

Efeito da Razão Si/Al nas Propriedades Ácidas e Texturais do SAPO-11 para Desoxigenação Catalítica de Ácido Oleico

Emerson B. Mogollón^{1*}, Jully P. Rios¹, Vitor A. Duarte¹, Pedro A. Arroyo¹,

¹Laboratorio de catalise Heterogênea e Biocombustível (LCHBio) / Departamento de Engenharia Química / Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil.

*E-mail:pg54684@uem.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, avaliou-se a influência da relação Si/Al (0,05; 0,35 e 0,65) dos suportes SAPO-11 nas propriedades ácidas e texturais. Esses materiais foram sintetizados mediante um processo sol-gel, seguido de hidrotratamento. Os suportes sintetizados e calcinados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fisiossalção de nitrogênio e dessorção de amônia em temperatura programada (NH₃-TPD). Os resultados demonstraram um aumento na quantidade de sítios ácidos totais, bem como um incremento na área superficial específica e no volume total de poros, à medida que se elevou o teor de silício incorporado. Os melhores resultados foram obtidos com uma relação Si/Al = 0,35. Entretanto, na síntese do suporte com Si/Al = 0,65, observou-se a formação de fases amorfas de aluminofosfatos, as quais afetaram diretamente as propriedades ácidas e texturais do material. As propriedades catalíticas do suporte SAPO-11 (Si/Al = 0,35) foram avaliadas mediante a reação de hidrodesoxigenação do ácido oleico, na ausência de solvente. Para esse fim, o suporte foi impregnado com 10% de fosfato de Ferro (FeP). Os resultados catalíticos indicaram a formação de produtos desoxigenados, como heptadecano e octadecano, com um rendimento de 20% a uma conversão de 53,4%. Embora o composto maioritário foi gerado pela rota de decarboxilação, esses rendimentos são comparáveis com os diversos estudos usando a mesma fase ativa em condições mais severas. Os presentes resultados abrem perspectivas para a produção de biocombustíveis hidrodesoxigenados utilizando fases ativas economicamente viáveis e suportes catalíticos com propriedades ácidas reguláveis.

Palavras-chave: Aluminofosfatos, Acidez, desoxigenação, biocombustível

ABSTRACT – This study evaluated the influence of the Si/Al ratio (0.05, 0.35, and 0.65) in SAPO-11 supports on their acidic and textural properties. These materials were synthesized via a sol-gel process, followed by hydrothermal treatment. The synthesized and calcined supports were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption, and ammonia temperature-programmed desorption (NH₃-TPD). The results revealed an increase in total acid sites, specific surface area, and total pore volume with higher silicon content. The best performance was observed at Si/Al = 0.35. However, for the Si/Al = 0.65 support, the formation of amorphous aluminophosphate phases was detected, which directly impaired both acidic and textural properties. The catalytic performance of the SAPO-11 support (Si/Al = 0.35) was assessed in the solvent-free hydrodeoxygenation (HDO) of oleic acid. For this purpose, the support was impregnated with 10% iron phosphate (FeP). The catalytic results indicated the formation of deoxygenated products, such as heptadecane and octadecane, yielding 20% at 53.4% conversion. Although the major compounds were generated via the decarboxylation pathway, these yields are comparable to those reported in several studies using the same active phase under more severe conditions. These findings open new avenues for producing hydrodeoxygenated biofuels using cost-effective active phases and tunable acidic catalytic supports.

Keywords: Aluminophosphates, Acidity, desoxigenation, biofuels.

Introdução

O atual cenário de desenvolvimento econômico global tem acarretado um crescimento inevitável na demanda energética, resultando na diminuição progressiva das reservas de combustíveis fósseis e no agravamento de problemas ambientais. Para enfrentar esses desafios e reduzir a dependência de combustíveis fósseis, os investimentos governamentais têm sido direcionados,

majoritariamente, para a valorização de matérias-primas lipídicas de origem vegetal ou animal. O método mais amplamente empregado é o processo de transesterificação para produção de biodiesel. No entanto, este processo apresenta limitações significativas devido aos elevados teores de oxigênio nos produtos, os quais impedem sua utilização em escala comercial em virtude de problemas como alta viscosidade e baixo poder calorífico (1,2). Dentre as alternativas mais promissoras atualmente investigadas

destaca-se o processo de hidrodesoxigenação (HDO). Esta metodologia permite a remoção seletiva de oxigênio mediante a utilização de catalisadores sólidos bifuncionais, os quais combinam sítios ativos altamente hidrogenantes com sítios ácidos reguláveis. Tais processos são tipicamente conduzidos sob condições de pressão de hidrogênio (75-300 bar) e temperaturas entre 250°C e 450°C, produzindo hidrocarbonetos lineares ou ramificados, além de subprodutos como CO, CO₂, propano e água.

