

Catalisadores à base de Ni e Cu suportados sobre Hbeta - Avaliação na hidrodessoxigenação do benzaldeído

Ni and Cu based catalysts supported over Hbeta – Evaluation on hydrodesoxygenation of Benzaldehyde

Bruno Andrade Trindade¹, Jorge David Alguiar Bellido¹,
Fabiano Luiz Naves¹, Alexandre Bôscaro França¹,
Eduardo Prado Baston¹

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Alto Paraopeba, Rodovia MG 443, CEP 36420-000, Ouro Branco, MG, Brasil. e-mail: baston@ufsj.edu.br.

RESUMO

Foram estudados catalisadores a base de níquel (Ni) e cobre (Cu) suportados em Hbeta cuja atividade e seletividade foram avaliadas na reação de Hidrodessoxigenação (HDO) do benzaldeído. Para isso, sintetizaram-se catalisadores com 10,0 % de NiO (em massa) e adicionaram-se diferentes teores de CuO: 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % e 10,0 % (em massa). Para efeito de comparação, foram sintetizados, também, os monometálicos NiO 10,0 % e CuO 10,0 % (em massa). A reação foi realizada em reator batelada com agitação magnética a 220 °C. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), fisissorção de N₂, redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂), espectroscopia por reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e do visível (ERD_{UV-Vis}) e análise termogravimétrica (TG/DTG). Pelos resultados de avaliação catalítica observou-se que o benzaldeído foi convertido em álcool benzílico, tolueno e benzeno. O catalisador Ni10Cu7,5/Hbeta apresentou conversão de 84,7 %, com seletividade para tolueno em torno de 91,0 %, apresentando maior seletividade a produtos desoxigenados que o catalisador com maior teor metálico (Ni10Cu10/Hbeta), fato que, possivelmente, possa estar associado à maior quantidade de sítios ácidos no catalisador. Os catalisadores bimetálicos apresentaram-se mais ativos que os monometálicos Ni e Cu. Dessa forma, a adição do Cu pode contribuir para a melhor performance dos catalisadores de Ni/Hbeta na reação de HDO.

Palavras-chave: hidrodessoxigenação, benzaldeído, bio-óleo, catalisadores não sulfetados.

ABSTRACT

The activity and selectivity evaluation of nickel (Ni) and copper (Cu) catalysts supported over Hbeta in the hydrodeoxygenation (HDO) reaction of benzaldehyde were studied. For this purpose, monometallic (10 wt.% of NiO or CuO) and bimetallic catalysts with 10 wt.% of NiO with different CuO (2.5 %, 5 %, 7.5 % and 10 % by wt.) were synthesized. The reaction was carried out in batch reactor with magnetic stirring at 220 °C. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, hydrogen temperature programmed (TPR-H₂), diffuse reflectance spectroscopy in ultraviolet and visible regions (DRS_{UV-Vis}), thermogravimetric analysis (TG / DTG). Results of the catalytic evaluation showed that the benzaldehyde was converted to benzyl alcohol, toluene and benzene. Ni10Cu7.5/Hbeta catalyst presented a conversion of 84.73 %, with selectivity to toluene around 91 %, presenting higher selectivity to deoxygenated products than Ni10Cu10/Hbeta, which can be related to the higher acidic sites present in the catalyst. The bimetallic catalysts were more active than the monometallic Ni and Cu. Thus the addition of Cu can contribute to a better performance of the Ni/Hbeta catalysts in the HDO reaction.

Keywords: hydrodeoxygenation, benzaldehyde, bio-oil, non sulfided Ni and Cu catalysts.

1. INTRODUÇÃO

Em meio às preocupações associadas aos problemas ambientais resultantes da queima de combustíveis fósseis, a busca por novas fontes de energia mais limpas e sustentáveis vêm sendo tratada com grande interesse no meio científico. A biomassa residual surge como uma fonte de energia alternativa bastante promissora, uma vez que é renovável e abundante. A pirólise rápida de biomassa é um método econômico e vantajoso de obter bio-óleo. No entanto, o bio-óleo possui grande quantidade de compostos oxigenados (10 – 40 %) e de água (10 – 30 %), acidez ($\text{pH} = 2 - 4$), tornando-o incompatível aos padrões de combustíveis oriundos do petróleo, como a gasolina e o diesel. Dessa forma, é indicada a realização da remoção dos átomos de oxigênio (desoxigenação) do bio-óleo, que pode ser realizada através do processo de hidredesoxigenação (HDO). No entanto, para que a obtenção do bio-óleo possa ser realizada a custos comercialmente competitivos, a tecnologia disponível ainda deve ser aprimorada [1, 2].

A estrutura e composição dos catalisadores estão intimamente relacionadas com a eficiência do processo. Dessa forma, é necessário selecionar catalisadores cujas características possam beneficiar o desempenho da reação. Em processos industriais os sistemas catalíticos são, em geral, constituídos por sítios metálicos e por um suporte. Na literatura, alguns estudos têm demonstrado o potencial de catalisadores contendo metais nobres suportados, mas devido ao alto custo, buscaram-se outros metais mais baratos. Catalisadores à base de níquel (Ni) têm se apresentado promissores para as reações de HDO apresentando baixo custo, natureza não sulfetada e alta atividade [3]. A literatura relata, também, que a adição do metal cobre (Cu) melhora a atividade dos catalisadores à base de níquel [4]. Os suportes, superfície sobre a qual é distribuída a fase metálica, também influenciam o desempenho de um sistema catalítico, de acordo com a sua composição. A utilização de zeólitas como suporte se destaca devido a suas propriedades intrínsecas (acidez, elevada área superficial, estabilidade térmica, capacidade de troca iônica, entre outras) desejáveis em catálise [5].

