. Marker TL, Felix LG, Linck MB, Roberts MJ. Integrated hydrolysis and hydroconversion (IH²) for the direct production of gasoline and diesel fuels or blending components from biomass, part 1: Proof of principle testing. *Environ Prog Sustain Energy.* 2012;31(2):191-199. doi:10.1002/ep.10629
14. Regmi YN, Mann JK, McBride JR, et al. Catalytic transfer hydrogenolysis of organosolv lignin using B-containing FeNi alloyed catalysts. *Catal Today.* 2018;302:190-195. doi:10.1016/j.cattod.2017.05.051

15. Kim S, Kwon EE, Kim YT, et al. Recent advances in hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates over heterogeneous catalysts. *Green Chem.* 2019;21(14):3715-3743. doi:10.1039/C9GC01210A
16. Furimsky E. Catalytic hydrodeoxygenation. *Appl Catal Gen.* 2000;199(2):147-190. doi:10.1016/S0926-860X(99)00555-4
17. Li N, Tompsett GA, Huber GW. Renewable High-Octane Gasoline by Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation of C₅ and C₆ Carbohydrates over Pt/Zirconium Phosphate Catalysts. *ChemSusChem.* 2010;3(10):1154-1157. doi:10.1002/cssc.201000140
18. Wang X, Arai M, Wu Q, Zhang C, Zhao F. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics - a review on the active sites of supported metal catalysts. *Green Chem.* 2018;20(9):1929-1961. doi:10.1039/C8GC00482J
19. Patil ML, Lali AM, Dalai AK. Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil model compound for production of fuel grade oil. *Asia-Pac J Chem Eng.* 2019;14(4):e2317. doi:10.1002/apj.2317
20. Murtala. AM, Joon JC, Y Y, Y. H. TY, Yu-Chuan L, Hwei LV. A review on catalytic hydrodeoxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts. *Renew Sustain Energy Rev.* 2021;138:110667. doi:10.1016/j.rser.2020.110667
21. Si Z, Zhang X, Wang C, Ma L, Dong R. An Overview on Catalytic Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil and Its Model Compounds. *Catalysts.* 2017;7(6):169. doi:10.3390/catal7060169
22. Shafaghat H, Rezaei PS, Ashri Wan Daud WM. Effective parameters on selective catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds of pyrolysis bio-oil to high-value hydrocarbons. *RSC Adv.* 2015;5(126):103999-104042. doi:10.1039/C5RA22137D
23. Wang H, Wang S ao, Guo L, Qiao C, Tian Y. Hierarchical ZSM-5 supported Ni catalysts for hydrodeoxygenation of phenolics: Effect of reactant volumes and substituents. *Chem Eng J.* 2023;455:140647. doi:10.1016/j.cej.2022.140647
24. Sirous-Rezaei P, Jae J, Ha JM, et al. Mild hydrodeoxygenation of phenolic lignin model compounds over FeReOx/ZrO₂ catalyst: zirconia and rhenium oxide as efficient dehydration promoters. *Green Chem.* 2016;18(7):1839-1854. doi:10.1039/C5GC03061G
25. Bykova MV, Bulavchenko OA, Ermakov DYu, Lebedev MYu, Yakovlev VA, Parmon VN. Guaiacol hydrodeoxygenation in the presence of Ni-containing catalysts. *Catal Ind.* 2011;3(1):15-22. doi:10.1134/S2070050411010028
26. Gonçalves VOO, Brunet S, Richard F. Hydrodeoxygenation of Cresols Over Mo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ Sulfided Catalysts. *Catal Lett.* 2016;146(8):1562-1573. doi:10.1007/s10562-016-1787-5
27. Mortensen PM, Grunwaldt JD, Jensen PA, Jensen AD. Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil. *ACS Catal.* 2013;3(8):1774-1785. doi:10.1021/cs400266e
28. Lee H, Kim H, Yu MJ, et al. Catalytic Hydrodeoxygenation of Bio-oil Model Compounds over Pt/HY Catalyst. *Sci Rep.* 2016;6(1):28765. doi:10.1038/srep28765

29. Robinson AM, Hensley JE, Medlin JW. Bifunctional Catalysts for Upgrading of Biomass-Derived Oxygenates: A Review. *ACS Catal.* 2016;6(8):5026-5043. doi:10.1021/acscatal.6b00923
30. Nimmanwudipong T, Runnebaum RC, Block DE, Gates BC. Catalytic Conversion of Guaiacol Catalyzed by Platinum Supported on Alumina: Reaction Network Including Hydrodeoxygenation Reactions. *Energy Fuels.* 2011;25(8):3417-3427. doi:10.1021/ef200803d
31. Granados Fócil AA, Granados Fócil S, Conde Sotelo VM, et al. Development of Bifunctional Hydrodeoxygenation Catalyst Rh-HY for the Generation of Biomass-Derived High-Energy-Density Fuels. *Energy Technol.* 2019;7(6):1801112. doi:10.1002/ente.201801112
32. Han Q, Rehman MU, Wang J, et al. The synergistic effect between Ni sites and Ni-Fe alloy sites on hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols. *Appl Catal B Environ.* 2019;253:348-358. doi:10.1016/j.apcatb.2019.04.065
33. Lu J, Liu X, Yu G, et al. Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Cyclohexanol Catalyzed by Nanoporous Nickel. *Catal Lett.* 2020;150(3):837-848. doi:10.1007/s10562-019-02967-5
34. Jin W, Gandara-Loe J, Pastor-Pérez L, et al. Guaiacol hydrotreatment in an integrated APR-HDO process: Exploring the promoting effect of platinum on Ni-Pt catalysts and assessing methanol and glycerol as hydrogen sources. *Renew Energy.* 2023;215:118907. doi:10.1016/j.renene.2023.118907
35. Zhang J, Sun J, Wang Y. Recent advances in the selective catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates to arenes. *Green Chem.* 2020;22(4):1072-1098. doi:10.1039/C9GC02762A
36. Ju C, Li M, Fang Y, Tan T. Efficient hydro-deoxygenation of lignin derived phenolic compounds over bifunctional catalysts with optimized acid/metal interactions. *Green Chem.* 2018;20(19):4492-4499. doi:10.1039/C8GC01960F
37. Anderson E, Crisci A, Murugappan K, Román-Leshkov Y. Bifunctional Molybdenum Polyoxometalates for the Combined Hydrodeoxygenation and Alkylation of Lignin-Derived Model Phenolics. *ChemSusChem.* 2017;10(10):2226-2234. doi:10.1002/cssc.201700297
38. Geng Y, Lang M, Li G, Yin W, Yang Z, Li H. Hydrodeoxygenation of Vanillin over Ni₂P/Zeolite Catalysts: Role of Surface Acid Density. *Catal Lett.* 2023;153(3):911-920. doi:10.1007/s10562-022-04021-3
39. Tian Y, Guo L, Qiao C, Sun Z, Yamauchi Y, Liu S. Dynamics-driven tailoring of sub-nanometric Pt-Ni bimetals confined in hierarchical zeolite for catalytic hydrodeoxygenation. *Appl Catal B Environ.* 2023;336:122945. doi:10.1016/j.apcatb.2023.122945
40. Liu Y, Yu H, Fu Y, et al. Effect of promoter in hierarchical hollow Pt/Beta catalysts on the hydrodeoxygenation of phenol. *Fuel.* 2022;317:123534. doi:10.1016/j.fuel.2022.123534
41. Martínez-Klimov ME, Mäki-Arvela P, Vajglová Z, et al. Bifunctional Pt Catalysts Supported on a Zeolite-Binder Matrix for the Hydrodeoxygenation of Isoeugenol for

- Renewable Jet Fuel Production. *Top Catal.* 2023;66(17-18):1296-1309. doi:10.1007/s11244-023-01836-1
42. Wang X, Lv Y, Zhu S, Wang X, Deng C. Phosphoric Acid Modification of H β Zeolite for Guaiacol Hydrodeoxygenation. *catalysis.* 2021;11. doi:10.3390/catal11080962
 43. Gutiérrez-Rubio S, Berenguer A, Přeč J, et al. Guaiacol hydrodeoxygenation over Ni₂P supported on 2D-zeolites. *Catal Today.* 2020;345:48-58. doi:10.1016/j.cattod.2019.11.015
 44. Mastinu, Kumar, Maccarinelli, et al. Zeolite Clinoptilolite: Therapeutic Virtues of an Ancient Mineral. *Molecules.* 2019;24(8):1517. doi:10.3390/molecules24081517
 45. Margeta K, Farkaš A. Introductory Chapter: Zeolites - From Discovery to New Applications on the Global Market. In: *Zeolites - New Challenges.* IntechOpen; 2020. doi:10.5772/intechopen.92907
 46. Guisnet M, Ribeiro FR. *Zeólitos Um Nanomundo Ao Serviço Da Catálise.* Fundação Calouste Gulbenkian; 2004.
 47. Weitkamp J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ion.* 2000;131(1-2):175-188. doi:10.1016/S0167-2738(00)00632-9
 48. Figueiredo JL, Ribeiro FR. *Catálise Heterógena.* 2th ed. Fundação Calouste Gulbenkian; 2007.
 49. Qu H, Ma Y, Li B, Wang L. Hierarchical zeolites: synthesis, structural control, and catalytic applications. *Emergent Mater.* 2020;3(3):225-245. doi:10.1007/s42247-020-00088-z
 50. Flanigen EM. Chapter 2 - Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. In: *Introduction to Zeolite Science and Practice.* Vol 58. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier; 1991:13-34.
 51. M. Filipa Ribeiro, Auguste Fernandes. Zeólitos: o Fascínio da Natureza e da Ciência. *Bol Soc Port Quím.* Published online September 1, 2014:35. doi:10.52590/M3.P666.A30001910
 52. Van Speybroeck V, Hemelsoet K, Joos L, Waroquier M, Bell RG, Catlow CRA. Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry. *Chem Soc Rev.* 2015;44(20):7044-7111. doi:10.1039/C5CS00029G
 53. AlOthman Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials.* 2012;5(12):2874-2902. doi:10.3390/ma5122874
 54. Dragomirova R, Wohlrab S. Zeolite Membranes in Catalysis—From Separate Units to Particle Coatings. *Catalysts.* 2015;5(4):2161-2222. doi:10.3390/catal5042161
 55. Carvalho AP, Nunes N, Martins A. Chapter 7 – Hierarchical Zeolites: Preparation, Properties and Catalytic Applications. In: *Comprehensive Guide for Mesoporous Materials.* Vol 3: Properties and Development. Mahmood Aliofkhazraei. Nova Science Publishers; 2015:147-211.
 56. Corma A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *J Catal.* 2003;216(1-2):298-312. doi:10.1016/S0021-9517(02)00132-X

57. Martins A, Nunes N, Carvalho AP, Martins LMDRS. Zeolites and Related Materials as Catalyst Supports for Hydrocarbon Oxidation Reactions. *Catalysts*. 2022;12(2):154. doi:10.3390/catal12020154
58. Luo W, Cao W, Bruijninx PCA, Lin L, Wang A, Zhang T. Zeolite-supported metal catalysts for selective hydrodeoxygenation of biomass-derived platform molecules. *Green Chem*. 2019;21(14):3744-3768. doi:10.1039/C9GC01216H
59. Deutschmann O, Knözinger H, Kochloefl K, Turek T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. 2009. doi:10.1002/14356007.a05_313.pub2
60. Kasakov S, Shi H, Camaioni DM, et al. Reductive deconstruction of organosolv lignin catalyzed by zeolite supported nickel nanoparticles. *Green Chem*. 2015;17(11):5079-5090. doi:10.1039/C5GC02160J
61. Gilkey MJ, Panagiotopoulou P, Mironenko AV, Jenness GR, Vlachos DG, Xu B. Mechanistic Insights into Metal Lewis Acid-Mediated Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to 2-Methylfuran. *ACS Catal*. 2015;5(7):3988-3994. doi:10.1021/acscatal.5b00586
62. Braga AAC, Morgon NH. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Quím Nova*. 2007;30(1):178-188. doi:10.1590/S0100-40422007000100030
63. Edañol YDG, Usman KAS, Buenviaje S JrC, Mantua ME, Payawan L JrM. Utilizing Silica from Rice Hull for the Hydrothermal Synthesis of Zeolite Y. *KIMIKA*. 2018;29(1):17-21. doi:10.26534/kimika.v29i1.17-21
64. Baerlocher C, McCusker LB, Olson D. *Atlas of Zeolite Framework Types*. 6th rev. ed. Elsevier; 2007.
65. Linares N, Silvestre-Albero AM, Serrano E, Silvestre-Albero J, García-Martínez J. Mesoporous materials for clean energy technologies. *Chem Soc Rev*. 2014;43(22):7681-7717. doi:10.1039/C3CS60435G
66. Corma A, Corell C, Pérez-Pariente J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. *Zeolites*. 1995;15(1):2-8. doi:10.1016/0144-2449(94)00013-I
67. Machado V, Rocha J, Carvalho AP, Martins A. Modification of MCM-22 zeolite through sequential post-synthesis treatments. Implications on the acidic and catalytic behaviour. *Appl Catal Gen*. 2012;445-446:329-338. doi:10.1016/j.apcata.2012.09.001
68. Zi W, Hu Z, Jiang X, et al. Morphology Regulation of Zeolite MWW via Classical/Nonclassical Crystallization Pathways. *Molecules*. 2023;29(1):170. doi:10.3390/molecules29010170
69. Arean CO, Delgado MR, Nachtigall P, et al. Measuring the Brønsted acid strength of zeolites – does it correlate with the O–H frequency shift probed by a weak base? *Phys Chem Chem Phys*. 2014;16(21):10129-10141. doi:10.1039/C3CP54738H
70. Li K, Valla J, Garcia-Martinez J. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. *ChemCatChem*. 2014;6(1):46-66. doi:10.1002/cctc.201300345
71. Rocha JDGD, Macuvele DLP, Andrade CJD, Riella HG, Padoin N, Soares C. Advances and Environmental Aspects on the Synthesis of Hierarchical Zeolites