Neste contexto, a seleção adequada do suporte catalítico e da fase ativa torna-se crucial para maximizar o rendimento em hidrocarbonetos, minimizando tanto as perdas de carbono quanto o consumo de hidrogênio.

No que concerne aos suportes catalíticos, sua escolha é reconhecidamente determinante para o desempenho do catalisador. Os catalisadores comerciais convencionalmente utilizados em processos de hidrotratamento são normalmente suportados em alumina (γ -Al₂O₃). Contudo, estes materiais apresentam elevada acidez, o que pode induzir reações secundárias de craqueamento. Em virtude disso, pesquisas recentes têm se concentrado no desenvolvimento de suportes catalíticos que permitam o controle seletivo da acidez superficial, gerando os sítios ácidos necessários para as reações desejadas.

Os avanços no desenvolvimento de suportes catalíticos para superar essas limitações têm sido significativos nos últimos anos. Particular interesse tem sido direcionado à investigação de materiais mesoporosos com propriedades ácidas reguláveis, como os silicoaluminofosfatos (SAPOs). Estes materiais apresentam uma estrutura porosa singular, sendo particularmente adequados para processos que demandam elevada seletividade molecular.

Adicionalmente, suas propriedades ácidas podem ser precisamente moduladas mediante a incorporação controlada de átomos de silício na estrutura cristalina do AlPO₄, gerando uma distribuição balanceada de sítios ácidos de Brønsted e Lewis com diferentes forças, característica altamente desejável para aplicações em reações de hidroprocessamento (3,4).

No que diz respeito às fases ativas, os catalisadores tradicionalmente empregados em processos industriais de hidrotratamento para remoção de enxofre, nitrogênio e oxigênio de frações petrolíferas têm sido igualmente aplicados em reações de HDO de bio-óleos. Consequentemente, grande parte da pesquisa em HDO tem focado neste tipo de catalisadores, empregando predominantemente fases ativas baseadas em sulfetos de Mo e Co (ou W), frequentemente promovidos por metais como Ni, Cu ou Fe (5). Entretanto, as fases sulfetadas apresentam a desvantagem de sofrer perda progressiva de enxofre durante a reação, levando à desativação catalítica e contaminação dos produtos.

Estudos recentes têm avaliado catalisadores contendo metais nobres (Pd e Pt) como fases ativas os quais

demonstraram atividade superior em reações de HDO de óleos de pirólise quando comparados aos catalisadores sulfetados. Não obstante, sua aplicação em larga escala é limitada pelo elevado custo associado.

Recentemente, tem crescido o interesse e avaliação de catalisadores contendo fosfetas metálicos como fases ativas para HDO de compostos derivados de óleos vegetais (5,6,7). Estes sistemas têm demonstrado desempenho notável em termos de conversão e seletividade, além de apresentarem menor propensão à desativação por formação de coque quando comparados aos catalisadores sulfetados.

Particular atenção tem sido dada aos fosfetas de ferro, visto que a fase Fe₂P apresenta estrutura cristalina semelhante à do Ni₂P (13), catalisador amplamente estudado para estas aplicações.

Embora avanços significativos tenham sido alcançados na compreensão das propriedades catalíticas determinantes para a reação de HDO, particularmente no que concerne à natureza da fase ativa e às características (ácidas e texturais) do suporte, o conhecimento sobre a influência específica das propriedades texturais, morfológicas e ácidas do catalisador no desempenho em reações de hidroprocessamento ainda apresenta lacunas. Adicionalmente, são escassos os estudos sobre a síntese e avaliação de catalisadores bifuncionais suportados em SAPO-11 para HDO de moléculas modelo.

Diante deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência das propriedades ácidas e hidrogenantes de catalisadores de fosfeto de ferro suportados em SAPO-11 na produção de hidrocarbonetos a partir do ácido oleico como molécula modelo.