No contexto apresentado, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar catalisadores monometálicos e bimetálicos à base de Ni e Cu suportados em zeólita Hbeta para a produção de combustíveis limpos, utilizando como reação modelo a hidredesoxigenação do benzaldeído.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo dos catalisadores

O suporte utilizado foi a zeólita beta comercial (Tricat - Beta Standart Products B-25), apresentando razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,5$. A forma ácida da zeólita Beta (HBeta) foi obtida por calcinação a 600°C por 2 horas a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os catalisadores à base de Ni e Cu foram preparados por impregnação incipiente, utilizando solução de sais de níquel e/ou de cobre, sobre a zeólita HBeta. Foram utilizados nitrato de níquel II e nitrato de cobre II. A massa do sal foi calculada para se obter 10 % em massa (para os monometálicos) e 10 % em massa de NiO e 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % e 10,0 % em massa de CuO. Na impregnação a massa necessária de nitrato de níquel e/ou de cobre foi dissolvida em uma quantidade mínima de água destilada; a solução obtida, era gotejada aos poucos sobre zeólita HBeta e macerada, para se obter uma mistura homogênea. O sólido foi secado em estufa a 100°C por 2 h e, posteriormente, submetido à calcinação a 600°C , com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de ar durante 2 h, para a obtenção dos catalisadores NiCu/HBeta.

2.2. Caracterização dos catalisadores

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), fisissorção de N_2 , redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP- H_2), espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível ($\text{ERD}_{\text{UV-VIS}}$) e análise termogravimétrica (TG/DTG). A análise de DRX foi realizada pelo método do pó em um difratômetro Shimadzu (XRD 6000), operado a $2^\circ (2\theta)\cdot\text{min}^{-1}$ e radiação Cu-K α (30 Kv e 30 mA).

A área específica do suporte Hbeta foi determinada por meio da técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) a -196°C , utilizando o equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020. A análise de RTP- H_2 foi realizada utilizando o equipamento da Termolab[®] com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) contendo um detector de condutividade térmica, conectado a um computador para coleta de dados. A análise foi conduzida da temperatura ambiente até 1000°C , com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2/Ar . Para a quantificação dos valores encontrados, foram preparados padrões de CuO e NiO.

A análise de TG/DTG foi realizada em um equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50, da temperatura ambiente até 1000°C , sob fluxo de ar sintético de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e utilizando uma taxa de aquecimento de

10°C.min⁻¹. A análise de espectroscopia por reflectância difusa nas regiões UV-Vis foi realizada em espectrofotômetro Shimadzu® UV-1700. A varredura foi realizada no intervalo de comprimento de onda: λ = 250-850 nm, faixa que inclui as regiões do ultravioleta e do visível (UV-Vis). Nas análises, 10 mg de cada amostra foram misturadas com 500 mg de pastilhas de KBr.

2.3 Avaliação catalítica

A reação de hidredesoxigenação foi realizada em um reator de batelada de aço inox de 280 mL, a 220°C e 4 atm de H₂, sob agitação magnética durante 6 h. Em cada reação utilizou-se 0,050 g de catalisador, 10,0 g de dodecano e 1,0 g de benzaldeído. Após a reação, os produtos líquidos foram analisados por cromatografia gasosa (Agilent Technologies 7820A GC System Data Analysis and 35900E A/D Converter), com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar DB-1 (30m x 0,53mm x 3,00mm).

Para quantificação dos reagentes e produtos utilizou-se um padrão externo. A atividade catalítica foi avaliada em função da conversão de benzaldeído (equação 1) e, para o cálculo da seletividade aos produtos desejados foi utilizada a equação 2.

$$\text{Conversão} = \frac{\sum \text{mol de produtos}}{\sum \text{mol de produtos} + \sum \text{mol de benzaldeído}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Seletividade} = \frac{\sum \text{mol de Produto desejado}}{\sum \text{mol de produtos}} \times 100 \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos catalisadores

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas do suporte Hbeta e dos catalisadores.