- Revisited: a state-of-the-art description. *J Environ Chem Eng.* 2023;11(2):109397. doi:10.1016/j.jece.2023.109397
72. Zhang K, Ostraat ML. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. *Catal Today.* 2016;264:3-15. doi:10.1016/j.cattod.2015.08.012
 73. Nanda ASF, Kadja GTM. Bio-based templates for generating hierarchical zeolites: an overview for greener synthesis pathway. *J Porous Mater.* 2024;31(4):1155-1173. doi:10.1007/s10934-024-01586-9
 74. Khan W, Jia X, Wu Z, Choi J, Yip A. Incorporating Hierarchy into Conventional Zeolites for Catalytic Biomass Conversions: A Review. *Catalysts.* 2019;9(2):127. doi:10.3390/catal9020127
 75. Tao H, Li C, Ren J, Wang Y, Lu G. Synthesis of mesoporous zeolite single crystals with cheap porogens. *J Solid State Chem.* 2011;184(7):1820-1827. doi:10.1016/j.jssc.2011.05.023
 76. Malgras V, Tang J, Wang J, et al. Fabrication of Nanoporous Carbon Materials with Hard- and Soft-Templating Approaches: A Review. *J Nanosci Nanotechnol.* 2019;19(7):3673-3685. doi:10.1166/jnn.2019.16745
 77. Hartmann M, Thommes M, Schwieger W. Hierarchically-Ordered Zeolites: A Critical Assessment. *Adv Mater Interfaces.* 2021;8(4):2001841. doi:10.1002/admi.202001841
 78. Groen JC, Peffer LAA, Moulijn JA, Pérez-Ramírez J. Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent. *Chem – Eur J.* 2005;11(17):4983-4994. doi:10.1002/chem.200500045
 79. Serrano DP, Escola JM, Pizarro P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chem Soc Rev.* 2013;42(9):4004-4035. doi:10.1039/C2CS35330J
 80. Peron DV, Zholobenko VL, De Melo JHS, et al. External surface phenomena in dealumination and desilication of large single crystals of ZSM-5 zeolite synthesized from a sustainable source. *Microporous Mesoporous Mater.* 2019;286:57-64. doi:10.1016/j.micromeso.2019.05.033
 81. Ji D, Liu H, Wang X, et al. Mesostructured Y zeolite from NaY with low Si/Al by one-step method based on bifunctional surfactant. *Mater Chem Phys.* 2017;196:284-287. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.04.059
 82. Imbachi-Gamba CF, Villa AL. Statistical analysis of the influence of synthesis conditions on the properties of hierarchical zeolite Y. *Mater Today Chem.* 2021;20:100442. doi:10.1016/j.mtchem.2021.100442
 83. Sachse A, García-Martínez J. Surfactant-Templating of Zeolites: From Design to Application. *Chem Mater.* 2017;29(9):3827-3853. doi:10.1021/acs.chemmater.7b00599
 84. Mendoza-Castro MJ, Serrano E, Linares N, García-Martínez J. Surfactant-Templated Zeolites: From Thermodynamics to Direct Observation. *Adv Mater Interfaces.* 2021;8(4):2001388. doi:10.1002/admi.202001388

85. Sachse A, Grau-Atienza A, Jardim EO, Linares N, Thommes M, García-Martínez J. Development of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites through Surfactant-Templating. *Cryst Growth Des.* 2017;17(8):4289-4305. doi:10.1021/acs.cgd.7b00619
86. Ivanova II, Kuznetsov AS, Yuschenko VV, Knyazeva EE. Design of composite micro/mesoporous molecular sieve catalysts. *Pure Appl Chem.* 2004;76(9):1647-1657. doi:10.1351/pac200476091647
87. Shan W, Tau D, Yuping L, Zhang Y, Zichun Y. A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve. *Catal Commun.* 2005;6:87-91. doi:10.1016/j.catcom.2004.11.005
88. García-Martínez J, Johnson M, Valla J, Li K, Ying JY. Mesostructured zeolite Y—high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. *Catal Sci Technol.* 2012;2(5):987. doi:10.1039/c2cy00309k
89. Ying JY, Garcia-Martinez J. Mesostructured zeolitic materials, and methods of making and using the same. Published online October 27, 2005:1-22.
90. Li K, Beaver M, Speronello B, García-Martínez J. Surfactant-Templated Mesostructuring of Zeolites: From Discovery to Commercialization. In: García-Martínez J, Li K, eds. *Mesoporous Zeolites*. 1st ed. Wiley; 2015:321-348. doi:10.1002/9783527673957.ch10
91. Martins A, Neves V, Moutinho J, Nunes N, Carvalho AP. Friedel-Crafts acylation reaction over hierarchical Y zeolite modified through surfactant mediated technology. *Microporous Mesoporous Mater.* 2021;323:111167. doi:10.1016/j.micromeso.2021.111167
92. Martins A, Amaro B, Santos MSCS, Nunes N, Elvas-Leitão R, Carvalho AP. Hierarchical Zeolites Prepared Using a Surfactant-Mediated Strategy: ZSM-5 vs. Y as Catalysts for Friedel–Crafts Acylation Reaction. *Molecules.* 2024;29(2):517. doi:10.3390/molecules29020517
93. Batalha N, Pinard L, Bouchy C, Guillon E, Guisnet M. n-Hexadecane hydroisomerization over Pt-HBEA catalysts. Quantification and effect of the intimacy between metal and protonic sites. *J Catal.* 2013;307:122-131. doi:10.1016/j.jcat.2013.07.014
94. Xu D, Lv H, Liu B. Encapsulation of Metal Nanoparticle Catalysts Within Mesoporous Zeolites and Their Enhanced Catalytic Performances: A Review. *Front Chem.* 2018;6:550. doi:10.3389/fchem.2018.00550
95. Matveeva VG, Bronstein LM. Design of Bifunctional Nanocatalysts Based on Zeolites for Biomass Processing. *Nanomaterials.* 2023;13(16):2274. doi:10.3390/nano13162274
96. Mehrabadi BAT, Eskandari S, Khan U, White RD, Regalbuto JR. A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. In: *Advances in Catalysis*. Vol 61. Elsevier; 2017:1-35. doi:10.1016/bs.acat.2017.10.001
97. Bueno AC, Mayer M, Weber M, Bechelany M, Klotz M, Farrusseng D. Impregnation Protocols on Alumina Beads for Controlling the Preparation of Supported Metal Catalysts. *Catalysts.* 2019;9(7):577. doi:10.3390/catal9070577

98. Acevedo-Córdoba LF, Vargas-Montañez OJ, Velasco-Rozo EA, et al. Mechanochemical approach for the preparation of technical catalysts. *Catal Today*. Published online November 2023:114474. doi:10.1016/j.cattod.2023.114474
99. Do JL, Friščić T. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. *ACS Cent Sci*. 2017;3(1):13-19. doi:10.1021/acscentsci.6b00277
100. Rainer DN, Morris RE. New avenues for mechanochemistry in zeolite science. *Dalton Trans*. 2021;50(26):8995-9009. doi:10.1039/D1DT01440D
101. Saepurahman, Hashaikh R. Insight into ball milling for size reduction and nanoparticles production of H-Y zeolite. *Mater Chem Phys*. 2018;220:322-330. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.08.080
102. Majano G, Borchardt L, Mitchell S, Valtchev V, Pérez-Ramírez J. Rediscovering zeolite mechanochemistry – A pathway beyond current synthesis and modification boundaries. *Microporous Mesoporous Mater*. 2014;194:106-114. doi:10.1016/j.micromeso.2014.04.006
103. Akçay K, Sirkecioğlu A, Tatlıer M, Savaşçı ÖT, Erdem-Şenatalar A. Wet ball milling of zeolite HY. *Powder Technol*. 2004;142(2-3):121-128. doi:10.1016/j.powtec.2004.03.012
104. Bashir S, Liu J. Nanocharacterization. In: *Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy*. Elsevier; 2015:117-180. doi:10.1016/B978-0-12-801528-5.00003-8
105. Weller MT. *Inorganic Materials Chemistry*. Oxford University Press; 1994.
106. Csicsery S. Studies in Surface Science and Catalysis. *Microporous Mesoporous Mater*. 2005;89:325-327. doi:10.1016/j.micromeso.2005.10.010
107. Pereira MM, Figueiredo JL. *Catalysis from theory to application: an integrated course*. Imprensa da Universidade de Coimbra; 2008. doi:10.14195/978-989-26-0410-7
108. G. JG, J. SA, G. T, M. WC. Adsorption of chromium from aqueous solution onto activated charcoal cloth. *Carbon*. 1993;31(3):487-492. doi:10.1016/0008-6223(93)90138-Z
109. Everett DH. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl Chem*. 1972;31(4):577-638. doi:10.1351/pac197231040577
110. Gregg SJ, Sing KSW. *Adsorption, Surface Area, and Porosity*. Academic Press; 1991.
111. Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. Chapter 4 - Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas–Solid Interface. In: Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K, eds. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press; 1999:93-115. doi:10.1016/B978-012598920-6/50005-1
112. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*. 2015;87(9-10):1051-1069. doi:10.1515/pac-2014-1117

113. Lippens B. Studies on pore systems in catalysts V. The t method. *J Catal.* 1965;4(3):319-323. doi:10.1016/0021-9517(65)90307-6
114. Karnaukhov AP. On the application of the t-plot method to real microporous systems. In: *Surface Area Determination*. Butterworth-Heinemann; 1970:141-142. doi:10.1016/B978-0-408-70077-1.50015-4
115. Sing KSW. Utilisation of adsorption data in the BET region. In: *Surface Area Determination*. Butterworth-Heinemann; 1970:25-42. doi:10.1016/B978-0-408-70077-1.50008-7
116. Rouquerol J, Rouquerol F, Sing K. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Elsevier; 1998.
117. Linchao P. Indetermination of particle sizing by laser diffraction in the anomalous size ranges. *J Quant Spectrosc Radiat Transf.* Published online 2017:20-25. doi:10.1016/j.jqsrt.2017.05.022
118. Ullah R, Abdullah RA, Kassim A, et al. Effectiveness of Laser Diffraction Method for Particle Size Evaluation of Residual Soil. *Indian Geotech J.* 2022;52(6):1476-1486. doi:10.1007/s40098-022-00615-1
119. Güray I, Warzywoda J, Baç N, Sacco A. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* 1999;31(3):241-251. doi:10.1016/S1387-1811(99)00075-X
120. Treacy MMJ, Higgins JB. FAU - Faujasite. In: Treacy MMJ, Higgins JB, eds. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. 5th ed. Elsevier Science B.V.; 2007:166-167. doi:10.1016/B978-044453067-7/50548-7
121. Treacy MMJ, Higgins JB. MWW - ITQ-1, Calcined (Siliceous MCM-22). In: Treacy MMJ, Higgins JB, eds. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites (Fifth Edition)*. 5th ed. Elsevier; 2007:302-303.
122. ASTM D3906-03; Standard Test Method for Determination of Relative X-ray Diffraction Intensities of Faujasite-Type Zeolite Containing Materials. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2013
123. Nunes ARF. *Development Of New Multifunctional Catalysts For The Hydrodeoxygenation Of Biomass-Derived Oxygenated Molecules*. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior Técnico.
124. Van-Dúnem V. *Novos Catalisadores Heterogéneos Para Reações Orgânicas Industriais Sustentáveis*. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa; 2016.
125. Guo L, Tian Y, He X, Qiao C, Liu G. Hydrodeoxygenation of phenolics over uniformly dispersed Pt-Ni alloys supported by self-pillared ZSM-5 nanosheets. *Fuel.* 2022;322:124082. doi:10.1016/j.fuel.2022.124082
126. Pan Z, Wang R, Chen J. Catalytic deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on hybrid catalysts composed of Ni-Zn alloy and HY zeolite. *J Chem Technol Biotechnol.* 2019;94(6):1777-1787. doi:10.1002/jctb.5943

127. Garberoglio G, Jankowski P, Szalewicz K, Harvey AH. Second virial coefficients of H₂ and its isotopologues from a six-dimensional potential. *J Chem Phys.* 2012;137(15):154308. doi:10.1063/1.4757565

Anexos

Anexo I – Reagentes

Os reagentes utilizados durante todo o trabalho experimental encontram-se identificados na tabela seguinte.