Experimental

Síntese do suporte SAPO-11 mediante o método sol-gel.

O suporte de silicoaluminiofosfato (SAPO-11) foi sintetizado conforme procedimento estabelecido por Flanigan et al (2,3). Este é um método sol-gel seguido por um tratamento hidrotérmico a 200 °C por 24 horas.

A molécula orgânica n-Dipropilamina foi utilizada como molécula estruturante. Isopropóxido de alumínio, Aerosil 200 e ácido fosfórico são usados como fontes de alumínio, silício e fósforo, respectivamente.

Em uma síntese convencional, o ácido fosfórico é inicialmente dissolvido com água desionizada. Subsequentemente, a fonte de alumínio é adicionada sob agitação mecânica moderada durante 1 hora. Em seguida, adiciona-se a molécula orgânica Dipropiamina (DPA) e, por fim, adiciona-se o aerosil 200. Esses dois reagentes são adicionados com um intervalo de 2 horas, para garantir uma boa dissolução.

As quantidades de cada reagente foram ajustadas de forma a gerar uma composição molar no gel de síntese padrão de: DPA; x SiO₂; Al₂O₃; P₂O₅; 42 H₂O. Em que X representa a razão Si/Al (x = 0,05, 0,35, 0,65)

O processo hidrotérmico é realizado incorporando o gel de síntese em autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente com Teflon. O acima para garantir a pressão autógena. O material permanece a 200°C por 24 horas. Posteriormente, o material é lavado com água desionizada e seco a 120°C por 12 horas. Finalmente, o material é calcinado a 550°C por 4 horas em mufla.

Cada material sintetizado é denominado SAPOx. Onde, mais uma vez, X representa a razão Si/Al.

Caracterizações dos suportes SAPO-11

Esses materiais foram caracterizados por difratometria de raios X utilizando um difratômetro (Shimadzu, modelo XRD6000). Com ângulos entre 5° a 40° 2 Theta. A porcentagem de cristalinidade foi determinada por meio da soma das áreas dos picos característicos, dividida pela soma das áreas dos mesmos picos da amostra padrão.

As propriedades texturais foram avaliadas com fissiórção de nitrogênio, utilizando um equipamento ASAP2020.

E, finalmente, as propriedades ácidas foram analisadas a partir de curvas de dessorção de amônio à temperatura programada (DTP) em um equipamento AutoChem1920. O texto deve ser detalhado o suficiente para permitir a reprodução de resultados.

Impregnação da fase ativa ao suporte SAPO-11 (0,35)

A incorporação dos elementos foi realizada com o método de impregnação húmida. O suporte SAPO-11(0,35) foi impregnado com 10% em peso de Fosfatos de ferro e uma relação molar de fósforo/metal=2. Esta relação estequiométrica de P/Metal também foi utilizada por Prins E Bussell (14) reportando uma alta reatividade em reações de hitrotratamento HDN, HDS e HDO de moléculas modelo. Os reagentes utilizados foram, fosfato de amônio e nitrato de ferro (III).

Avaliação catalítica do catalisador FeP/SAPO-11

O desempenho dos catalisadores sintetizados foi avaliado na reação de hidrotratamento de ácido oleico com uma prévia ativação e passivação ex-situ.

As fases hidrogenantes do catalisador foram geradas mediante o método de Redução a temperatura programada (RTP) ex-situ com fluxo de hidrogênio, seguido de uma passivação com fluxo de O₂. Para este fim, 2,0 g de catalisador calcinado foram inseridos dentro de um reator de aço e, posteriormente, incorporado em uma unidade

multipropósito pertencente ao laboratório LCHBio (Laboratorio de catalise heterogenia e biodiesel). no departamento de engenharia química. O fluxo H₂ foi de (50 mL min⁻¹).

O experimento catalítico, com suas respetivas duplicatas, foi realizado em um reator autoclave batelada de 160 mL (Parr Instruments) equipado com um tanque de armazenamento de reagente. Inicialmente, 1,5 g de catalisador, previamente ativado e passivado, foi reduzido *in situ* a 300°C sob fluxo de hidrogênio (50 mL min⁻¹) Por 10 h. Posteriormente, foi adicionado 50 g, de ácido oleico ao cilindro acoplado ao reator utilizando uma seringa com agulha metálica. Quando a temperatura atingiu a temperatura de reação 300°C, foi ligada a agitação e ajustada a 1000 rpm, e a pressão do reator foi ajustada a 50 bar com H₂. Nesse momento foi iniciado a contagem do tempo de reação. O tempo de reação se fixou em 8 horas e finalizado esse tempo, tomado amostra líquida para posterior análise dos produtos.