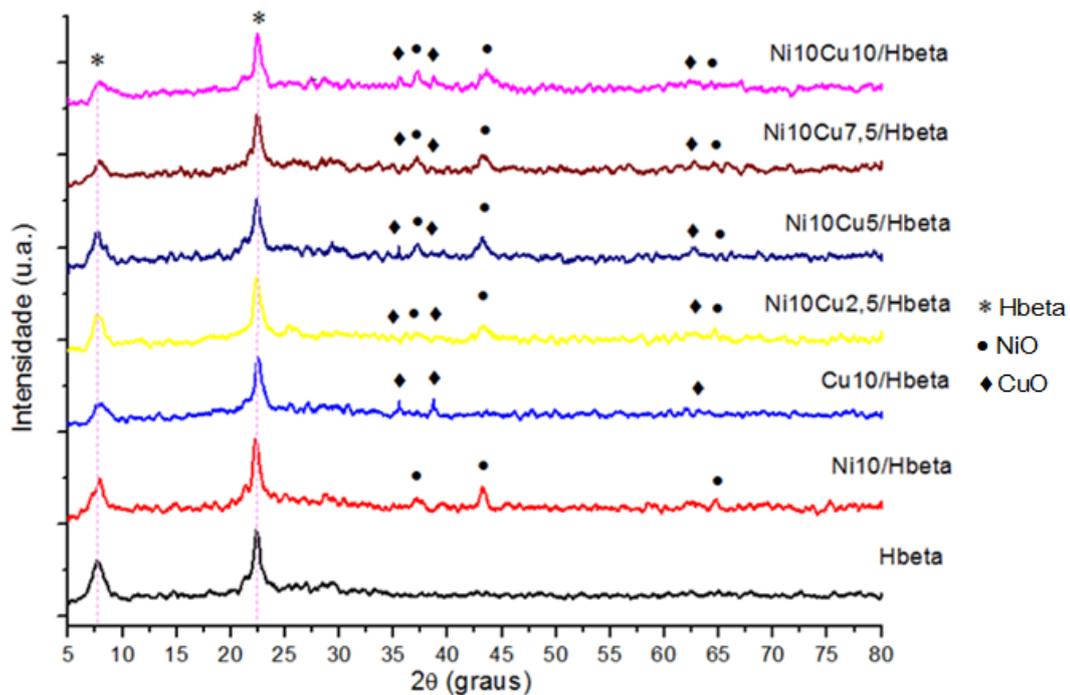


Figura 1: Difratogramas para o suporte, Hbeta, e para os catalisadores Ni10/Hbeta, Cu10/Hbeta, Ni10Cu2,5/Hbeta, Ni10Cu5/Hbeta, Ni10Cu7,5/Hbeta e Ni10Cu10/Hbeta.

A partir da Figura 1 é possível observar os picos mais intensos que caracterizam a zeólita Hbeta ($2\theta = 7,4^\circ$ e $22,4^\circ$). Ao se comparar o difratograma da zeólita Hbeta com os dados descritos por LONGATTI *et al.* [6], é possível observar que se trata da zeólita beta cristalina e não se observa a presença de outras estruturas cristalinas. Esses picos foram observados em todas as amostras, indicando que a impregnação dos metais e o tratamento térmico não mudaram a estrutura cristalina do suporte Hbeta.

Nos difratogramas dos catalisadores pode-se observar a presença de óxido de níquel e/ou óxido de cobre, formados após a calcinação das amostras. Sabe-se que, na ausência do suporte, a decomposição do nitrato de níquel II leva a formação de NiO [6]. No catalisador Ni10/Hbeta, os principais picos identificados, referentes a estrutura cúbica de face centrada do óxido de níquel estão em $2\theta = 37,3^\circ$; $43,3^\circ$; $64,8^\circ$, confirmando a presença do NiO (Ficha nº 78-0423 JCPDS, 1994). No catalisador Cu10/Hbeta, os principais picos identificados foram $2\theta = 35,4^\circ$; $38,7^\circ$; 63° ; os quais podem ser atribuídos ao óxido de cobre (Ficha nº 80-1917 JCPDS, 1994). Nos difratogramas referentes aos catalisadores bimetálicos os principais picos do NiO e CuO também foram identificados.

Na Tabela 1 são apresentados os valores para os diâmetros médios dos cristalitos calculados a partir da equação de Scherrer. Esses diâmetros médios (D) foram calculados através dos picos mais intensos do NiO ($43,3^\circ$), CuO ($35,4^\circ$) e Hbeta ($22,4^\circ$) utilizando-se a largura a meia altura do pico (FWHM).

A ordem crescente do tamanho dos cristalitos de NiO foi: Ni10Cu10/Hbeta < Ni10Cu7,5/Hbeta < Ni10Cu5/Hbeta < Ni10Cu2,5/Hbeta < Ni10/Hbeta. Nota-se que a adição do Cu reduz os diâmetros médios dos cristalitos de NiO, podendo-se observar que quanto maior o teor de cobre adicionado, menor o tamanho do cristalito. O tamanho médio dos cristalitos está relacionado à sua dispersão: quanto maior a dispersão, menor o tamanho médio dos cristalitos [7].

Tabela 1: Diâmetro médio dos cristalitos de NiO, CuO e da Hbeta.

CATALISADOR	2θ	FWHM			DIÂMETRO (nm)		
		NiO	CuO	Hbeta	NiO	CuO	Hbeta
Hbeta	22,39	-	-	0,54	-	-	16,87
Ni10/Hbeta	43,3	0,56	-	0,54	15,96	-	16,87
Cu10/Hbeta	35,5	-	0,35	0,57	-	24,92	13,93
Ni10Cu2,5/Hbeta	43,3	0,84	0,14	0,54	10,64	59,12	16,87
Ni10Cu5/Hbeta	43,09	1,03	0,16	0,55	8,67	51,73	14,44
Ni10Cu7,5/Hbeta	43,13	1,05	0,21	0,55	8,50	39,41	14,44
Ni10Cu10/Hbeta	43,3	1,21	0,30	0,54	7,38	27,58	16,87

Pela análise de Fisissorção de N_2 , a área superficial (BET) da zeólita Hbeta foi de $393 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. O valor encontrado está de acordo com trabalhos recentes que também utilizaram a zeólita beta [6,17]

Na Figura 2 são apresentados os perfis de RTP- H_2 dos catalisadores e do suporte Hbeta. Observando a Figura 2, é possível verificar que o suporte Hbeta não apresenta picos de redução na faixa de temperatura de 25 a 1000°C . Portanto, o consumo de hidrogênio observado pelos catalisadores refere-se somente à redução dos óxidos (NiO e CuO) presentes na superfície da Hbeta.

No perfil de RTP- H_2 do catalisador Cu10/Hbeta, observa-se um único pico a 231°C . Esse estágio de redução, de acordo com dados da literatura, indica que a redução do CuO para Cu^0 ocorre em apenas uma etapa [8].

No perfil do catalisador Ni10Cu2,5/Hbeta observam-se dois picos de redução em 315 e 510°C , referentes as espécies de NiO de fraca e media interação com o suporte. Neste catalisador não se observa picos referentes ao CuO, devido ao baixo teor de cobre nesse catalisador. Nos perfis dos catalisadores Ni10Cu5/Hbeta e Ni10Cu7,5/Hbeta observam-se dois picos em 309 e 494°C e 270 e 440°C , respectivamente.