Tabela Anexo I . 1 - Reagentes utilizados durante o trabalho experimental

Reagentes	Marca	Pureza (%)	Observações
Ácido Silícico	Sigma Aldrich	99.9	
Aluminato de Sódio	Sigma Aldrich		
Anisol	Sigma Aldrich		
Azepano (Hexamethyleneimine)	Sigma Aldrich	99	
Cloreto de tetraminoplatina (II) hidratado	Sigma Aldrich	98	
CTAB	Sigma Aldrich		
Guaiacol	Sigma Aldrich		
Hidróxido de Sódio	LabChem		
n-decano	Honeywell	99.9	
n-heptano	Lab-Scan	99	
Nitrato de Níquel (II) hexahidratado	Thermo scientific	98	
Platina suportada em alumina	Sigma Aldrich		1 % de Platina
Zeólito NH ₄ Y	Zeolyst		Razão Si/Al = 5.2

Anexo II – Calcinação das amostras

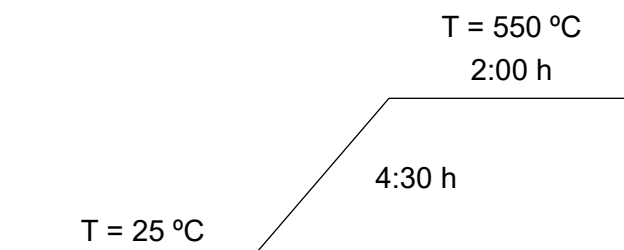


Figura Anexo II . 1 - Perfil térmico da calcinação do zeólito NH₄Y

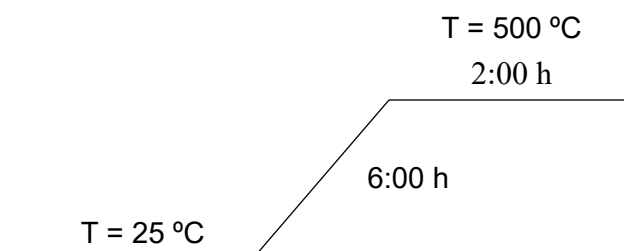


Figura Anexo II . 2 - Perfil térmico da primeira calcinação da síntese do zeólito MCM-22

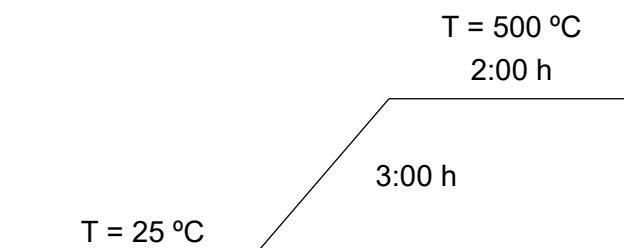


Figura Anexo II . 3 - Perfil térmico da segunda calcinação da síntese do zeólito MCM-22

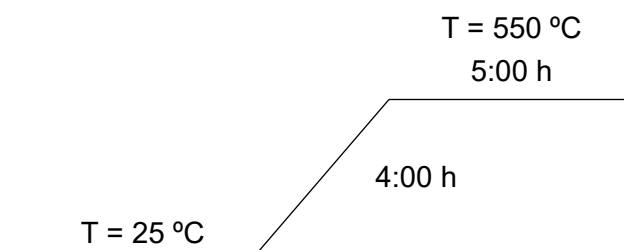


Figura Anexo II . 4 - Perfil térmico da calcinação do tratamento alcalino assistido por surfactante, ao zeólito MCM-22

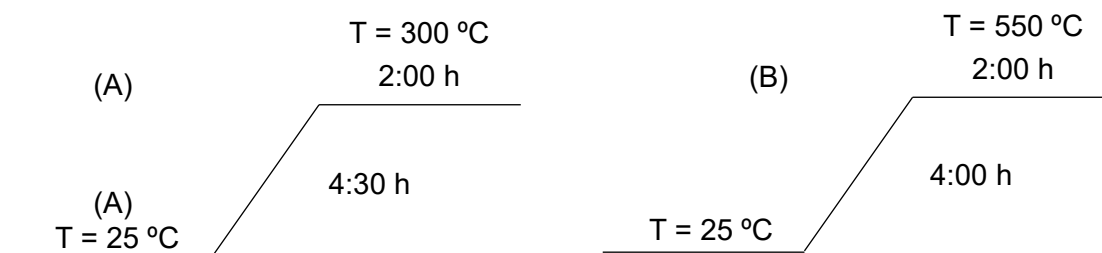


Figura Anexo II . 5 - Perfil térmico da calcinação dos zeólitos bifuncionais, com Platina (A) e Níquel (B)

Anexo III – Redução das amostras

O procedimento da redução das amostras encontra-se identificado de seguida.

- 1) Lavar e secar o reator com acetona e ar comprimido, respetivamente.
- 2) Colocar a amostra no reator
- 3) Inserir o termopar no reator e colocá-lo no forno tubular
- 4) Colocar o tubo de saída de caudal e prender com pinças
- 5) Isolar bem o forno com lã de rocha
- 6) Abrir a válvula de H₂ na parede e no painel, por baixo do controlador
(P = 2 bar e Débito = 6 L/(h.g))
- 7) Ligar o botão verde do controlador
- 8) Carregar no “FUNC” até chegar ao 2
- 9) Carregar no “FILE” até aparecer “RUN”
- 10) Ajustar o debitómetro para a posição correspondente à massa de amostra
- 11) Carregar no botão vermelho

Os cálculos necessários para a determinação da posição a selecionar no debitómetro, dependendo da massa de amostra a reduzir, encontram-se discriminados de seguida.

A primeira etapa consiste em calcular o caudal volumétrico de hidrogénio, para a quantidade de amostra a reduzir, considerando um débito de 6 L/(h.g), através da equação 1.

Equação Anexo III . 1

$$\text{Caudal volumétrico de hidrogénio} = 6 \text{ L/(h.g)} \times \text{massa de amostra a reduzir}$$

Para calcular a posição do debitómetro, é necessário recorrer à reta de calibração identificada na equação 2, que associa o caudal volumétrico de H₂ com a posição.

Equação Anexo III . 2

$$\text{Posição do debitómetro} = 11.853 \times \text{massa de amostra a reduzir}$$

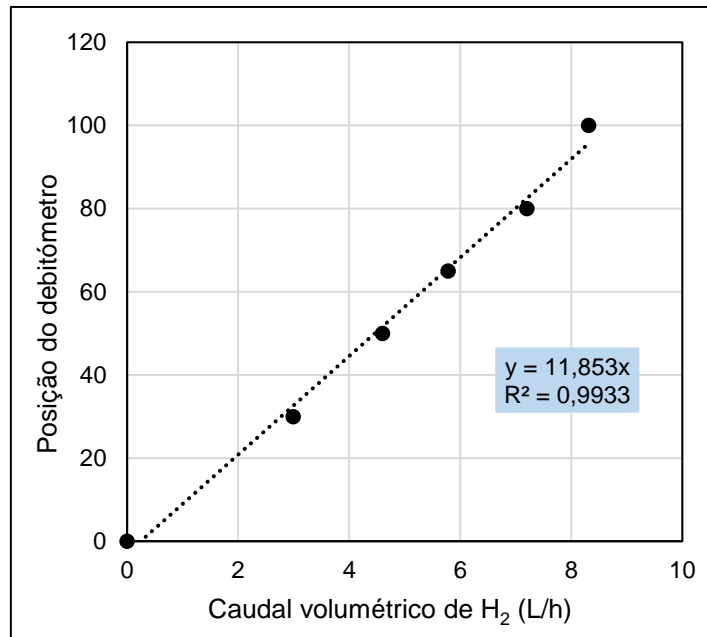


Figura Anexo III . 1 - Reta de calibração para a determinação da posição do debitômetro na redução das amostras

Anexo IV – Difração de Raios-X

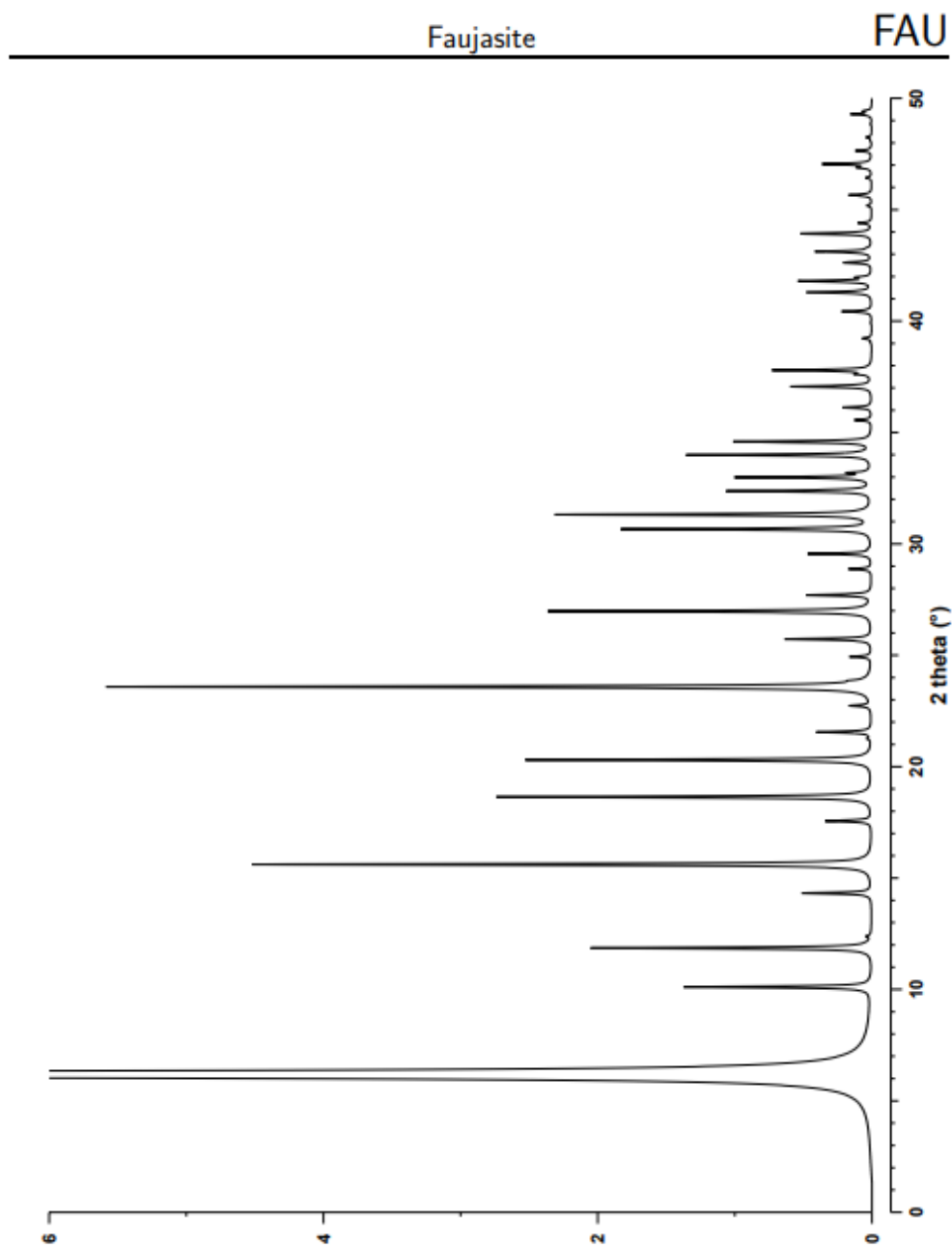


Figura Anexo IV . 1 – Difratoograma padrão da Faujasite

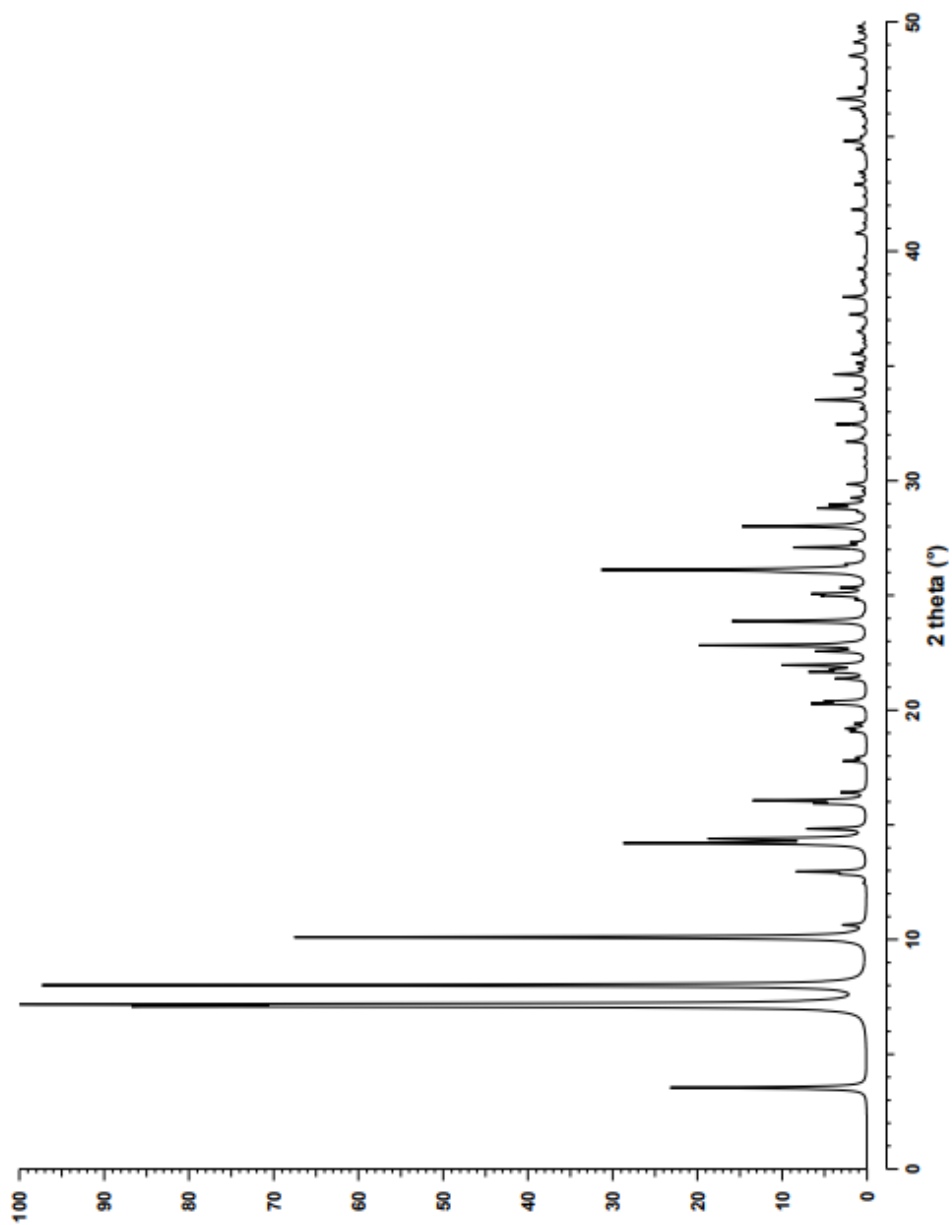


Figura Anexo IV . 2 - Difratoograma padrão do MCM-22

Anexo V – Análise por Cromatografia Gasosa

O software utilizado para a análise dos produtos por Cromatografia Gasosa encontra-se na figura 1 do presente Anexo.