Análise e identificação dos produtos líquidos.

Antes da análise e identificação dos produtos líquidos, foi realizado um procedimento de derivatização das amostras, a fim de transformar os ácidos graxos em ésteres metílicos de ácidos graxos e assim, possibilitar sua quantificação. O procedimento a seguir foi o reportado por HARTMAN, (9).

Para identificação e quantificação dos compostos líquidos, foi utilizado um cromatógrafo a gás localizado no laboratório de catalise heterogênea e biodiesel (LCHBio) do departamento de engenharia química. O modelo do cromatógrafo é GC-10 Plus (Shimadzu) com detector de ionização de chama (FID) equipado com uma coluna capilar VA-5 (30 x 0,25 mm x 0,25 µm). A quantificação dos produtos líquidos utilizando padronização interna foi feita conforme os métodos de descritos por Visentainer e Franco (2006) e Visentainer (10).

Considerando que o volume do reator é constante, a conversão do ácido oleico (X_{AO}) pode ser calculada pela Equação 1. Em que, C_{AO,0} e C_{AO} são a concentração molar inicial e final de ácido oleico, respectivamente. Finalmente, o rendimento do catalisador para a espécie *i* (Si) foi determinada pela Equação 2. onde A_x é a área da concentração do produto x.

$$X_{AO}(\%) = \frac{C_{AO,0} - C_{AO}}{C_{AO,0}} * 100 \quad (1)$$

$$\gamma_i(\%) = \frac{A_x}{\sum_{i=A}^n A_x} * 100 \quad (2)$$

Resultados e Discussão

Caracterizações dos suportes SAPO-11

Na figura 1, são apresentados os difratogramas dos suportes de alumíniofostado AlPO-11, o padrão AlPO-11 e suportes com diferente relação Si/Al sintetizados.

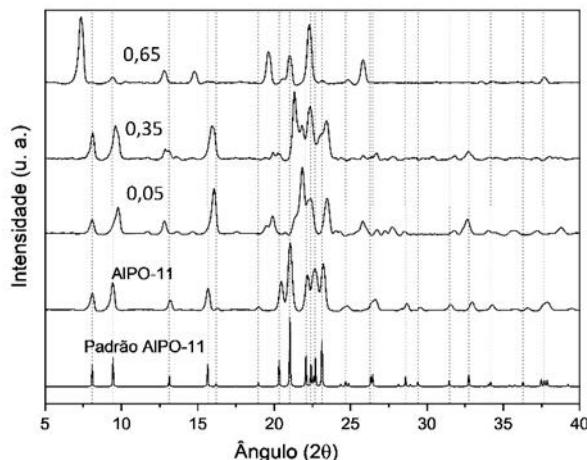


Figura 1. Padrões XRD de todas as amostras SAPO-11.

Pode-se observar que os suportes SAPO (0,05) e SAPO (0,35) apresentaram os mesmos picos característicos do difratograma padrão de AlPO-11 com PDF N°03-044. Isto indica que a estrutura 1-Dimensional AEL com simetria ortorrômbica e grupo espacial Imma (#74) se mantém.

Contudo, percebe-se que o aumento no teor de silício incorporado na rede gerou a presença de novas fases cristalinas com diferente estrutura AEL, assim como um deslocamento de picos a valores 2θ maiores.

Os anteriores resultados podem mostrar que a incorporação isofórmica de Si pelo Al se limita a menores valores de Si/Al 0,65, nos quais começa a perder sua estrutura cristalográficas.

Este comportamento é devido a que a incorporação do silício acontece mediante a combinação dos mecanismos

SM2 e SM1, anteriormente relatados (1-3). Esta substituição pode criar ilhas de silício suficientemente grandes para gerar uma contração da estrutura da AlPO e a formação de fases condensadas de aluminofosfatos amorfos com diversas composições químicas (11). Portanto, os resultados acima indicam que a fase SAPOn foi sensível à quantidade de silício no gel de partida.