Tais picos são atribuídos à redução das espécies de NiO com fraca e media interação. Foi possível observar, também, um ombro em 230°C para o primeiro, e 207°C para o segundo, que foram atribuídos a redução do CuO para Cu^0 . No perfil de redução do catalisador Ni10Cu10/Hbeta identificou-se consumo de H_2 em 207 , 231 e 264°C referentes à redução do CuO, NiO de fraca interação com suporte e NiO com média interação com o suporte, respectivamente. É importante ressaltar, que esses resultados corroboram os dados de DRX apresentados na Figura 1, na qual se observaram picos de difração em $2\theta = 37,3^\circ$; $43,3^\circ$; $64,8^\circ$ referentes a espécies de NiO, confirmando assim a presença de espécies de NiO relativamente “livres” na super-

ficie da Hbeta.

Nota-se que os catalisadores bimetálicos são mais facilmente redutíveis que o monometálico Ni. Mesmo em baixos teores, o cobre influencia significativamente na etapa de redução do níquel [7]. Os resultados estão de acordo com os recentes trabalhos de KHROMOVA *et al.* [8] e LOE *et al.* [9] que também observaram que a posição do pico de consumo máximo de hidrogênio para os catalisadores bimetálicos depende do teor de cobre; maiores teores de cobre conduzem a temperaturas de redução menores.

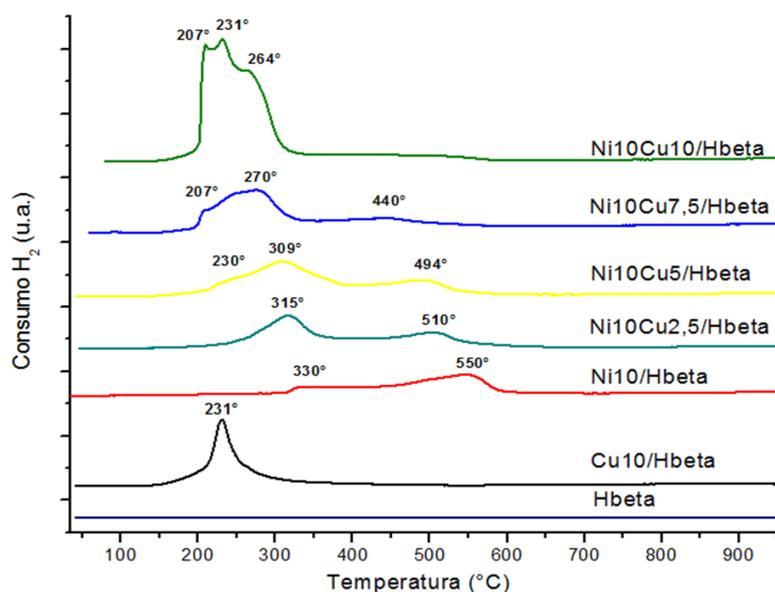


Figura 2: Perfis de RTP-H₂ do suporte Hbeta e dos catalisadores Ni10/Hbeta, Cu10/Hbeta, Ni10Cu2,5/Hbeta, Ni10Cu5/Hbeta, Ni10Cu7,5/Hbeta e Ni10Cu10/Hbeta.

Uma hipótese para explicar esse deslocamento do pico para uma menor temperatura de redução é que a adição do cobre diminuiu o tamanho da partícula, conforme comprovado pelas análises de DRX, o que sugere maior dispersão desses metais na superfície do suporte e, conseqüentemente, maior facilidade para que o hidrogênio ataque a partícula e reduza-a. Essa diminuição na temperatura de redução das espécies óxidas de níquel pode estar associada a um efeito de “*spillover*” de H⁺ gerado sobre a superfície do cobre já reduzido. O efeito “*spillover*” do hidrogênio consiste na adsorção e dissociação do hidrogênio na superfície de um metal formando átomos de hidrogênio [10]. Esses átomos migram para superfícies adjacentes ao metal e podem deslocar a redução para menores temperaturas.

Com o objetivo de se obter dados complementares sobre os estados de oxidação e da geometria de coordenação dos metais foram realizadas análises de espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (ERD_{UV-vis}). Os espectros obtidos pela técnica para o suporte e os catalisadores encontram-se ilustrados na Figura 3.

De acordo com a análise da Figura 3 pode-se observar que o suporte Hbeta apresenta bandas na região do ultravioleta (190-380 nm), enquanto os catalisadores apresentam, além das bandas na região do ultravioleta, bandas na região do visível (380-800 nm).

O espectro do suporte Hbeta apresenta duas bandas em 216 e 275 nm. Estes resultados estão de acordo com NARESH *et al.* [11] que estudaram a decomposição catalítica do metano utilizando catalisadores de Ni e Cu suportados em zeólita Hbeta.

As bandas em 280 e 440 nm, presentes nos catalisadores Ni10/Hbeta, Ni10Cu2,5/Hbeta, Ni10Cu5/Hbeta, Ni10Cu10/Hbeta podem ser atribuídas à transferência de carga metal-ligante (Ni⁺² ← O⁻²) e a transição d-d do níquel, respectivamente [11]. Este espectro está de acordo com os dados reportados na literatura para catalisadores de Ni e é referente à presença de espécies de Ni⁺² em geometria octaédrica. Os espectros desses catalisadores apresentaram as mesmas bandas de absorção, porém, quanto maior o teor de cobre, maiores serão as transições eletrônicas devido a absorção da radiação ultravioleta. Para o catalisador Cu10/Hbeta identificou-se uma banda centrada em 345 nm e outra em 780 nm; a primeira pode ser atribuída a transferência de carga (Cu⁺² ← O⁻²) e a segunda a transição d-d do cobre em geometria octaédrica, como descrito por SREBOWATA *et al.* [12]. Esses autores [12] atribuíram, para os catalisadores bimetálicos, que a presença da banda em 440 nm está possivelmente relacionada a transições de Ni⁺² octaédricas ou atribuídas a

transições de ($\text{Cu}^{+2} \leftarrow \text{O}^{-2}$) e/ou transições d-d de Cu^{+2} , sugerindo a formação de Ni^{+2} e/ou Cu^{+2} .