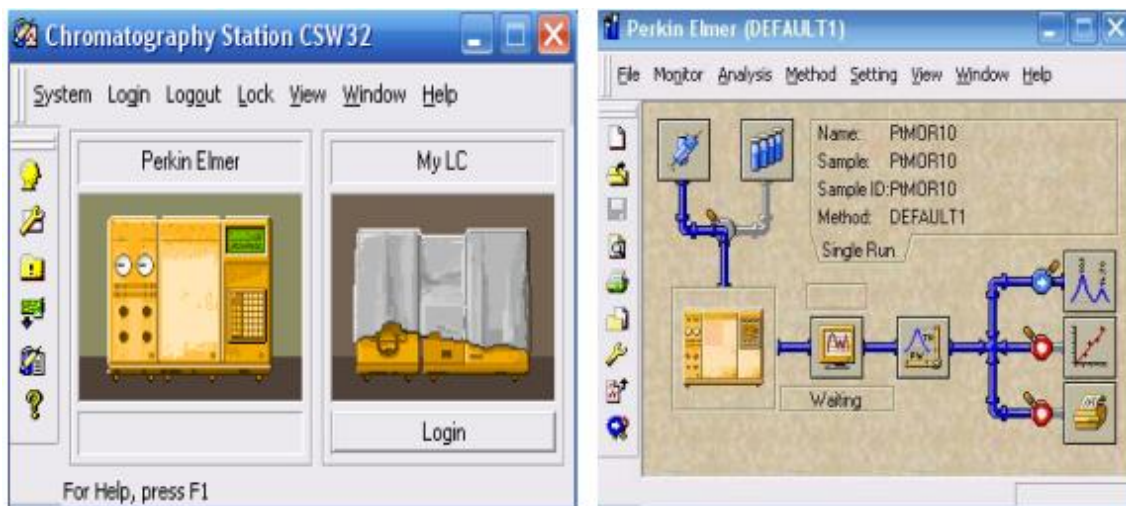


Figura Anexo V . 1 - Ilustração do software da análise dos produtos no Cromatógrafo Gasoso

Nas figuras 2 e 3 do Anexo V, é possível visualizar um cromatograma e espectro de massa exemplos.

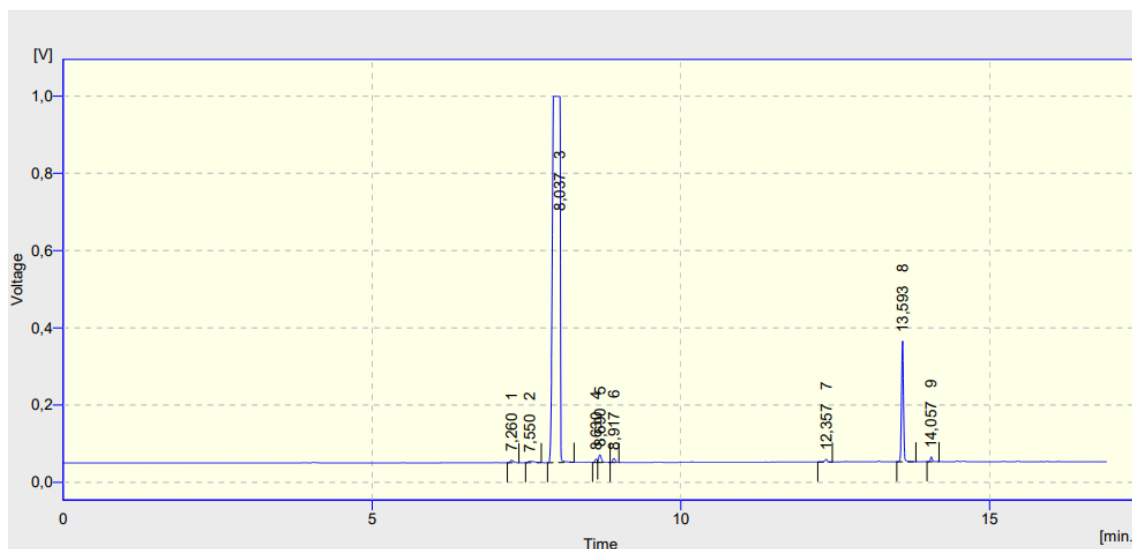


Figura Anexo V . 2 - Cromatograma exemplo retirado da análise por Cromatografia Gasosa.
[1] – benzeno [2] – ciclohexano [3] – n-heptano [4 e 5] – metilciclohexano [6] – etilciclopentano
[7] – fenol [8] – guaiacol [9] - veratrol

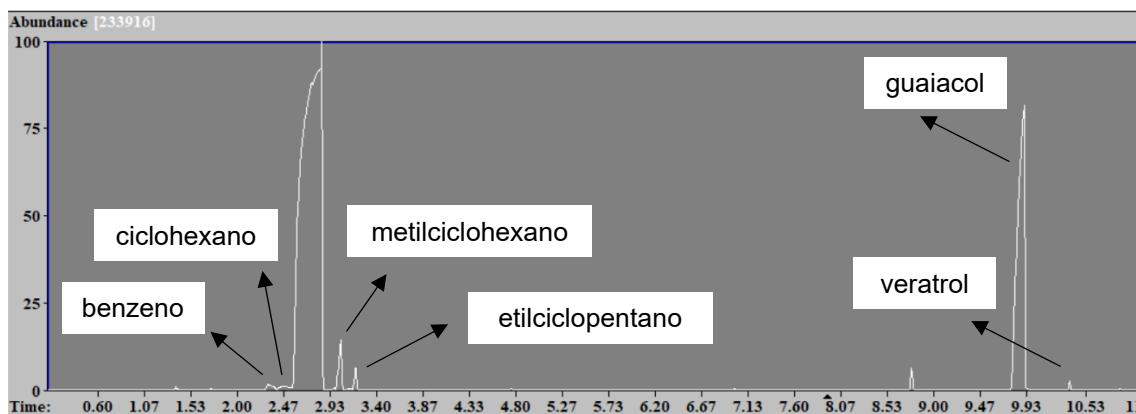


Figura Anexo V . 3 - Espectro de massa exemplo retirado da análise por Cromatografia Gasosa acoplada por Espectrometria de massa

Os compostos identificados, bem como os fatores de resposta e tempos de retenção, identificam-se na tabela 1 do Anexo V.

Tabela Anexo V . 1 – Compostos identificados por cromatografia gasosa e respectivos fatores de resposta e tempos de retenção

Composto Indentificado	Fator de Resposta (RF)	Tempo de Retenção (min)
Benzeno	1.07	5.5 – 6.5
Ciclohexano	1	5.7 – 6.7
Metilciclohexano	1	7.1 – 8.1
Etilciclopentano	1	7.4 – 8.4
Tolueno	1	8.5 – 9.5
Ciclohexanol	1	9.4 – 10.4
Ciclohexanona	0.79	9.8 – 10.8
Anisol	0.85	10.5 – 11.5
Fenol	0.78	10.8 – 11.8
p-cresol	1	11.6 – 12.6
Guaiacol	1.06	12 - 13
Veratrol	1	12.5 – 13.5
2-metoxi-6-metilfenol (2M6MP)	1	12.9 – 13.9
2-metoxi-5-metilfenol (2M5MP)	1	12.98 – 13.98
2-metoxi-4-metilfenol (2M4MP)	1	13.04 – 14.04
Catecol	1	13.23 – 14.23
3-metil-catecol	1	13.78 – 14.78
1,2-benzodioxol	1	14.24 – 15.24
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	1	15.13 – 16.13

Anexo VI – Rendimentos da reação de Hidrodesoxigenação

Tabela Anexo VI . 1 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30 e 60 minutos para a amostra Pt1_5_A_HY

Pt1_5_A_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos
Benzeno	4.17	0.87	1.93
Ciclohexano	3.20	2.03	2.95
Metilciclohexano	5.28	2.62	6.92
Etilciclopentano	3.71	1.83	2.78
Tolueno	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	16.37	7.35	14.58
Ciclohexanol	1.32	1.22	1.14
Ciclohexanona	0.12	0.11	0.13
Anisol	0.35	---	0.42
Fenol	0.29	0.34	0.96
p-cresol	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	2.08	1.66	2.65
Veratrol	---	---	---
2-metoxi-6-metilfenol	1.61	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	2.40	2.21
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---
Catecol	0.28	---	---
3-metil-catecol	---	0.42	0.48
1,2-benzodioxol	---	0.46	0.58
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	1.89	3.28	3.27

Tabela Anexo VI . 2 – Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_5_A_HY_C10

Pt1_5_A_HY_C10	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	---	---	---	---
Ciclohexano	---	---	---	---
Metilciclohexano	48.90	---	3.66	4.09
Etilciclopentano	---	---	---	---
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	48.90	---	3.66	4.09
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	1.91	---	---	---
Anisol	5.31	8.51	6.88	6.13
Fenol	4.35	9.81	5.09	5.09
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	11.57	18.32	11.91	11.21
Veratrol	1.26	3.07	2.43	2.65
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	2.15	2.43
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	1.26	3.07	4.58	5.00

Tabela Anexo VI . 3 – Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_15_200_M_R_HY

Pt1_15_200_M_R_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	1.39	---	1.90	1.97
Ciclohexano	3.50	4.71	3.96	4.07
Metilciclohexano	6.62	8.38	7.12	7.28
Etilciclopentano	4.64	5.53	4.69	4.86
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	16.15	18.62	17.68	18.17
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	---	---	---	---
Veratrol	2.02	2.24	2.38	2.55
2-metoxi-6-metilfenol	0.46	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	0.62	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	3.10	2.24	2.38	2.55

Tabela Anexo VI . 4 – Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_15_400_M_R_HY

Pt1_15_400_M_R_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	1.32	---	---	---
Ciclohexano	3.72	3.25	2.86	1.93
Metilciclohexano	13.43	11.83	10.54	7.00
Etilciclopentano	4.70	4.14	3.72	2.61
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	23.17	19.23	17.13	11.54
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	1.95
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	---	---	---	4.07
Total para produtos mono-oxigenados	---	---	---	6.02
Veratrol	---	---	1.50	1.61
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	5.82
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	4.35
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	3.02
Total para produtos di-oxigenados	---	---	1.50	14.80

Tabela Anexo VI . 5 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_30_200_M_R_HY

Pt1_30_200_M_R_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	0.36	1.33	2.57	2.07
Ciclohexano	0.66	2.36	4.47	3.59
Metilciclohexano	1.29	4.48	8.21	6.81
Etilciclopentano	0.87	3.07	5.55	4.63
Tolueno	---	---	1.48	---
Total para produtos livres de oxigênio	3.18	11.24	22.30	17.10
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	0.20	0.26	---	0.26
Anisol	---	---	---	---
Fenol	0.32	---	---	---
p-cresol	---	---	---	0.60
Total para produtos mono-oxigenados	0.52	0.26	---	0.86
Veratrol	1.60	1.68	1.96	1.91
2-metoxi-6-metilfenol	0.16	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	1.76	1.68	1.96	1.91

Tabela Anexo VI . 6 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_30_400_M_R_HY

Pt1_30_400_M_R_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	0.55	0.49	0.30	0.51
Ciclohexano	1.11	1.50	0.80	0.56
Metilciclohexano	5.60	4.31	2.58	4.98
Etilciclopentano	1.97	1.96	1.32	1.68
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	9.24	8.26	5.01	7.73
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	0.41	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	0.01	---	---
p-cresol	0.60	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	1.01	0.01	---	---
Veratrol	0.53	1.03	0.16	1.41
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	0.53	1.03	0.16	1.41

Tabela Anexo VI . 7 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_I_HY

Pt1_I_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	---	1.30	2.70	2.89
Ciclohexano	---	1.82	3.56	3.75
Metilciclohexano	6.20	3.30	6.38	6.77
Etilciclopentano	3.93	43.59	4.19	4.51
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	10.13	50.01	16.83	17.92
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	0.94	5.72	1.37	1.35
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	2.33	---	---
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	0.94	8.05	1.37	1.35
Veratrol	---	---	0.79	---
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	1.27	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	---	1.27	0.79	---

Tabela Anexo VI . 8 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Ni5_I_HY

Ni5_I_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	4.36	2.77	2.92	0.64
Ciclohexano	2.98	2.85	2.55	0.43
Metilciclohexano	11.23	9.55	10.01	1.63
Etilciclopentano	3.99	3.33	3.55	0.60
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	22.56	18.50	19.04	3.30
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	0.59	0.22
p-cresol	---	---	0.80	0.24
Total para produtos mono-oxigenados	---	---	1.39	0.46
Veratrol	2.49	3.41	2.70	4.06
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	0.27
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	5.54
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	0.12
3-metil-catecol	---	---	---	0.31
1,2-benzodioxol	---	---	---	0.11
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	0.24
Total para produtos di-oxigenados	2.49	3.41	2.70	10.66