Na figura 2, são observadas as isotermas de adsorção e dessorção do Nitrogênio. Na Figura 2 é apresentada a isoterma de adsorção de N_2 dos suportes sintetizados. Pode-se observar que todos os suportes possuem isotermas do tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, com um loop de histerese do tipo H4. Este mesmo comportamento para os suportes SAPO-11 foi similar aos reportados na literatura (4,5).

A presença de histerese indica que a saturação dos mesoporos está governada pelo fenômeno de condensação capilar e pelas propriedades geométricas do sólido. Portanto, a dessorção do adsorvado nos mesoporos geralmente ocorre a pressões relativas mais baixas das registradas no processo de adsorção. A histerese tipo H4 é característica de sólidos formados por aglomerados de partículas formando poros de placas paralelas ou tipo fenda (13).

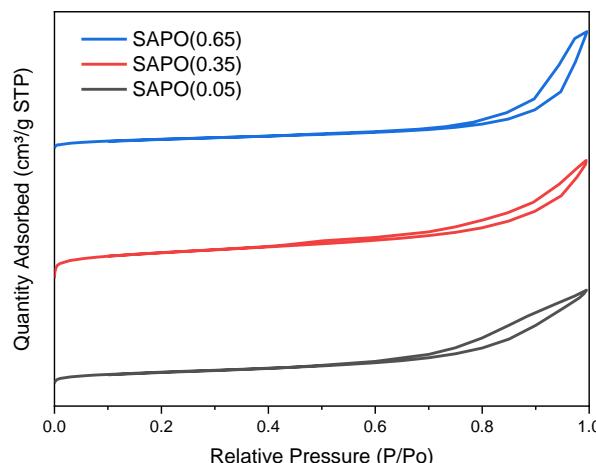


Figura 2. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 de diferentes amostras SAPO-11

A Tabela 1 mostra as propriedades texturais dos suportes sintetizados. É evidente que a área específica teve uma tendência respectiva de decréscimo em relação ao aumento da relação Si/Al. Isso está de acordo com os resultados apresentados nos difractogramas e sua perda gradual de cristalinidade. Por outro lado, é importante destacar o aumento significativo do volume dos poros, possivelmente devido à presença de mesoporos interparticulares.

Tabela 1. Propriedades texturais dos suportes

Propriedade	Suportes SAPO (x)		
	(0,05)	(0,35)	(0,65)
Cristalinidade ^a (%)	95,2	89,1	52,7
S_{BET} ^b ($m^2 g^{-1}$)	90,2	85,34	79,05
S_{micro} ^c ($m^2 g^{-1}$)	112,3	90,13	70,3
V_{total} ($m^2 g^{-1}$)	0,19	0,22	0,12

^aCalculado a partir dos dados DRX

^bMetodo BET (12)

^cMetodo t-Plot

^dMetodo Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

A diminuição dos valores de área específica e volume total para o suporte com relação Si/Al =0,65 pode ser

relacionado com a formação de fases amorfas de aluminofosfatos o que gera uma obstrução dos poros do suporte.

Na figura 3, pode-se observar, que para todos os suportes foi possível identificar picos nas regiões 100-200°C, 201-350°C e 350-700°C, os quais representam sítios de acidez fraca, média e forte, respectivamente. Este comportamento é semelhante ao reportado por (4,5).

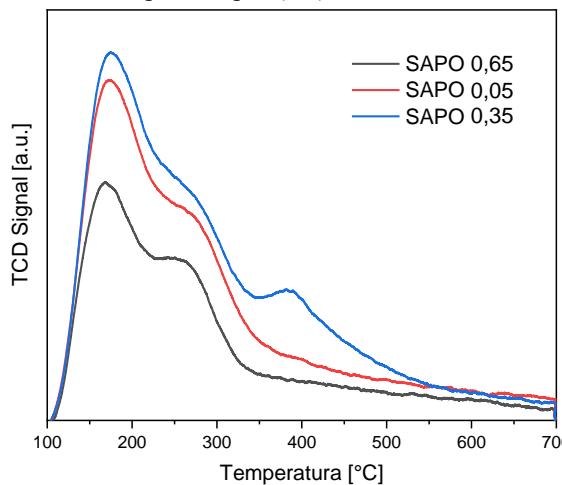


Figura 3. Curvas de dessorção de TPD dos suportes SAPO (0,05; 0,35; 0,65)

Os sítios de acidez fraca são gerados mediante a adsorção de NH₃ em sítios de ácidos de Lewis formados por grupos terminais P-OH e Al-OH (12). Enquanto os sítios de acidez média e forte são gerados pela adsorção de NH₃ em sítios ácidos de Brönsted atribuídos a ligações Si-O-(H) em diferentes entornos de coordenação (12).