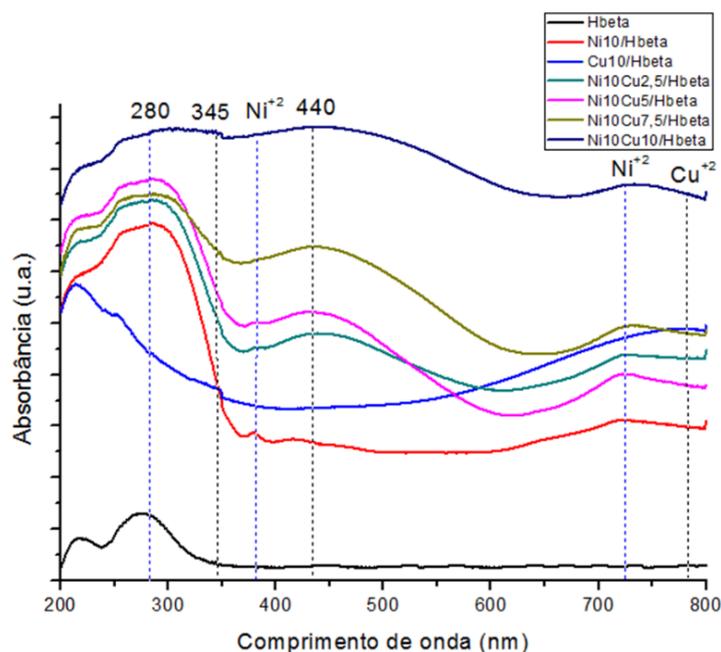


Figura 3: Espectros de absorvância nas regiões UV-Vis para o suporte e para os catalisadores.

A análise termogravimétrica da amostra Hbeta e das amostras de Hbeta impregnadas com sais de Ni e/ou Cu, foi realizada em atmosfera oxidante entre temperatura ambiente e 1000°C. A Figura 4 apresenta a análise termogravimétrica dos catalisadores: (a) Hbeta, (b) Cu10/Hbeta e (c) Ni10/Hbeta. Foi verificada uma perda de massa em torno de: 18 %, 30 % e 29 %, respectivamente.

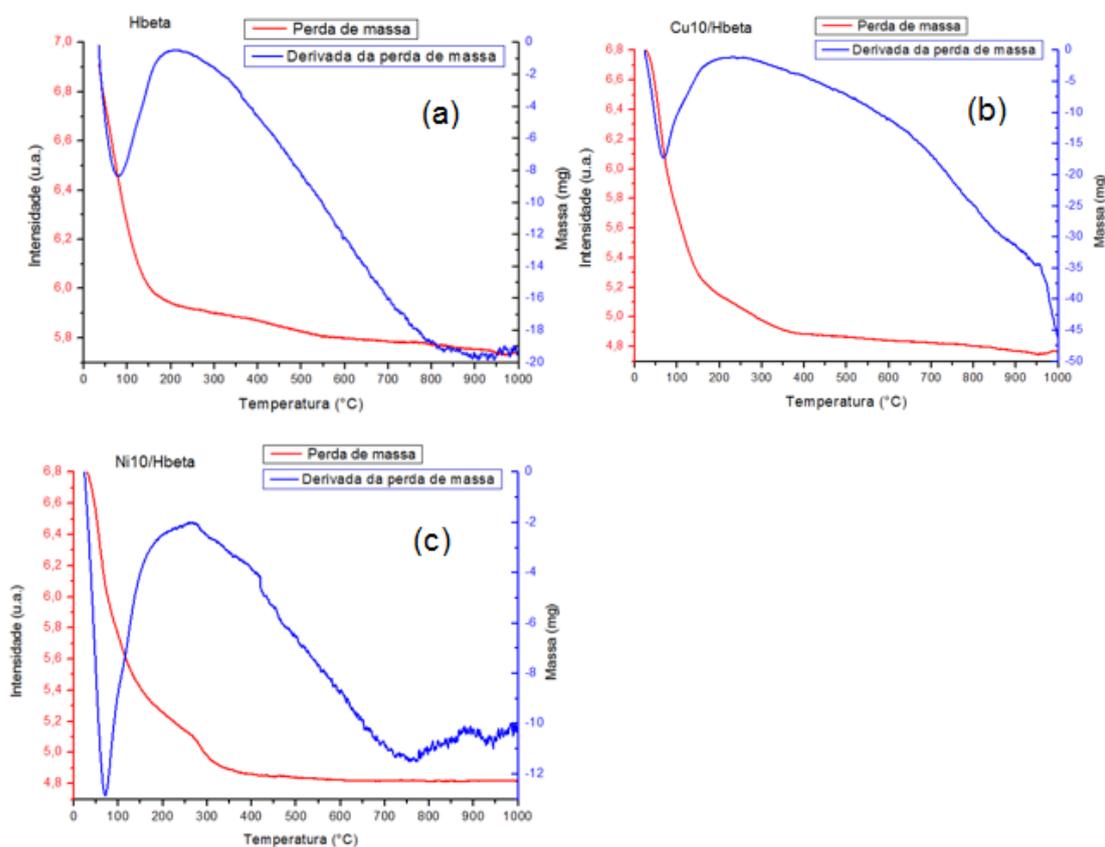


Figura 4: Análise Termogravimétrica (TG e DTG) dos catalisadores:(a) Hbeta, (b) Cu10/Hbeta e (c) Ni10/Hbeta.