Tabela Anexo VI . 9 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Ni10_I_HY

Ni10_I_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	---	---	2.53	3.74
Ciclohexano	2.06	3.44	2.28	3.47
Metilciclohexano	10.77	11.72	8.24	10.93
Etilciclopentano	3.06	4.32	3.02	3.81
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	15.89	19.48	16.07	21.94
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	---	---	---	---
Veratrol	4.42	5.68	4.12	3.88
2-metoxi-6-metilfenol	0.86	---	2.32	1.07
2-metoxi-5-metilfenol	1.51	---	---	1.25
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	4.08	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	6.79	9.75	6.43	6.21

Tabela Anexo VI . 10 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Ni5_30_200_M_R_HY

Ni5_30_200_M_R_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	3.68	2.61	3.11	0.72
Ciclohexano	3.13	2.73	2.76	0.65
Metilciclohexano	11.60	8.73	10.47	2.48
Etilciclopentano	4.16	3.13	3.73	0.92
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	22.57	17.20	20.07	4.77
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	0.65	---	---	0.31
Total para produtos mono-oxigenados	0.65	---	---	0.31
Veratrol	2.56	2.54	2.67	1.91
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	0.48
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	2.56	2.54	2.67	2.39

Tabela Anexo VI . 11 – Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Ni5_30_400_M_R_HY

Ni5_30_400_M_R_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	0.03	0.02	---	---
Ciclohexano	0.86	2.02	1.37	1.88
Metilciclohexano	3.14	7.54	4.79	6.55
Etilciclopentano	1.10	2.67	1.75	2.40
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	5.13	12.24	7.92	10.82
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	0.47	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	---	0.57	---	0.71
Total para produtos mono-oxigenados	0.47	0.57	---	0.71
Veratrol	2.53	2.72	2.99	3.02
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	1.76	---	---	---
3-metil-catecol	1.25	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	2.02	1.41	---
Total para produtos di-oxigenados	5.54	4.73	4.40	3.02

Tabela Anexo VI . 12 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.5_Ni1_I_HY

Pt0.5_Ni1_I_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	0.10	---	0.09	0.05
Ciclohexano	0.84	1.37	1.60	1.12
Metilciclohexano	3.12	5.12	5.55	3.75
Etilciclopentano	1.14	1.85	2.08	1.43
Tolueno	---	---	---	0.09
Total para produtos livres de oxigênio	5.21	8.34	9.32	6.44
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	4.36	2.67	1.01	0.58
Anisol	---	---	---	---
Fenol	0.28	---	---	---
p-cresol	---	0.63	0.77	0.59
Total para produtos mono-oxigenados	4.64	3.30	1.79	1.17
Veratrol	2.60	2.99	3.11	3.10
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	2.68
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	0.95	3.05	0.43	1.43
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	0.99	---	---
Total para produtos di-oxigenados	3.54	7.03	3.54	7.21

Tabela Anexo VI . 13 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY

Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	---	---	3.36	---
Ciclohexano	2.78	2.70	3.00	2.56
Metilciclohexano	10.08	9.79	12.85	9.43
Etilciclopentano	3.79	3.44	4.59	3.33
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	16.66	15.93	23.81	15.32
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	2.06	---	---	1.61
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	2.06	---	---	1.61
Veratrol	3.21	2.82	3.25	2.95
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	3.21	2.82	3.25	2.95

Tabela Anexo VI . 14 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.5_Ni1_30_400_M_R_HY

Pt0.5_Ni1_30_400_M_R_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	0.07	---	0.11	0.12
Ciclohexano	0.71	1.46	1.13	1.20
Metilciclohexano	2.47	5.00	3.89	4.19
Etilciclopentano	0.90	1.82	1.44	1.51
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	4.15	8.28	6.57	7.02
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	0.81	0.82	---	0.38
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	0.81	0.82	---	0.38
Veratrol	1.56	2.09	2.20	2.08
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	1.64	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	0.55	---	1.56	0.85
Total para produtos di-oxigenados	3.76	2.09	3.76	2.93

Tabela Anexo VI . 15 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.3_Ni3_30_200_M_R_HY

Pt0.3_Ni3_30_200_M_R_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	---	---	---	3.49
Ciclohexano	2.69	1.12	3.30	3.21
Metilciclohexano	10.25	21.69	13.84	9.92
Etilciclopentano	3.87	---	4.86	3.50
Tolueno	---	0.98	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	16.82	23.80	22.01	20.13
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	---	---	---	0.63
Total para produtos mono-oxigenados	---	---	---	0.63
Veratrol	3.88	3.35	3.22	3.23
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	1.62	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	3.88	4.96	3.22	3.23

Tabela Anexo VI . 16 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_15_200_M_HY

Pt1_15_200_M_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	0.49	2.06	5.30	4.52
Ciclohexano	1.27	4.44	3.14	3.09
Metilciclohexano	3.63	7.91	8.79	7.72
Etilciclopentano	2.00	5.24	5.78	5.14
Tolueno	0.26	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	7.65	19.66	23.01	20.47
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	0.33	---	---	---
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	0.33	---	---	---
Veratrol	2.70	2.51	2.84	2.60
2-metoxi-6-metilfenol	0.41	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	1.22	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	4.33	2.51	2.84	2.60

Tabela Anexo VI . 17 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_15_400_M_HY

Pt1_15_400_M_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	---	1.44	---	---
Ciclohexano	3.50	2.82	5.03	1.96
Metilciclohexano	7.18	5.15	8.98	8.20
Etilciclopentano	4.60	3.38	5.89	5.19
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	15.28	12.79	19.91	15.36
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	---	---	---	---
Veratrol	1.39	1.35	1.40	1.81
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	1.39	1.35	1.40	1.81

Tabela Anexo VI . 18 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_30_200_M_HY

Pt1_30_200_M_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	---	1.45	2.37	1.55
Ciclohexano	3.00	3.18	5.44	3.37
Metilciclohexano	5.33	5.63	10.29	5.94
Etilciclopentano	3.16	3.76	6.42	3.94
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	11.49	14.02	24.52	14.80
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	2.09	0.44	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	0.39	---	0.28
p-cresol	---	0.44	0.81	0.66
Total para produtos mono-oxigenados	2.09	1.26	0.81	0.94
Veratrol	2.25	1.85	1.90	2.11
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	0.32
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	2.25	1.85	1.90	2.43

Tabela Anexo VI . 19 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_30_400_M_HY

Pt1_30_400_M_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	0.20	0.31	0.28	---
Ciclohexano	0.63	1.44	0.83	0.57
Metilciclohexano	2.37	5.50	6.04	1.08
Etilciclopentano	0.81	1.98	2.08	---
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	4.02	9.23	9.23	1.66
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	0.43	0.32	0.40	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	0.30	0.11	---	---
p-cresol	0.10	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	0.83	0.43	0.40	---
Veratrol	0.85	0.84	0.52	2.75
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	0.85	0.84	0.52	2.75

Tabela Anexo VI . 20 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Ni5_30_200_M_HY

Ni_30_200_M_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	---	---	2.47	3.26
Ciclohexano	2.49	---	3.35	3.02
Metilciclohexano	8.30	4.30	13.27	8.13
Etilciclopentano	2.92	1.50	4.53	3.89
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	13.71	5.80	23.62	18.31
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	2.08	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	1.67	1.41	6.84	1.67
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	1.67	3.49	6.84	1.67
Veratrol	---	---	---	---
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	4.71	1.68	---
1,2-benzodioxol	---	1.62	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	---	6.33	1.68	---

Tabela Anexo VI . 21 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_HY

Pt0.5_Ni1_30_200_M_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	---	---	---	---
Ciclohexano	3.82	2.71	3.82	3.07
Metilciclohexano	13.74	10.20	12.15	9.45
Etilciclopentano	4.77	3.59	4.20	3.46
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	22.33	16.50	20.17	15.99
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	---	---	---	---
Veratrol	2.81	2.80	3.57	2.89
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	2.81	2.80	3.57	2.89

Tabela Anexo VI . 22 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.3_Ni3_30_200_M_HY

Pt0.3_Ni3_30_200_M_HY	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	---	1.85	---	2.33
Ciclohexano	1.08	1.71	2.84	---
Metilciclohexano	4.05	6.83	11.42	8.31
Etilciclopentano	1.46	2.40	4.02	2.94
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	6.59	12.79	18.28	13.58
Ciclohexanol	---	---	1.84	---
Ciclohexanona	---	---	2.42	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	---	---	4.26	---
Veratrol	---	---	---	---
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	2.77	3.04
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	---	---	2.77	3.04

Tabela Anexo VI . 23 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY_V15

Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY_V15	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	---	---	---	---
Ciclohexano	1.81	1.05	0.59	1.53
Metilciclohexano	9.02	5.93	4.55	10.79
Etilciclopentano	3.20	0.35	2.69	0.28
Tolueno	0.22	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	14.24	7.32	7.82	12.59
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	---	---	0.49	---
Total para produtos mono-oxigenados	---	---	0.49	---
Veratrol	0.76	2.97	3.10	0.52
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	0.76	2.97	3.10	0.52

Tabela Anexo VI . 24 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY_V35

Pt0.5_Ni1_30_200_M_R_HY_V35	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	0.05	0.18	0.01	---
Ciclohexano	1.38	2.07	2.38	0.74
Metilciclohexano	5.84	11.48	7.78	3.93
Etilciclopentano	2.07	3.54	3.77	1.33
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	9.35	17.27	13.94	5.99
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	1.09	---	---
p-cresol	---	0.06	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	---	1.15	---	---
Veratrol	2.51	2.89	1.88	3.26
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	2.51	2.89	1.88	3.26

Tabela Anexo VI . 25 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_I_MCM22_guaiacol

Pt1_I_MCM22_guaiacol	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	1.56	---	1.19	1.40
Ciclohexano	2.19	1.52	2.31	2.37
Metilciclohexano	7.43	5.75	8.54	7.18
Etilciclopentano	2.75	2.15	3.00	3.27
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	13.93	9.42	15.05	14.22
Ciclohexanol	0.55	---	---	---
Ciclohexanona	0.53	---	0.57	0.81
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	1.07	---	0.57	0.81
Veratrol	0.54	---	---	0.90
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	1.73	12.24	3.29	2.47
1,2-benzodioxol	---	1.12	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	2.27	13.36	3.29	3.38

Tabela Anexo VI . 26 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Ni5_I_MCM22

Ni5_I_MCM22	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	---	2.03	1.05	1.90
Ciclohexano	1.85	2.01	2.94	1.70
Metilciclohexano	6.68	7.07	7.35	5.09
Etilciclopentano	2.44	2.56	2.47	2.67
Tolueno	---	---	1.22	---
Total para produtos livres de oxigênio	10.96	13.67	15.02	11.37
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	3.83	---
Anisol	---	---	---	---
Fenol	---	4.05	---	---
p-cresol	---	---	3.77	---
Total para produtos mono-oxigenados	---	4.05	7.61	---
Veratrol	1.02	---	0.99	---
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	1.79	19.33	8.54
3-metil-catecol	5.44	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	1.26	4.56	1.95	---
Total para produtos di-oxigenados	7.72	6.35	24.00	8.54

Tabela Anexo VI . 27 - Rendimentos (%) para a reação HDO do guaiacol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_I_MCM22_anisol

Pt1_I_MCM22_anisol	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	1.79	2.18	3.77	2.51
Ciclohexano	4.47	3.55	5.85	0.95
Metilciclohexano	1.42	2.97	6.82	2.33
Etilciclopentano	6.47	2.00	2.41	0.42
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	14.14	10.70	18.84	14.64
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	0.68	0.39	---	---
Fenol	0.22	---	---	---
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	0.90	0.39	---	---
Guaiacol	3.00	4.71	5.70	8.44
Veratrol	0.28	---	---	---
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	2.91	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	6.17	4.71	5.70	8.44

Tabela Anexo VI . 28 - Rendimentos (%) para a reação HDO do anisol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_I_MCM22_C_0.05

Pt1_I_MCM22_C_0.05	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	2.55	2.47	3.57	2.65
Ciclohexano	1.38	1.23	1.65	1.30
Metilciclohexano	5.01	4.62	6.25	4.05
Etilciclopentano	1.85	1.73	2.18	1.82
Tolueno	---	---	---	---
Total para produtos livres de oxigénio	10.79	10.06	13.65	9.82
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Fenol	---	---	---	---
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	---	---	---	---
Guaiacol	1.99	2.15	2.89	2.94
Veratrol	---	---	---	0.66
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	1.07	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	10.09	2.09	4.02	3.74
Total para produtos di-oxigenados	12.08	5.31	6.91	7.34

Tabela Anexo VI . 29 - Rendimentos (%) para a reação HDO do anisol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_I_MCM22_C_0.1

Pt1_I_MCM22_C_0.1	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	0.29	2.76	3.45	0.12
Ciclohexano	---	1.00	1.22	0.21
Metilciclohexano	1.07	3.59	4.56	0.54
Etilciclopentano	0.41	1.31	1.61	0.16
Tolueno	---	---	---	0.36
Total para produtos livres de oxigênio	1.76	8.66	10.84	1.39
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	0.54
Fenol	0.73	---	---	---
p-cresol	0.70	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	1.43	---	---	0.54
Guaiacol	3.25	2.09	3.78	9.31
Veratrol	---	---	0.93	2.81
2-metoxi-6-metilfenol	---	1.08	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	3.36	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	9.49	---	---	---
Catecol	2.59	1.93	0.49	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	2.44	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	41.80	3.84	1.23	26.57
Total para produtos di-oxigenados	57.13	12.31	8.86	38.69