Este comportamento provavelmente aconteceu porque, ao contrário das zeólitas de aluminosilicato, o número destes sítios de Lewis e Brönsted nos suportes SAPO-n depende não apenas da composição química dos materiais, mas também do mecanismo de incorporação de Si na estrutura.

Tabela 2. Propriedades texturais dos suportes

Amostra	Quantidade de sítios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$)			
	Fracos ^a	Médios ^b	Fortes ^c	Total
SAPO (0,05)	205,6	368,2	105,3	679,1
SAPO (0,35)	246,7	293,7	319,9	860,4
SAPO (0,65)	133,2	253,4	77,6	464,2

^a Faixa de temperatura 100°C – 200°C

^b Faixa de temperatura 100°C – 200°C

^c Faixa de temperatura 100°C – 200°C

A fim de comparar a quantidade e a força dos sítios ácidos dos suportes, foi realizada a deconvolução dos picos utilizando uma função gaussiana. Os resultados foram

resumidos na tabela 2. A partir da quantificação dos sítios ácidos pode-se observar que o suporte SAPO 0,35 apresenta uma maior quantidade de sítios ácidos fortes, seguido de médios e fracos. Em geral, a quantidade de acidez total segue a tendência de 0,35 > 0,05 > 0,65.

Esses resultados mostram que o teor de Si tem um efeito crucial na força e na quantidade dos sítios ácidos e confirma que o aumento na razão Si/Al gera um aumento na acidez total. A diminuição substancial dos sítios de acidez para o suporte 0,65, pode ser relacionado com a formação de novas fases condensadas amorfas de aluminofosfatos que carecem de grupos superficiais com propriedades acidas.

Avaliação Catalítica

Na tabela 3 são apresentados os resultados dos testes reacionais. Os compostos detectados foram o ácido esteárico (C18:0), derivado da hidrogenação da insaturação do ácido olíco (C18:1). O Heptano (C17) e o Octano (C18).

Tabela 3. Conversão e rendimento do catalisador FeP/SAPO-11

Test	Conversão	Rendimento		
		Ácido esteárico	Heptadecano	Octadecano
1	53,4	76,6	17,1	1,6
2	45,3	80,1	20,1	3,2
3	50,2	72,1	18,4	2,6

T=300°C, P= 50 Bar de H₂ e Massa Catalisador= 1,5 g

Os resultados evidenciam que o produto principal em todos os testes catalíticos foi o ácido esteárico, proveniente da reação de hidrogenação do grupo C=C do ácido oleico, seguido de heptadecano, gerado pelas reações de descarbonilação e descarboxilação. As reações catalíticas também apresentaram o produto octadecano, gerado pela reação de hidrodesoxigenação do ácido oleico, porém sua composição foi menor a 4% para todos os catalisadores.

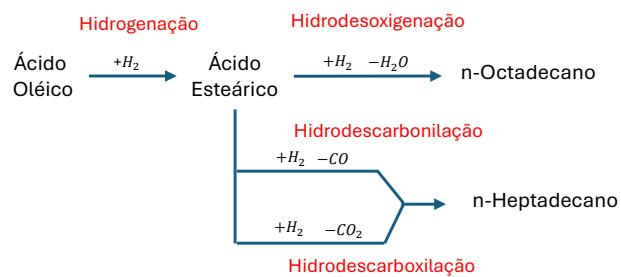


Figura 4. Rota de hidrogenação, hidrodesoxigenação, hidrodescarbonilação e hidrodecarboxilação

Esses resultados concordam com os apresentados por vários autores (7,8), no qual o primeiro passo é a

hidrogenação das insaturações seguidos de reações de cisão- β para produzir os diferentes hidrocarbonetos, assim como se apresenta na figura 4.

Esses comportamentos também foram reportados por De Oliveira Camargo et al., (8), em um trabalho realizado anteriormente por nosso grupo de pesquisa. Nesse estudo, foi avaliada a influência dos catalisadores de fosfeto de níquel suportado em USY, H-ZSM-5 e SBA-15 na reação de hidrodesoxigenação de ácido oleico, a temperaturas: 260°C, 280°C e 300°C e pressão de H₂ de 5 bar. Os autores reportaram uma maior produção de heptadecano que octadecano, devido à presença de espécies de fosfetas de níquel com estrutura tetraédrica, próprias de cristalitos com um tamanho grande.

A presença de compostos hidrodesoxigenados são diretamente influenciados na presença dos sítios ácidos de caráter médio, conforme foi evidenciado nos resultados de dessorção de amônia (TPD), porém, a distribuição maioritária de ácido esteárico está diretamente relacionada com a presença e propriedades hidrogenantes da fase ativa.

Esses resultados concordam com o estudo elaborado por Verma et al., (6) no hidropocessamento de óleo de jatropha sobre catalisadores de NiMo e NiW sulfurados suportados em SAPO-11, sob condições de 375 - 450 °C, 60-80 bar e 1 h -1 em um reator de leito fixo. Os autores avaliaram o teor de Si nos suportes SAPO-11 e reportaram um alto rendimento (cerca de 84% em peso), porém este comportamento foi influenciado, principalmente pelas fases ativas, e por tanto, o teor de silício não teve um impacto relevante.

Outro estudo, realizado por Rodríguez-Aguado Et Al., (7). Os autores analizaram a influência das diferentes razões molares Ni:Fe (1:0, 3:1, 2:1 e 0:1) na reação de hidrodesoxigenação (HDO) do fenol. Eles concluíram que as fases contendo Ni apresentaram maior atividade do que as fases FeP, porém, esta fase é mais seletiva a compostos hidrodesoxigenado a condições de baixa pressão de H₂.

Conclusões

A incorporação do silício do Aerosil 200 à estrutura do AIPO foi possível por meio do processo sol-gel. Esses mecanismos mantêm a estrutura AEL para valores inferiores a Si / Al = 0,65. A partir desse valor, evidencia-se uma perda de perda na estrutura e a formação de fases condenadas amorfas de aluminofosfatos. Portanto, este tipo de fases cria uma diminuição na área específica do material. O aumento na relação Si/Al até valores de 0,35 gera um significativo aumento no volume dos poros e um aumento na quantidade e na força dos sítios ácidos, focando principalmente na presença de sítios ácidos fortes. Essas propriedades acidas junto com as propriedades hidrogenantes de uma fase ativa econômica como fosfetas de ferro, apresentaram formação de até 20% de compostos desoxigenados. Esses resultados são interessantes visando a busca de catalisadores

bifuncionais de baixo custo na produção de biocombustíveis.

Agradecimentos

Agradecimento a fundação araucária e ao programa NAPI.

Referências

1. R. Sotelo-Boyas; N. Kumar. *Hidrogenation*. **2012**, 1-17.
2. M. Rodionova. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2017**, 8450-8461.
3. E. Flanigen; R. Patton; S. Wilson. *Studies in Surface Science and Catalysis*. **1988**, 12-27
4. S. Wilson. *Journal American Chemistry*. **1982**, 1146-1147.
5. E. Furimsky. *Catalysis Today*. **2013**, 13-56.
6. Verma, D., Rana, B. S., Kumar, R., Sibi, M. G., & Sinha, A. K. *Applied Catalysis A: General*. **2015**, 108-116
7. R. Aguado. *Topics in Catalysis*. **2018**, 1094 – 1107.
8. O. Camargo; J. Castagnari; P. Arroyo *Fuel*. **2020**, 118-120.
9. L. Hartman. *Labs Pract.* **1973**, 475-476
10. J. Visentainer; M. Franco. **2006**. Livraria Varela.
11. R. Gosselink; S. Hollak; S. Chang; J. De Jong. *Chemistry Europe*. **2013**, 1576-1594.
12. E. Barrer; L. Joyner; P. Halenda. *Journal of the American Chemical Society*. **1951**, 373-380.
13. T. Oyama. *Journal of Catalysis*. **2003**, 343-352.
14. R. Prins; M. Bussell. *Catalysis letters*. **2012**, 1413-1436