Para a Hbeta (Figura 4 (a)) a perda de massa ocorreu em 3 faixas de temperatura. Segundo NERY [13], tais eventos são atribuídos a: perda de massa que ocorre abaixo da faixa de temperatura de 150 °C corresponde a água fisissorvida; a faixa de temperatura de 150-500°C à dessorção da água ligada quimicamente e na faixa de 500 a 900 °C a decomposição dos resíduos fortemente adsorvidos nos sítios ácidos.

Para os catalisadores monometálicos (Figura 4: (b) e (c)), a perda de massa que ocorre abaixo da faixa de temperatura de 150°C corresponde a água fisissorvida e a faixa de temperatura de 150-500°C pode ser atribuída à dessorção da água ligada quimicamente e decomposição dos nitratos. O estágio final (500-1000 °C) pode ser atribuído a decomposição dos resíduos restantes em NiO ou CuO.

A análise termogravimétrica dos catalisadores bimetálicos é apresentada na Figura 5: (a) Ni10Cu2,5/Hbeta, (b) Ni10Cu5/Hbeta, (c) Ni10Cu7,5/Hbeta e (d) Ni10Cu10/Hbeta. Foi verificada uma perda de massa em torno de: 28 %, 38 %, 30 % e 32 %, respectivamente. Em todos eles também se observa perda de massa na faixa de temperatura de 150-500°C que pode ser atribuída à decomposição dos sais de níquel ou cobre no óxido correspondente. O estágio final (500-1000°C) pode ser atribuído a decomposição dos resíduos restantes em NiO e/ou CuO. Com base nesses resultados, a calcinação das amostras impregnadas foi realizada a 600°C (com taxa de aquecimento de 5°C/min) durante 2 horas sobre fluxo de ar.

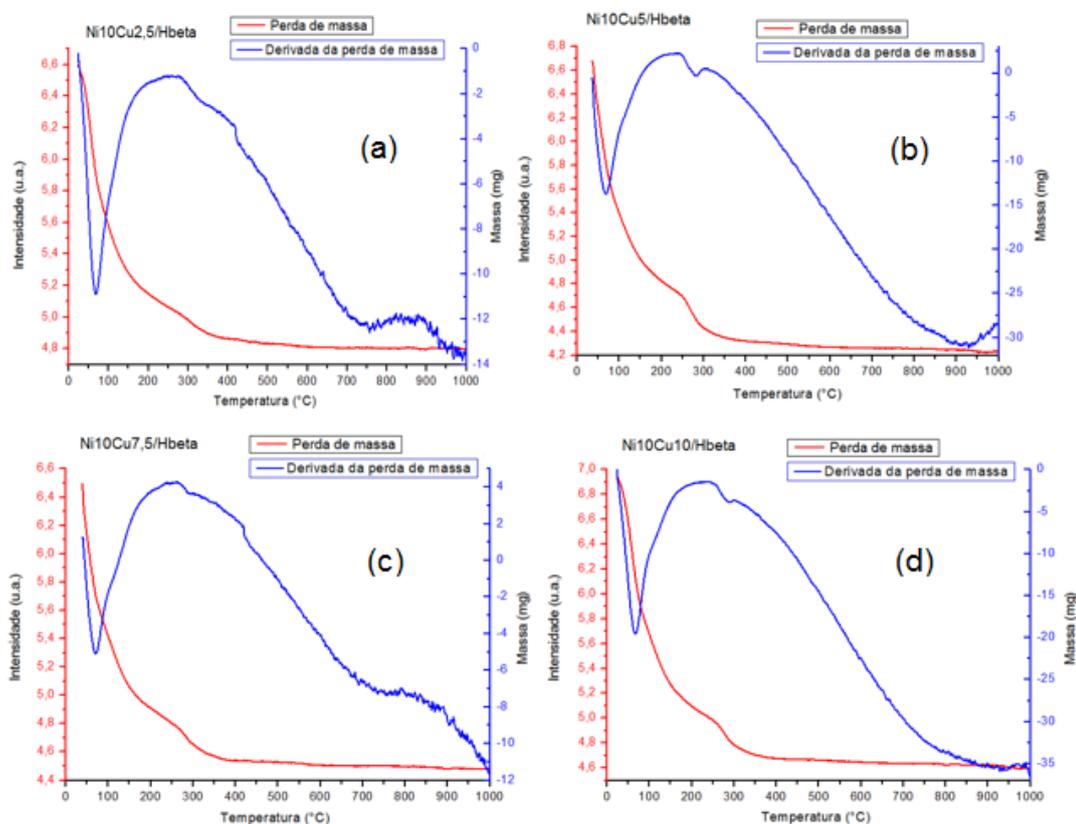


Figura 5: Análise Termogravimétrica (TG e DTG) dos catalisadores: (a) Ni10Cu2,5/Hbeta, (b) Ni10Cu5/Hbeta, (c) Ni10Cu7,5/Hbeta e (d) Ni10Cu10/Hbeta.

3.2. Avaliação Catalítica

A atividade catalítica foi determinada a partir da conversão do benzaldeído presente na mistura reacional. A utilização dos catalisadores de níquel e/ou cobre na conversão do benzaldeído resultou na formação de álcool benzílico, tolueno e benzeno. A Tabela 2 apresenta os resultados da conversão do benzaldeído nas reações HDO para cada catalisador utilizado e as seletividades aos produtos formados.