Tabela Anexo VI . 30 - Rendimentos (%) para a reação HDO do anisol aos 15, 30, 60 e 120 minutos para a amostra Pt1_I_MCM22_C_0.2

Pt1_I_MCM22_C_0.2	15 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos
Benzeno	1.58	1.75	1.15	2.38
Ciclohexano	1.77	0.64	1.15	0.94
Metilciclohexano	6.18	4.05	6.25	6.57
Etilciclopentano	2.17	1.39	0.95	2.36
Tolueno	0.11	---	---	---
Total para produtos livres de oxigênio	11.81	7.84	9.50	12.25
Ciclohexanol	---	---	---	---
Ciclohexanona	---	---	---	---
Fenol	1.81	3.14	3.38	4.61
p-cresol	---	---	---	---
Total para produtos mono-oxigenados	1.81	3.14	3.38	4.61
Guaiacol	4.24	---	---	---
Veratrol	---	---	---	---
2-metoxi-6-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-5-metilfenol	---	---	---	---
2-metoxi-4-metilfenol	---	---	---	---
Catecol	---	---	---	---
3-metil-catecol	---	---	---	---
1,2-benzodioxol	---	---	---	---
Spiro(1,3-benzodioxol-2,1-ciclohexano)	---	---	---	---
Total para produtos di-oxigenados	4.24	---	---	---

Anexo VII – Divulgação científica

Design of hierarchical Pt/zeolite catalysts for the hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenated molecules

M. Matos¹, L. C. Silva¹, M. Araújo¹, N. Horta¹, B. Amaro¹, A. P. Carvalho^{2,3}, N. Nunes^{1,2}, J. Coelho^{1,4}, A. Martins^{1,2}

¹ DEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Lisboa, Portugal. ² Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal. ³ Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal. ⁴ Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal
E-mail: mariana.matos@isiel.pt

Introduction

To overcome the environmental issues raised by fossil fuels, new energy sources, such as biomass, are being explored. Biomass can be transformed into bio-oil, however due to the high oxygen content of this product, it does not present the adequate properties of a fuel. [1] To make it suitable, hydrodeoxygenation (HDO) reaction is generally performed. Catalytic HDO is carried out in presence of a bifunctional (metal and acid) catalysts. Metal loaded zeolites are among the most studied catalyst for HDO reactions. [2] Nonetheless, the strong acidity of these materials as well their intrinsic microporosity may lead to deactivation phenomena, despite the presence of the metal function.

A possible solution is the use of hierarchical zeolites with tuned acidity and porosity. [3] One of the strategies to produce hierarchical zeolites is the surfactant templated method, proposed by García-Martínez et al. where a post synthesis alkaline treatment in the presence of a surfactant followed by a thermal heating under autogeneous pressure produces material with ordered micro + mesoporosity (Scheme 1). [4]

In this research, we explore the potential of commercial and hierarchical HZSM-5 and HY zeolites, which have been fabricated using the soft templating method. These newly created materials are then enhanced with platinum (Pt) using either the mechanical mixture (MM) or incipient impregnation (IWI) method. We center on evaluating the catalytic efficacy of these materials in the hydrodeoxygenation (HDO) of oxygenated model compounds, with a particular emphasis on guaiacol. These assessments are conducted under pressure conditions within batch reactor, operating at 250 °C and 20 atm (Fig. 1).

Scheme 1. Surfactant templated method. Adapted from [4]

Figure 1. Experimental set-up

Methodology

Materials

In the present study, commercially available chemicals were used without further purification and were purchased from Sigma-Aldrich (Missouri, USA) and Riedel-de-Haën (Berlin, Germany). The parent zeolites **HZSM-5** (Si/Al = 15), ammonium form and **HY** (Si/Al = 5.1), Lot. CBV1000, are both supplied from Zeolyst (Farmsum, The Netherlands). **PtAlOx 1** (wt.%) was obtained also from Sigma-Aldrich (Missouri, USA).

Preparation of zeolites

Parent HZSM-5 was obtained through calcination (550°C under dry air) of the parent material in ammonium form. NaY was used as received and submitted to ion exchange with 2M NH₄NO₃ at 80°C for 6h, followed by calcination at 550°C. Both parent zeolites were modified through the surfactant templated method using previously optimized procedures. [5, 6] The metal function (Pt) was introduced in the zeolite samples (200mg) using two distinct procedures: **mechanical mixture (MM)** with commercial PtAlO_x (200mg) using an agate mortar for 5 minutes, and **incipient wetness impregnation (IWI)**, mixing the zeolite samples with the minimum aqueous solution of H₂PtCl₆·xH₂O. In both cases the Pt content on the zeolites is 1 (wt.%).

Additionally, the mechanical mixture procedure was repeated, but using a mechanized grinding equipment, **ball-mill** (Resch, planetary type with agate vase with 5 spheres), for 8 minutes at 250 rpm.

The produced samples were named following the code: Pt/ZEO_ST_MM/IWI/Ball-mill, where ZEO is the name of the zeolite, ST was used in the case of Soft Templated hierarchical materials, and MM, IWI or ball-mill, is represent the method used for Pt addition.

After drying in an oven at 80°C, the samples were calcinated at 350°C in a muffle (Nabertherm Controller 3170) and reduced under H₂ at 400°C.

Characterization

X-ray Powder Diffraction

Philips, Analytical Pw 350/360 X'Pert PRO with X'Celerated detector

N₂ Adsorption Isotherms at -196°C

Automatic apparatus micromeritics ASAP 2010

Laser diffraction particle sizing (LSD)

Mastersizer 8000, Malvern, wet dispersion method, H₂O as dispersant

Catalytic Experiments

Batch reactor

Parr 4848 50 mL

200 mg of catalyst

25 mL of 5 vol.% guaiacol in *n*-heptane

Gas Chromatograph

Perkin Elmer, Auto System

With FID detector and a 80 m capillary column DBS-MS

15 min 60 min

250 °C, 20 atm, 850 rpm

Results

Chem & textural

Table 1. Degree of crystallinity, V_{mes} , and textural parameters

Sample	C_{mes}^a (%)	V_{mes}^b (cm ³ g ⁻¹)	V_{mes}^c (cm ³ g ⁻¹)	V_{mes}^d (cm ³ g ⁻¹)
Pt/HZSM5	100	0.15	0.07	0.22
Pt/HZSM5_ST	81	0.15	0.12	0.27
Pt/HY	100	0.30	0.08	0.38
Pt/HY_ST	81	0.27	0.08	0.35

^a Crystallinity percentage using parent zeolite as standard
^b V_{mes} quantified through the application of a method
^c $V_{\text{mes}}^c = V_{\text{mes}} - V_{\text{mes}}^b$ where V_{mes}^b corresponds to the amount of N₂ adsorbed at $p/p^0 > 0.95$

SEM

Figure 2. SEM images of (A) Pt/HZSM-5 x10000; (B) Pt/HZSM-5_ST x10000 and (B2) Pt/HZSM-5_ST x15000

Particle size

Table 2. Particle sizes determined by laser diffraction particle sizing (LSD) for samples prepared by MM and ball-mill

Sample	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
Pt/HZSM5_MM	2.37	8.14	44.90
Pt/HZSM5_ball-mill	2.90	8.48	40.20

Conversion & Selectivity

Figure 3. Total conversion of guaiacol after 15 min (blue) and 60 min (grey) reaction time

Table 3. Selectivity for the targeted products of each catalyst at 60 min reaction time

Sample	Benzene	Cyclohexane	Toluene
Pt/HZSM5_MM	n.d.	10%	14%
Pt/HZSM5_IWI	54%	n.d.	10%
Pt/HZSM5_ST_MM	8%	8%	11%
Pt/HY_MM	7%	11%	10%
Pt/HY_ST_MM	4%	7%	34%
Pt/HY_ST_MM	n.d.	15%	48%
Pt/HY_12_30_MM	7%	7%	11%
Pt/HZSM5_ball-mill	n.d.	n.d.	32%

n.d. – not detected

Conclusion

HZSM-5 and **HY** zeolites are compared. The medium pore size of ZSM-5 prevents the accumulation of bulky intermediates in significant quantities. The presence of protonic acid sites in HY samples increase the conversion. Optimization for the preparation of new hierarchical (ST) materials will proceed.

References

- [1] S. Kim, E. Rwon, Y. Kim, S. Jung, H. Kim, G. Ember, J. Lee, Green Chem. 21 (2018), 5745
- [2] R. E. Nunes, D. Costa, A. M. Ferreira, A. Daga, F. Ribeiro, A. Martins, A. Fernandes, Molecules, 28 (2023) 2345.
- [3] A. Carvalho, N. Nunes, and A. Martins, Hierarchical Zeolites: Preparation, Properties and Catalytic Applications, Nova Science Publishers, New York, 2023.
- [4] M. J. Mendonça-Carmo, E. Serrano, N. Linhares, J. García-Martínez, Adv. Mater. Interfaces 8 (2020), 1–23
- [5] A. Talebian-Khalafati, S. Deyghi, J. Ind. Eng. Chem., 59 (2020) 167.
- [6] A. Martins, V. Neves, J. Morinha, N. Nunes, A.P. Carvalho, Microporous Mesoporous Mater. 323 (2021), 111197.

Acknowledgements

This research was funded by Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) through UIDB/00100/2020 and LA/P/0056/2020 and Instituto Politécnico de Lisboa (IPL) through Project IPL/2023/Zeo@BioRef ISEL.

Figura Anexo VII . 1 - Póster apresentado na International Chemical and Biological Engineering Conference (CHEMPOR23)

BEST POSTER AWARD

On behalf of the
Poster Award Committee
the authors:

- Mariana Matos
- Nelson Nunes
- Ana Paula Carvalho
- José Coelho
- Angela Martins



are awarded the
15th SMLKI 2024 3rd Poster Prize Award
for their contribution

*MECHANOCHEMICAL Pt/Y CATALYST
FOR HYDRODEOXYGENATION OF
BIOMASS-DERIVED OXYGENATED COMPOUNDS*



On behalf of Poster Award Committee

Chair of the Scientific and Organizing Committee
Assist. Prof. Željka Ujević Andrijić

Zagreb/Croatia, 22nd and 23rd February 2024

 **EuChemS**
European Chemical Society



FKIT14062019



Figura Anexo VII . 2 - Prémio atribuído pelo póster apresentado no XV Meeting of Young Chemical Engineers (SMLKI15)

Hidrodesoxigenação de compostos oxigenados derivados da biomassa usando catalisadores bifuncionais Pt-Ni/HY



Mariana Matos¹, Nelson Nunes^{1,2}, Ana Paula Carvalho^{2,3}, José Coelho^{1,4}, Angela Martins^{1,2}

¹DEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Lisboa, Portugal, ²Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, ³Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, ⁴Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal
 E-mail: mariana.matos@isel.pt

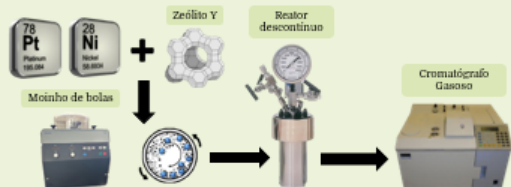
Introdução

- De forma a combater as problemáticas ambientais criadas pelos combustíveis fósseis, novas fontes de energia, como a **biomassa**, têm sido exploradas. [1]
- A biomassa pode ser transformada em **bio-óleo**, no entanto, devido ao seu elevado teor de oxigénio, não apresenta as propriedades adequadas de um combustível. [1]



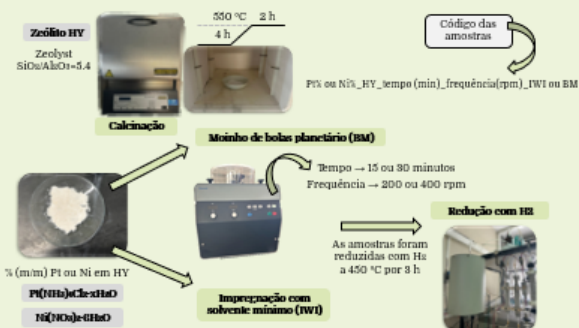
Hidrodesoxigenação

- Os **zeólitos bifuncionais (centros ácidos + metálicos)** estão entre os catalisadores mais estudados em reações de Hidrodesoxigenação. [2]
- A **mecanoquímica** com a utilização de **moinho de bolas** é considerada como um método ambientalmente sustentável para introduzir a função metálica, dispensando a utilização de solventes e etapas posteriores de lavagem e recuperação da amostra. [3]

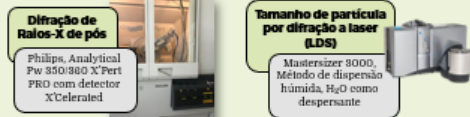


Metodologia

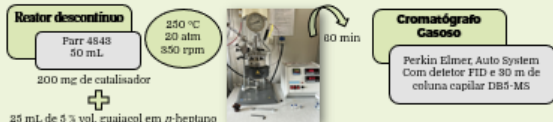
Preparação dos catalisadores



Caraterização



Ensaio catalíticos



Resultados

Difração de Raios-X

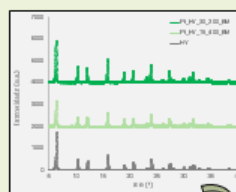


Figura 1. Difratogramas das amostras.

A ordem cristalina manteve-se com os tratamentos mecanoquímicos, sem perdas significativas de cristalinidade.

Tamanho de partícula

Tabela 1. Tamanho de partícula determinado por LDS

Amostras	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
HY	0.88	5.00	17.70
Pt_Ni_HY_15_400_BM	0.42	3.33	42.50
Pt_Ni_HY_30_200_BM	0.03	0.52	8.44

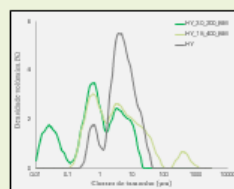


Figura 2. Distribuição de tamanho de partícula

Resultados catalíticos

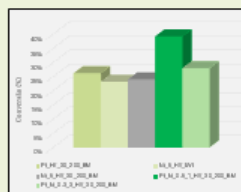


Figura 3. Conversão total de guaiaacol após 60 minutos de reação

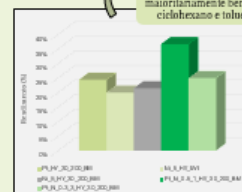
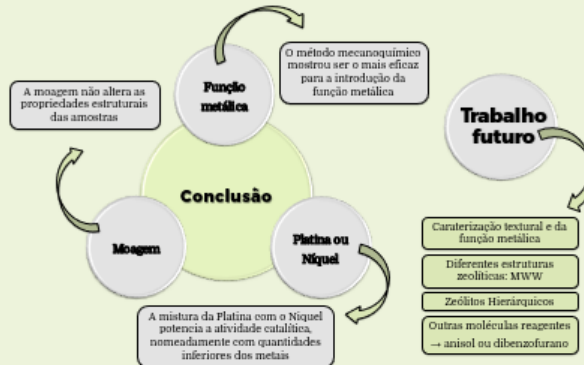


Figura 4. Rendimentos para os produtos alvo após 60 minutos de reação

Os produtos obtidos são maioritariamente benzeno, ciclohexano e tolueno



Referências

- S. Kim, E. Kwon, Y. Kim, S. Jung, H. Kim, G. Huber, J. Lee. Green Chem. 21 (2019) 3715
- E.F. Nunes, D. Costa, A.M. Ferraria, A. Rego, F. Ribeiro, A. Martins, A. Fernandes. Molecules. 26 (2023) 2245.
- A. Martins, V. Neves, J. Montinho, S. Nunes, A.F. Carvalho. Microporous Mesoporous Mater. 323 (2021), 111187.



Agradecimentos



Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) através do UIDB/00100/2020 e LA/P0056/2020 e Instituto Politécnico de Lisboa (IPL) através do Project IPL/2023/Zeol/BioRef ISEL.

Figura Anexo VII . 3 - Póster apresentado no 10º Fórum de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

Hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenated compounds by metal loaded hierarchical MCM-22 zeolite

Matos, Mariana^{A,B}; Nunes, Nelson^{A,B}; Santos, Soledade^{B,C}; Carvalho, Ana^{B,C}; Coelho, José^{A,D}; Martins, Angela^{A,B}

A - Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa
 B - Centro de Química Estrutural - Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa
 C - Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
 D - Centro de Química Estrutural - Institute of Molecular Sciences, Instituto Superior Técnico

SynCat

Introduction

➤ To overcome the environmental issued raised by fossil fuels, new energy sources, such as **biomass**, are being explored [1]

➤ **Metal loaded zeolites** are among the most studied catalyst for Hydrodeoxygenation (HDO) reactions due to the metal and acid functions. [1]

➤ Nonetheless, the strong acidity of these materials as well their intrinsic microporosity may lead to **deactivation phenomena and diffusional limitations** [2]

Methodology

Samples preparation

Synthesis of MCM-22 [2]

Conditions:

- 0.35 g MCM22
- 0.25 g CTAB
- 22 mL NaOH
- pH = 10

150°C 6 h

Filtration and calcination

350°C 4 h

Metal function introduction

Incipient wetness impregnation (IWI)

Dry overnight

Calcination

Reduction with H₂

90°C 4 h

550°C 4 h

450°C 4 h

Reagents: Pt(NH₃)₂Cl₂·xH₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O

Characterization

X-ray powder diffraction: Philips Analytical X'Pert PRO with X-Celerated detector

N₂ adsorption isotherms at -196°C: Automatic apparatus Micromeritics ASAP 2010

Particle size analysis: Malvern 3000 Laser diffraction particle sizing (LSD)

Catalytic experiments

Batch reactor: Parr 4843, 50 mL, 250°C, 20 atm, 350 rpm

200 mg of catalyst + 25 mL of 5 vol-% guaiacol or dibenzofuran (DBF) in n-heptane

60 min

Gas Chromatograph: Perkin Elmer, Auto System with FID detector and a 30 m capillary column DBS-MS

Results

Table 1. Particle size analysis

Samples	Dv(10) (µm)	Dv(50) (µm)	Dv(90) (µm)
MCM22	4.76	10.1	23.7
MCM22_C_0.05	4.97	10.8	23.1
MCM22_C_0.1	4.88	11.0	23.1
MCM22_C_0.2	4.89	10.9	23.8

➤ Modified MCM-22 samples kept the crystal order although some crystallinity loss is seen for MCM22_C_0.2 (Fig 1 and Table 2).

➤ Parent and modified samples present similar particle sizes (Table 1).

Figure 1. X-ray diffraction patterns

Figure 2. N₂ adsorption isotherms at -196°C

Figure 3. Mesopore size distribution

Table 2. Degree of crystallinity (C_{int}) and textural parameters

Samples	C _{int} (%)	V _{meso} ^a (cm ³ /g)	V _{ultra} (cm ³ /g)	V _{vapor} (cm ³ /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{meso} ^b (cm ³ /g)
MCM22	100	0.15	0.14	0.01	0.28	0.18
MCM22_C_0.05	100	0.15	0.13	0.02	0.30	0.15
MCM22_C_0.1	100	0.14	0.14	0.02	0.29	0.15
MCM22_C_0.2	71	0.15	0.14	0.01	0.31	0.18

^a - estimated from α -method ^b - $V_{meso}^b = V_{total} - V_{ultra} - V_{vapor}$, where V_{ultra} corresponds to the amount of N₂ adsorbed at $p/p^0 = 0.98$

Catalytic results

Figure 4. Total conversion of guaiacol and dibenzofuran after 60 minutes reaction time

Figure 5. Yields for the targeted products after 60 minutes reaction time

Conclusions

- The crystal order was kept upon the surfactant templated method, but some loss of crystallinity occurs for MCM22_C_0.2 sample.
- Hierarchical MCM22 was obtained with an increase of large mesopores, especially for [NaOH] ≤ 0.1M, most probably resulting on the enlargement of the inner supercages of MCM22. The LSD analysis showed no alteration on the particle size upon the treatments.
- Preliminary catalytic results show that Pt₁_MCM22 sample presents high conversion and the highest yield for the desired product in the presence of the larger reactant (DBF). Catalytic experiments with Pt loaded hierarchical materials are in progress.

References

- [1] S. Kim, E. Kwon, Y. Kim, S. Jung, H. Kim, G. Huber, J. Lee, Green Chem. 21 (2019), 3715
- [2] Van-Dinh-Vy, Canabho AP, Martins LMGMS, Martins A., ChemCatChem. (2018) 10(18):4056-4066. doi:10.1002/cssc.201800921
- [3] M.J. Mendoza-Castro, E. Serrano, N. Linares, J. Garcia-Martinez, Adv. Mater. Interfaces 8 (2020), 1-23

ACKNOWLEDGMENTS

Centro de Química Estrutural is a Research Unit funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia through projects UIDB/00100/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDB/00100/2020>) and UIDP/00100/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDP/00100/2020>). Institute of Molecular Sciences is an Associate Laboratory funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia through project LA/P/0056/2020 (<https://doi.org/10.54499/LA/P/0056/2020>). This research was found by Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) through UIDB/00100/2020 and LA/P/0056/2020 and Instituto Politécnico de Lisboa (IPL) through Project IPL/2023/Zeol@BioRef ISEL.



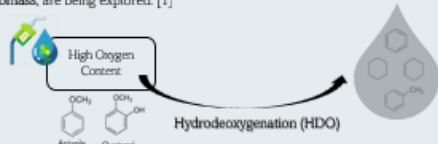
Figura Anexo VII . 4 - Póster apresentado no CQE Days 2024

Hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenated compounds by metal loaded hierarchical Y zeolite

M. Matos^{A,B}, B. Matos^{B,C}, N. Nunes^{A,B}, M. S. Santos^{B,C}, A. P. Carvalho^{B,C}, J. Coelho^{A,D}, A. Martins^{A,B*}

^A Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa,
^B Centro de Química Estrutural - Instituto de Molecular Sciences, Universidade de Lisboa,
^C Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
^D Centro de Química Estrutural - Instituto de Molecular Sciences, Instituto Superior Técnico
 *amarinas@deq.isel.ipl.pt

» To overcome the environmental issues raised by fossil fuels, new energy sources, such as biomass, are being explored. [1]



1 Modification of zeolites by CTAB-assisted basic treatment.

2 Preparation of bifunctional catalysts using different metals and methodologies to introduce the metal function.

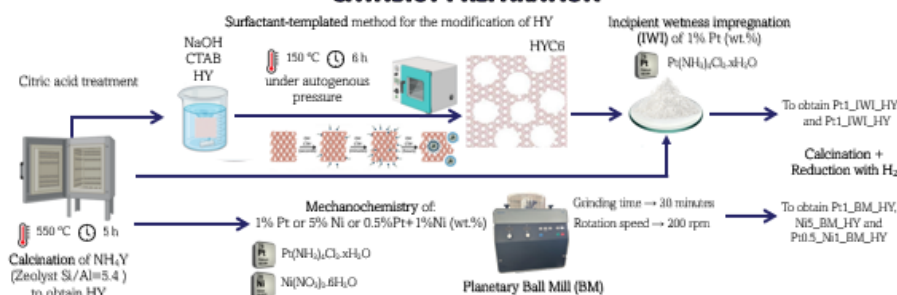
3 Assessing the materials' catalytic performance in the HDO reaction using guaiacol and anisole as model molecules to evaluate the selectivity for non-oxygenated compounds.

» Metal loaded zeolites are among the most studied catalyst for Hydrodeoxygenation (HDO) reactions due to the presence of metal and acid functions. [1]

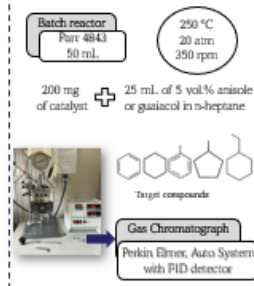
» The use of ball-mill equipment, with accurate control of the mixing parameters, causes modification on zeolite crystals' size and shape, and can induce modification on the metal precursor, producing bifunctional catalysts with optimized properties. [2]

» To overcome diffusion limitations, zeolites can undergo a treatment to produce hierarchical structures. This can be achieved by a surfactant-mediated process to create mesoporosity with well-defined dimensions [3].

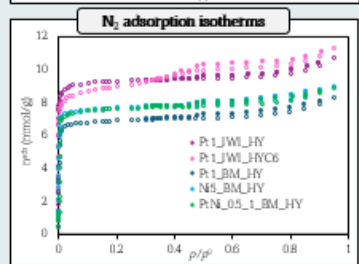
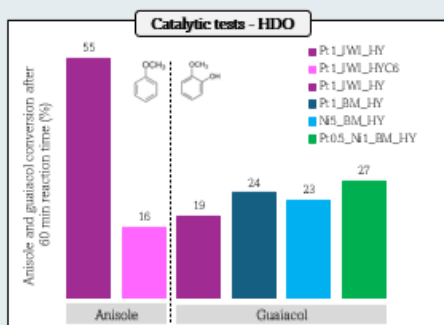
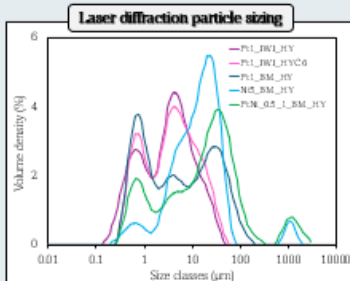
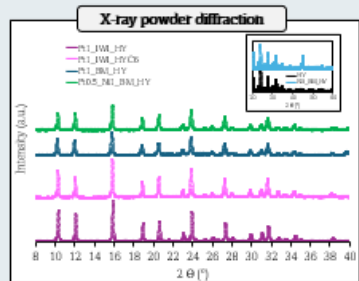
CATALYST PREPARATION



CATALYTIC ASSAYS



RESULTS



Sample	V_{total}^A (cm ³ g ⁻¹)	V_{meso}^A (cm ³ g ⁻¹)	V_{micro}^A (cm ³ g ⁻¹)	V_{total}^B (cm ³ g ⁻¹)
Pt1_JWL_HY	0.28	0.04	0.32	0.05
Pt1_JWL_HVC6	0.24	0.08	0.32	0.08
Pt1_BM_HY	0.21	0.02	0.32	0.08
Ni5_BM_HY	0.23	0.02	0.23	0.06
Pt0.5_Ni1_BM_HY	0.22	0.03	0.25	0.06

a - estimated from isotherm
b - $V_{\text{total}} = V_{\text{meso}} + V_{\text{micro}}$ where V_{meso} corresponds to the amount of N₂ adsorbed at $p/p_0 > 0.95$

Samples	Selectivity (%)		
	Non-oxygenated products	Other products	
Anisole	Pt1_JWL_HY	33	67
	Pt1_JWL_HVC6	96	4
	Pt1_BM_HY	89	11
Guaiacol	Pt1_BM_HY	92	8
	Ni5_BM_HY	88	12
	Pt0.5_Ni1_BM_HY	88	12

DISCUSSION

- » Y zeolite was modified by: i) surfactant templated method to modify textural properties and ii) mechanochemical treatments to change particle size and improve metal dispersion.
- » Pt1_JWL_HVC6 sample present an increase in V_{meso} and V_{total} keeping the crystal size.
- » The samples modified by mechanochemistry show a decrease in V_{total} , suggesting that the debris formed during milling may clog the narrow micropores. On the other hand, a broader particle size distribution is observed, with larger crystal aggregates, specially for Ni loaded samples.