As conversões na reação de HDO do benzaldeído apresentaram a seguinte ordem: Ni10Cu10/Hbeta > Ni10Cu7,5/Hbeta > Ni10Cu5/Hbeta > Ni10Cu2,5/Hbeta > Ni10/Hbeta > Cu10/Hbeta > Hbeta. Os resultados mostram que a menor conversão de benzaldeído é observada para o suporte Hbeta (11,9%) e, a presença de níquel e/ou cobre nos catalisadores contribui para o aumento da conversão. Tal resultado era esperado uma vez que diversos autores reportam que as reações HDO devem ser catalisadas por catalisadores heterogêneos bifuncionais, no qual o metal de transição é responsável por ativar o hidrogênio, enquanto o suporte ativa os grupos oxigenados [1, 3, 4].

A partir dos dados da Tabela 2 pode-se verificar conversões maiores para os catalisadores bimetalicos do que com os catalisadores monometalicos. Este resultado está de acordo com os dados de ZHANG *et al.* [14], que avaliaram a atividade de catalisadores Ni e NiCu na reação de HDO. Segundo esses autores, a presença do cobre melhora a dispersão das partículas metálicas sobre o suporte e bons rendimentos de conversão para hidrocarbonetos cíclicos são obtidos devido à boa interação suporte-metal e ao seu caráter ácido. As análises de DRX (Fig. 1), corroboram com o que foi observado por ZHANG *et al.* [14], onde os autores sugerem que as partículas estão melhor dispersas sobre o suporte devido à adição do cobre, o qual promove a diminuição do tamanho do cristalito.

Analisando-se a seletividade (Tabela 2), os resultados sugerem que a reação de HDO sobre os catalisadores está ocorrendo pela rota de hidrogenação seguida de hidrogenólise, uma vez que se observa a formação do intermediário álcool benzílico. A rota de hidrogenólise direta também pode estar ocorrendo de forma paralela.

Tabela 2: Conversão e seletividade da reação de HDO do benzaldeído para os catalisadores e suporte.

CATALISADOR	CONVERSÃO (%)		SELETIVIDADE (%)	
	BENZALDEÍDO	TOLUENO	BENZENO	ÁLCOOL BENZÍLICO
Hbeta	11,9	79,1	6,0	14,8
Ni10/ Hbeta	26,2	72,0	21,8	6,2
Cu10/ Hbeta	21,6	83,8	10,9	5,2
Ni10Cu2,5/ Hbeta	28,5	87,7	6,3	6,0
Ni10Cu5/ Hbeta	42,2	97,4	1,4	1,2
Ni10Cu7,5/ Hbeta	84,7	91,0	7,7	1,3
Ni10Cu10/ Hbeta	85,2	62,2	8,9	28,9

É importante ressaltar que a temperatura da reação e as propriedades ácido-base são fundamentais para uma boa atividade catalítica e seletividade ao produto desejado. SAADI *et al.* [15] reportam produção preferencial de álcool benzílico para catalisadores de Ni e Cu suportados em baixas temperaturas de reação (< 100°C) e a ocorrência de tolueno em temperaturas maiores (>110°C). Segundo LI *et al.* [16], em baixas temperaturas reacionais, espécies oxigenadas formadas como intermediários interagem fortemente com os sítios ativos, atuando como inibidores e levando a baixa atividade. Em altas temperaturas estas espécies intermediárias são facilmente decompostas e os sítios metálicos se tornam mais ativos. Segundo TAVARES [16], a maior conversão na reação de HDO pode estar relacionada à maior quantidade de sítios ácidos totais presentes no catalisador. Maior seletividade a tolueno em relação a benzeno também foi observada por CHEN [18], que avaliou as propriedades ácido-base no HDO do benzaldeído. Esse autor relata que maior seletividade a tolueno ocorre em catalisadores ácidos. SANKARANARAYANAN *et al.* [19], destacam que a combinação dos sítios metálicos do níquel e sítios ácidos do suporte apresentam condições ideais para boas conversões nas reações de HDO.

Como esperado o catalisador Ni10Cu10/Hbeta apresentou maior conversão de benzaldeído, uma vez que possui a maior concentração de fase ativa. Contudo, dentre os materiais estudados, não é o catalisador mais indicado para a HDO, apresentando baixa seletividade a tolueno (62,2 %), quanto comparado à todos os catalisadores e seletividade a álcool benzílico de 28,9 %. O catalisador Ni10Cu7,5/Hbeta apresentou o melhor desempenho, com uma conversão de benzaldeído de 84,7 % e seletividade a tolueno de 91,0 %. A redução na produção de tolueno no catalisador Ni10Cu10/Hbeta frente ao catalisador Ni10Cu7,5/Hbeta pode ser atribuída a uma redução na quantidade de sítios ácidos, uma vez que estudos relatam que o cobre diminui a acidez do suporte Hbeta [17]. Dessa forma, os resultados mostram que Ni10Cu7,5/Hbeta é um catalisador interessante para a reação de HDO do benzaldeído e que a adição do promotor cobre melhora a performance dos catalisadores de Ni10/Hbeta na reação de HDO.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que os catalisadores preparados pelo método de impregnação incipiente e calcinados levaram à formação de NiO e/ou CuO, conforme observado pelas análises de DRX, RTP-H₂ e UV-Vis. Por DRX confirmou-se, também, que a carga de metal no catalisador e o tratamento térmico não mudaram a estrutura do suporte.

As análises de RTP-H₂ mostraram que os catalisadores bimetálicos são mais facilmente redutíveis do que o monometálico Ni e que a adição de cobre promoveu diminuição do tamanho das partículas de Ni, e consequentemente, uma maior facilidade para a redução das espécies metálicas. Por ERD_{UV-Vis} foi possível constatar que o Ni e o Cu apresentam geometria octaédrica.

Os resultados da avaliação catalítica na reação de hidrodesoxigenação apresentaram altas conversões para o benzaldeído com altas conversões, apresentando a seguinte ordem de atividade: Ni₁₀Cu₁₀/Hbeta ≈ Ni₁₀Cu_{7,5}/Hbeta > Ni₁₀Cu₅/Hbeta > Ni₁₀Cu_{2,5}/Hbeta > Ni₁₀/Hbeta > Cu₁₀/Hbeta > Hbeta. A presença de cobre nos catalisadores contribuiu para o aumento da conversão. O catalisador Ni₁₀Cu_{7,5}/Hbeta apresentou o melhor desempenho catalítico, com conversão de benzaldeído de 84,7 % e seletividade a produtos desoxigenados (tolueno) de 91,0 %, apresentando-se como um catalisador promissor para a HDO do benzaldeído.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de mestrado de Bruno A. Trindade e processo 485252/2013-9, à FAPEMIG processo nº TEC APQ 03361/15. Aos professores Marco Schiavon (UFSJ), Humberto Fajardo (UFOP), Roberta Ferreira (CEFET) e Honória Gorgulho (UFSJ) pelos auxílios nas caracterizações físico-químicas.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] MORTENSEN, P.M., GRUNWALDT, J. D., JENSEN, P. A., et al., “A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels”, *Applied Catalysis A: General*, v. 407, pp. 1-19, 2011.
- [2] SAIDI, M., SAMIMI, F., KARIMIPOURFARD, D., NIMMANWUDIPONG, T., et al., Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation”, *Energy & Environmental Science*, v. 7, n. 1, pp. 103-129, 2013.
- [3] JIN, S., XIAO, Z., LI, C., et al., “Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts”, *Catalysis Today*, v. 234, pp. 125-132, 2014.
- [4] ARDIYANTI, A., KHROMOVA, S. A., VENDERBOSCH, R. H., et al., “Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ-Al₂O₃ support”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117, pp. 105-117, 2012.
- [5] PROCHÁZKOVÁ, D., ZÁMOSTNÝ, P., BEJBLOVÁ, M., et al., “Hydrodeoxygenation of aldehydes catalyzed by supported palladium catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 332, pp. 56-64, 2007.
- [6] ASHOK, A., KUMAR, A., BHOSALE, R. R., et al., “Cellulose assisted combustion synthesis of porous Cu–Ni nanopowders”, *Royal Society Chemistry Advances*, v. 5, n. 36, pp. 28703-28712, 2015.
- [7] SCHMAL, M., *Catálise Heterogênea*, 1 ed., Rio de Janeiro, Synergia, 2011.
- [8] KHROMOVA, S.A., SMIRNOV, A. A., BULAVCHENKO, O. A., et al., “Anisole hydrodeoxygenation over Ni–Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity”, *Applied Catalysis A: General*, v. 470, pp. 261-270, 2013.
- [9] LOE, R., SANTILLAN-JIMENEZ, E., MORGAN, T., et al., “Effect of Cu and Sn promotion on the catalytic deoxygenation of model and algal lipids to fuel-like hydrocarbons over supported Ni catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 191, pp. 147-156, 2016.
- [10] MAIA, T. A., BELLIDO, J. D., ASSAF, E. M., et al., Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores, *Química Nova*, n. 2, v.30, pp.339-345, 2007.
- [11] NARESH, G., KUMAR, V. V., ANJANEYULU, C., et al., “Nano size Hβ zeolite as an effective support for Ni and Ni Cu for CO x free hydrogen production by catalytic decomposition of methane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 44, pp. 19855-19862, 2016.
- [12] ŚRĘBOWATA, A., BARAN, R., CASALE, S., et al., “Catalytic conversion of 1, 2-dichloroethane over bimetallic Cu–Ni loaded BEA zeolites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 152, pp. 317-327, 2014.
- [13] NERY, M.P. *Estudo da Interação Metal-Suporte em Catalisadores de Rutênio promovidos por Bário e Césio para a Síntese de Amônia*, Tese de M.Sc., PUC/RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- [14] ZHANG, X., WANG, T., MA, L., et al., “Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO₂–SiO₂ for guaiacol hydrodeoxygenation”, *Catalysis Communications*, v. 33, pp. 15-19, 2013.
- [15] SAADI, A., MERABTI, R., RASSOUL, Z., et al., “Benzaldehyde hydrogenation over supported nickel catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 253, pp. 79-85, 2006.

[16] LI, M., WANG, X., PERRET, N., *et al.*, “Enhanced production of benzyl alcohol in the gas phase continuous hydrogenation of benzaldehyde over Au/Al₂O₃”, *Catalysis Communications*, v. 46, n. 1, pp.187-191, 2014.

[17] TAVARES, E.C.G. *Hidrodesoxigenação Catalítica de Fenol visando o upgrade de bio-óleo para produção de biocombustível*, Tese de M.Sc., UFSJ, Ouro Branco, MG, Brasil, 2013.

[18] CHEN, M., *Hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds on supported noble metal catalysts*. Tese de M.Sc., University of Sidney, Sidney, Austrália, 2013.

[19] SANKARANARAYANAN, T.M., BERENQUER, A., OCHOA-HERNÁNDEZ, C., *et al.*, “Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties”, *Catalysis Today*, v. 243, pp. 163-172, 2015.