- » For anisole transformation, sample Pt1_JWL_HVC6 presents a lower conversion but almost 100% selectivity for the targeted non-oxygenated products.
- » For guaiacol transformation, metal loaded samples through mechanochemistry showed improved conversion compared with the impregnated sample, especially bimetallic Pt0.5_Ni1_BM_HY, pointing to synergistic effects.
- » Characterization of acid and metal sites and further exploration of catalytic properties is ongoing.

REFERENCES

- [1] S. Kim, E. Kwon, Y. Kim, S. Jung, H. Kim, G. Huber, J. Lee. Green Chem. 21 (2019), 3715.
- [2] A. Martins, V. Neves, J. Moutinho, N. Nunes, A.P. Carvalho. Microporous Mesoporous Mater. 323 (2021), 1111167.
- [3] M.J. Mendonça-Castro, E. Serrano, N. Linares, J. Garcia-Martinez. Adv. Mater. Interfaces 8 (2020), 1-23

ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) through UIDB/00100/2020 and LA/P/0056/2020 and Instituto Politécnico de Lisboa (IPL) through Project: IPL/2023/Zeo@BioRef ISEL.

M. Matos,^{1,2} N. Nunes,^{1,2} R. Miguéis,^{2,3} M.S. Santos,^{2,3} A.P. Carvalho^{2,3} J. Coelho,^{1,4} A. Martins^{1,2}

¹ DEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, IPL, Lisbon, Portugal, ² CQE, Institute of Molecular Chemistry, Fac. Ciências ULisboa, Lisbon, Portugal, ³ Departamento de Química e Bioquímica, Fac. Ciências, ULisboa, Lisbon, Portugal, ⁴ CQE, Institute of Molecular Chemistry, IST, ULisboa, Lisbon, Portugal
Email: mariana.matos@isiel.pt

1

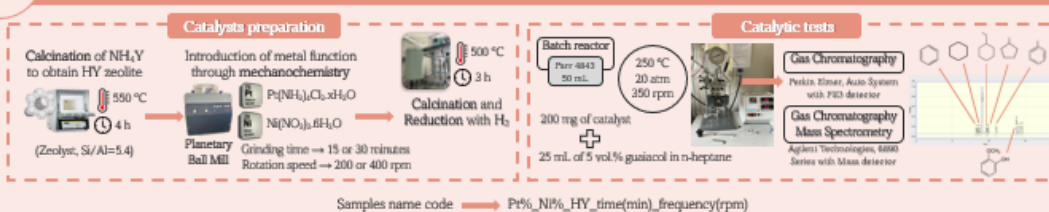
INTRODUCTION

- To overcome the environmental issues raised by fossil fuels, new energy sources, such as biomass, are being explored. [1]
- Metal loaded zeolites are among the most studied catalysts for hydrodeoxygenation (HDO) reactions due to the metal and acid functions. [1]
- The use of ball mill equipment with accurate control of the mixing parameters causes modification on the size and shape of zeolite crystals and can induce modification on the metal precursor, producing bifunctional catalysts with optimized properties. [2]



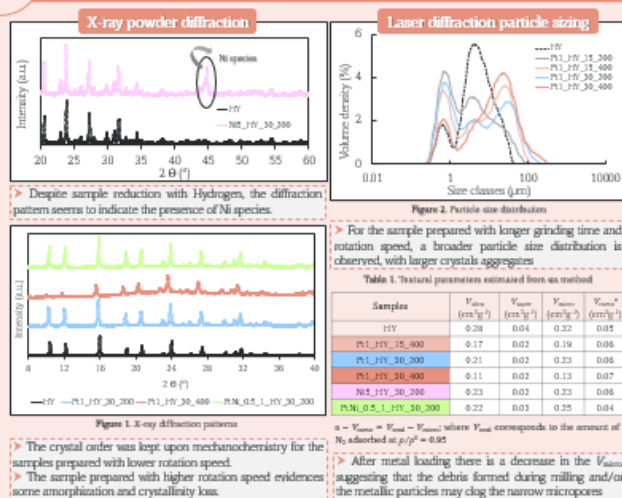
2

METHODOLOGY



3

CHARACTERIZATION



4

CATALYTIC RESULTS

5

CONCLUSIONS

- Bifunctional catalysts were prepared using HY as acid matrix and Pt, Ni and Pt+Ni as metal function, loaded through mechanochemistry using a planetary ball mill.
- The grinding procedure led to a broader particle size distribution. Optimized milling conditions were found for 30 min and 300 rpm rotation speed. For higher rotation speed (400 rpm) larger aggregates were obtained, with amorphization of the zeolite structure and substantial decrease in V_{mes} .
- In HDO reaction the severity of the milling conditions affected the catalytic behavior, decreasing guaicol conversion and selectivity into targeted products, specially for Pt-Ni_HY_30_400 sample.
- The highest conversion was obtained for bimetallic catalyst Pt-Ni_0.5_1_HY_30_200, evidencing the occurrence of synergistic effects, thus allowing a reduction in the amount of the most expensive metal, Pt.

ACKNOWLEDGMENTS fct
This research was funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) through UIDB/00110/2020 and LA/P/0056/2020 and Instituto Politécnico de Lisboa (IPL) through Project IPL/2023/Zeaq@BioRef ISEL.

REFERENCES

- [1] S. Kim, E. Kwon, Y. Kim, S. Jung, H. Kim, G. Huber, J. Lee. Green Chem. 21 (2019), 3715.
[2] A. Martins, V. Neves, J. Mourinho, N. Nunes, A.P. Carvalho. Microporous Mesoporous Mater. 323 (2021), 1111167.

Hierarchical Y and MCM-22 zeolites prepared through surfactant mediated technology

A.P. Carvalho^{1,2*}, B. Matos^{1,2}, M. Matos^{2,3}, N. Nunes^{2,3}, M. S. Santos^{1,2}, J. Coelho^{3,4}, A. Martins^{2,3}

¹ Centro de Química Estrutural - Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa,
² Departamento de Química e Biotecnologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa,
³ Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa,
⁴ Centro de Química Estrutural - Institute of Molecular Sciences, Instituto Superior Técnico
 *apcarvalho@ciencias.ulisboa.pt



➤ To overcome the environmental issues raised by the use of fossil fuels, new energy sources, such as biomass, are being explored. [1]

➤ Metal loaded zeolites are among the most studied catalyst for hydrodeoxygenation (HDO) reactions due to the presence of both metal and acid functions. [1]

➤ To overcome diffusion limitations, zeolites can be modified to produce hierarchical structures. This can be achieved by a surfactant-mediated process in basic media to create mesoporosity with well-defined shape and size. [2,3]

Goals

- 1^o Modification of Y and MCM-22 zeolites by CTAB-assisted basic treatment.
- 2^o Assessing materials' catalytic performance in the HDO reaction targeting selectivity for non-oxygenated compounds, using anisole as model molecule.

CATALYST PREPARATION

Synthesis of MCM-22 [4] (Si/Al=13.8) → NaOH CTAB Zeolite → $150\text{ }^\circ\text{C}$ / 6/24 h under autogenous pressure → Hierarchical Zeolites

Incipient wetness impregnation (IWI) of 1 wt.% Pt → $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ → Calcination + Reduction with H_2

Calcination of NH₄Y (Zeolyst Si/Al=5.4) to obtain HY

$X_{\text{Cyt}}t \rightarrow X$ - Zeolite structure, C- surfactant used (CTAB);
 y - NaOH concentration (M), t - duration of the treatment (h)

Catalytic assays

Batch reactor: 250 °C, 20 atm, 350 rpm
 Pur 4843, 50 mL

200 mg of catalyst + 25 mL of 5 vol.% anisole or guaiacol in n-heptane

Gas Chromatograph: Perkin Elmer, Auto System with FID detector

RESULTS

N₂ adsorption isotherms

X-ray powder diffraction

➤ Except for MCM-22_C0.2_6, no loss of crystallinity or structure changes after the treatment are detected. There are no shifts of decrease in peak intensity relative to parent material.

Mesopore distribution

Catalytic tests - HDO

Samples	Non-oxygenated products	
	Selectivity (%)	Yield (%)
Pt/Y	32	18
Pt/Y_C0.37_6	94	15
Pt/Y_C0.37_24	73	18
Pt/MCM-22_C0.05_6	61	14
Pt/MCM-22_C0.1_6	44	11
Pt/MCM-22_C0.2_6	74	10

Samples	Pore parameters				
	V (cm ³ /g)	V _{total} ^a	V _{meso} ^a	V _{micro} ^{total} ^a	V _{meso} ^c
Y	0.28	0.04	0.32	0.05	
Y_C0.37_6	0.24	0.08 ^b	0.32	0.08	
Y_C0.37_24	0.23	0.12 ^b	0.35	0.07	
Samples	Pore parameters				
	V (cm ³ /g)	V _{total} ^a	V _{meso} ^a	V _{micro} ^{total} ^a	V _{meso} ^c
MCM-22	0.14	0.01	0.15	0.13	
MCM-22_C0.05_6	0.13	0.02 ^b	0.15	0.15	
MCM-22_C0.1_6	0.14	0.00 ^b	0.14	0.15	
MCM-22_C0.2_6	0.14	0.01 ^b	0.15	0.16	

^a - estimated using as method
^b - for all Pt/Y and MCM-22 samples the values reported correspond to the volume of supermicropores (0.7 nm < p < 2 nm) and narrow mesopores [2]
^c - V_{meso} = V_{total} - V_{micro} (where V_{micro} corresponds to the amount of N₂ adsorbed at p/p⁰ = 0.05)

The introduction of 1% Pt does not affect the porosity parameters

Final remarks

- Y zeolite modified samples through basic templated methodology present an increase of the volume of supermicropores and narrow mesopores in the range of 3-4 nm, maintaining the pristine structure.
- MCM-22 treated with the high concentrated NaOH solution present a decrease of 29% of crystallinity. All the modified samples showed an increase of the volume of mesopores wider than 6-7 nm.
- For anisole transformation, sample Pt/Y_C0.37_6 presents a lower anisole conversion but almost 100% selectivity for the targeted non-oxygenated products.
- The lower conversion of sample Pt_MCM-22_C0.2_6 may result from the crystallinity loss due to the treatment severity along with some possible acidity modification.
- Characterization of acid and metal sites and further exploration of catalytic properties are ongoing.

REFERENCES

- [1] S. Kim, E. Ryou, Y. Kim, S. Jung, H. Kim, G. Huber, J. Lee, Green Chem., 31 (2019), 3713.
- [2] A. Martins, V. Nunes, J. Kocourek, N. Nunes, A.P. Carvalho, Microporous Mesoporous Mater., 323 (2021), 1111367.
- [3] M.J. Mendonça-Castelo, S. Serrano, N. Lázaro, J. Guzmán-Martínez, Adv. Mater. Interfaces 6 (2020), 1-23.
- [4] V. Van-Duzert, A.P. Carvalho, L.M.D.R. Martins, A. Martins, ChemCatChem, (2018),10(18)4058-4066.

ACKNOWLEDGMENTS

Centro de Química Estrutural is a Research Unit funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia through projects UIDB/00100/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDB/00100/2020>), UIDP/00100/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDP/00100/2020>) and financed by Institute Politécnico de Lisboa (IPL) through Project IPL/2023/22e@2023fct.

Figura Anexo VII . 7 - Póster apresentado na XLIII Reunião Ibérica de Adsorção (RIA43)



 Ciências ULisboa | Química e Bioquímica


 FEQB

Hidrodesoxigenação de compostos oxigenados derivados da biomassa usando catalisadores bifuncionais Pt-Ni/HY




Mariana Matos, 8 de maio de 2024

Obrigada pela atenção!

Nelson Nunes ^{1,2}, Ana Paula Carvalho ^{2,3}, José Coelho ^{1,4}, Angela Martins ^{1,2}

1 - DEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa
 2 - Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências, Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa
 3 - Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa
 4 - Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa

Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) através do UIDB/00100/2020 e LA/P/0056/2020 e Instituto Politécnico de Lisboa (IPL) pelo Projeto IPL/2023/Zeo@BioRef ISEL.








11

Figura Anexo VII . 8 - Comunicação oral apresentada no 10º Fórum de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa



6 June 2024

Transformation of biomass model compounds using Pt-Ni/Y catalyst prepared by mechanochemistry

Mariana Matos^{a,c}, Nelson Nunes^{a,c}, Maria Soledade Santos^{b,c},
Ana Paula Carvalho^{b,c}, José Coelho^{a,c}, Angela Martins^{a,c}



^a DEQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Lisboa, Portugal



^b Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.



^c Centro de Química Estrutural, Institute of Molecular Sciences, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.



Acknowledgements



Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) through
UIDB/00100/2020, UIDP/00100/2020 and
LA/P/0056/2020



Instituto Politécnico de Lisboa (IPL) through
Project IPL/2023/Zeo@BioRef ISEL

Thank you for your attention

12

Figura Anexo VII . 9 - Comunicação oral apresentada no XII Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos