

Efeito do confinamento de partículas metálicas na reação de HDO do m-cresol

Lucas R. Francisco^{1,2}, Mauro Russélio David Jota^{1,2}, Camila A. Teles³, Carmen Ciotonea⁴, Frédéric Richard³, Sébastien Royer^{4,5}, Raimundo C. Rabelo-Neto², Fábio B. Noronha^{1,2,5*}

¹Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Praça Gal. Tibúrcio 80, 22290-270, Rio de Janeiro, Brazil.

²Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise, Biocatálise e Processos Químicos, Av. Venezuela 82, Rio de Janeiro, 20081-312, Brazil.

³Université de Poitiers, CNRS, IC2MP- Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285, rue Michel Brunet, BP633, 86073 Poitiers, France.

⁴Université du Littoral Côte d'Opale, Unité de Chimie Environnemental et Interactions sur le Vivant-UCEIV, UR4492, SFR Condorcet FR CNRS 3417, 59140 Dunkerque, France.

⁵Université de Lille, CNRS, ENSCL, Centrale Lille, Université Artois, UMR 8181-UCCS-Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, F-59000 Lille, France.

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, investigou-se o efeito do tamanho das partículas de níquel (Ni) e de seu confinamento em uma estrutura mesoporosa (SBA-15) na reação de hidrodesoxigenação do m-cresol. Uma série de catalisadores de Ni suportados em SBA-15, contendo nanopartículas de Ni com tamanhos entre 1 e 7 nm, bem como dois catalisadores de Ni/SiO₂ preparados de formas distintas para obter variação do tamanho de Ni, foram avaliados. A taxa de desoxigenação aumentou em 36 vezes com a diminuição do tamanho das partículas confinadas de Ni de 7 para 1 nm em SBA-15. Além disso, nanopartículas menores de Ni inibem a hidrogenólise da ligação C-C e promovem a desoxigenação direta. Já no catalisador Ni/SiO₂, no qual as partículas de níquel não estão confinadas nos micro/mesoporos do suporte, o tamanho de partícula metálica influenciou diretamente na seletividade para metano mas não provocou qualquer variação na atividade de desoxigenação, com baixa formação de tolueno. Isso ressalta a importância do confinamento das partículas de Ni, que possivelmente impactaria na forma como a molécula modelo se adsorve à superfície do catalisador, influenciando tanto em termos de atividade catalítica quanto de seletividade de produtos. *Palavras-chave:* Biomassa lignocelulósica; HDO; m-cresol; tamanho de partícula de níquel; SBA-15.

ABSTRACT - In the present work, the effect of Ni particle size and its confinement within the mesoporous structure of the support (SBA-15) on the hydrodeoxygenation (HDO) of m-cresol was investigated. A series of Ni supported on SBA-15 catalysts having Ni nanoparticles sizes between 1 to 7 nm, as well as two Ni/SiO₂ catalysts prepared by different methods to obtain variations in Ni particle size, were studied. The deoxygenation rate increased by 36 times when the confined Ni particles size decreased from 7 to 1 nm in SBA-15. In addition, small Ni nanoparticles inhibit C-C hydrogenolysis and promote direct deoxygenation. For the Ni/SiO₂ catalysts, in which nickel particles are not confined within the micro/mesopores of the support, the particle size directly influenced methane selectivity but did not cause any change in deoxygenation activity, resulting in very low toluene formation. This highlights the importance of Ni particle confinement, which would possibly impact on how the model molecule adsorbs on the catalyst surface, impacting both catalytic activity and product selectivity.

Keywords: Lignocellulosic biomass; HDO; m-cresol; Nickel particle size; SBA-15.

Introdução

As preocupações ambientais decorrentes da dependência de recursos fósseis para atender à crescente demanda por produtos químicos e combustíveis têm incentivado o uso de biomassa como matéria-prima para produção de energia. A lignina, o biopolímero fenólico natural mais abundante, é utilizada, principalmente, para a geração de calor, mas poderia ser valorizada para a produção de compostos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno: BTX) (1, 2). A pirólise da lignina gera um bio-óleo que pode ser usado como combustível líquido. No entanto, devido à presença de

uma mistura complexa de compostos oxigenados (principalmente fenólicos), esse bio-óleo bruto apresenta propriedades indesejadas, precisando ser aprimorado para ser utilizado pela indústria (3).

A reação de hidrodesoxigenação (HDO) pode converter eficientemente compostos oxigenados em aromáticos ou hidrocarbonetos cíclicos, dependendo do catalisador utilizado. Vários trabalhos têm sido realizados para investigar o papel da composição e propriedades do catalisador no mecanismo de HDO de compostos modelo

como fenol, cresóis e anisol, a fim de elucidar as rotas de remoção dos grupos oxigenados (4,5).

A preferência por cada rota de reação depende fortemente da natureza do catalisador. De forma geral, metais como Pt, Pd e Rh suportados em materiais inertes, como a sílica, promovem a hidrogenação do anel, gerando compostos oxigenados como 3-metilcicloexanona e 3-metilcicloexanol. Quando suportados em materiais ácidos, como alumina ou zeólitas, pode ocorrer a desidratação para metilcicloexenos e possível hidrogenação a metilcicloexano. Quando esses metais são depositados sobre suportes oxofílicos, como ZrO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 (6-8), a formação de produtos aromáticos é promovida, seja pela quebra direta da ligação C-O, ou pela formação de um tautômero intermediário e subsequente hidrogenação seletiva do grupo carbonila para formar um álcool insaturado, facilmente desidratado ao produto aromático.

O uso de metais de transição como fase ativa é vantajoso para a síntese de catalisadores mais baratos. O níquel (Ni) é um metal interessante para hidrogenação devido à sua boa atividade mas, no entanto, a desoxigenação em catalisadores à base de Ni precisa ser aprimorada por meio da modulação da oxofilicidade nas proximidades do sítio ativo. Isso pode ser alcançado pelo controle da coordenação dos átomos de Ni, ou seja, controlando o tamanho das partículas de Ni.

Em fase gasosa, a 300 °C e pressão atmosférica, Yang et al. (9) demonstraram que a redução do tamanho das nanopartículas de Ni de 22 para 2 nm sobre sílica diminuiu a seletividade para produtos hidrogenados e de hidrogenólise, enquanto a formação do produto desoxigenado aumentou em um fator de 24. Por meio de cálculos DFT, os autores demonstraram que átomos de Ni com coordenação insaturada, caracterizados por sítios de canto e degrau em partículas pequenas, são responsáveis pela quebra da ligação C-O, resultando na formação de tolueno, enquanto os sítios do tipo terraço, mais presentes em partículas maiores, promovem as rotas de hidrogenação e hidrogenólise (10).

Controlar o tamanho das partículas metálicas pode ter um efeito positivo não apenas na seletividade para a rota de desoxigenação, mas também na redução da sinterização. Uma estratégia para promover melhor interação entre o metal e suporte é utilizar materiais mesoporosos, cujos canais permitem o encapsulamento das partículas metálicas, contribuindo para sua estabilização. Essa abordagem evita a desativação catalítica por sinterização térmica, ao mesmo tempo em que mantém os sítios ativos acessíveis (11). Nesse contexto, destaca-se a SBA-15, uma sílica com estrutura mesoporosa promissora e versátil devido a sua elevada área específica, estabilidade química e térmica, além de não apresentar acidez, característica que contribui para a inibição da formação de coque e de subprodutos indesejados (12).

Neste trabalho, usamos diferentes abordagens de síntese para confinar nanopartículas de Ni nos canais da SBA-15, controlando assim o tamanho das partículas. Além disso, avaliamos a influência do tamanho de partícula de Ni, não confinado, utilizando uma SiO_2 comercial como suporte. Os catalisadores foram testados na reação de HDO do m-cresol, buscando entender a influência tanto do tamanho de partícula metálica quanto do efeito de seu confinamento nos poros do suporte.

Experimental

Preparação dos catalisadores

A SBA-15 foi preparada pelo procedimento convencional (13). 4 g de agente direcionador de estrutura (P123) foram solubilizados em 150ml de HCl (1,6M) e agitados a 40°C até que fossem dissolvidos. A fonte de silício (TEOS, 8,5g) foi então adicionada gota a gota e, após a dissolução completa, mantida sob agitação na temperatura de 40°C por 24h. A mistura resultante foi tratada hidrotermicamente por 48h a 100°C em autoclave. O sólido obtido após a filtração foi lavado com água deionizada e seco por 24h a 100°C. A SBA-15 foi obtida por calcinação a 550°C por 6h com uma taxa de aquecimento de 1,5°C/min.

As amostras Ni/SBA-15 com 10% em peso de níquel foram preparadas por diferentes métodos de síntese com o objetivo de confinar as partículas de Ni nos poros, permitindo assim a obtenção de tamanhos variados de partículas de Ni (14, 15). O método de infiltração por fusão (MI) foi utilizado para obter partículas de aproximadamente 7 e 1 nm. Para alcançar nanopartículas de Ni com cerca de 7 nm, o precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi incorporado na SBA-15 previamente calcinada, por moagem leve e uniforme do material em condições ambiente. O pó resultante foi então tratado em uma autoclave de teflon à temperatura de fusão do precursor (57 °C) durante 2 dias. Para produzir nanopartículas de aproximadamente 1 nm, o mesmo método foi utilizado, exceto que o precursor de Ni foi incorporado a um suporte SBA-15 não calcinado (ou seja, contendo o polímero plurônico P123) e tratado a 57 °C por 8 dias. Todos os materiais foram posteriormente calcinados a 500 °C por 6 h (com rampa de aquecimento de 1,5 °C/min).

Nanopartículas de Ni de aproximadamente 3 nm foram obtidas pelo método de deposição-precipitação (DP) (15). O precursor de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi dissolvido em 70 mL de H_2O e adicionada a SBA-15 previamente calcinada. A temperatura da suspensão foi estabilizada em 90 °C e uma solução de ureia (3 mol/L, 1 mol de NH_3 para cada mol de nitrato de níquel) foi adicionada gota a gota e mantida sob agitação por 24 h. Após essa etapa, o pH medido foi de $7,4 \pm 0,1$. O sólido foi então recuperado por filtração, lavado com água deionizada, seco a 40 °C por 12 h e finalmente calcinado a 500 °C por 6 h, com taxa de aquecimento de 1,5 °C/min.

Níquel suportado em sílica comercial (Sigma-Aldrich) foi preparado por impregnação ao ponto úmido (IWI) do suporte com uma solução aquosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,04 mol/L), com o objetivo de obter 10% em peso de níquel no suporte. O sólido foi seco em ar a 120 °C durante a noite. Em seguida, o material foi calcinado em ar sintético a 400 °C por 3 horas (taxa de 2 °C/min). Finalmente, foi preparado o catalisador Ni/SiO_2 contendo 1% em peso de níquel pelo método deposição-precipitação (DP), utilizando ureia como agente precipitante (16). A mistura foi deixada em agitação durante 8h a 90 °C em placa de aquecimento. A secagem foi feita usando rota evaporador, com o material descansando na estufa por 15h a 100 °C. Finalmente, o material resultante foi calcinado em mufla a 400 °C sob taxa de aquecimento de 2 °C/min durante 3h.

Caracterização dos catalisadores

A área específica dos catalisadores foi medida pela adsorção de N_2 a -196°C em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Os catalisadores foram pré-tratados a 350 °C até atingir um vácuo de 8 mmHg para realizar a limpeza da superfície. A área específica foi determinada através do método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume de mesoporos foram determinados pela equação de BJH no ramo de dessorção.

As análises de microscopia eletrônica por transmissão (MET) das amostras reduzidas e das amostras pós-reação foram realizadas em um microscópio TITAN Themis 300 S/TEM, equipado com uma fonte de emissão de campo Schottky de alto brilho, um monocromador e um corretor de aberração da sonda, permitindo resolução de energia e espacial de 150 meV e 70 pm, respectivamente. O microscópio é equipado com diversos detectores anulares de campo escuro e um sistema super-X com quatro detectores de silício (sem janela) para espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Os experimentos foram realizados a 300 kV, com ângulo de semi-convergência de cerca de 20 mrad, tamanho de sonda da ordem de 500 pm e corrente de sonda entre 60 e 100 pA. Para imagens em campo escuro de alto ângulo (HAADF), as imagens foram coletadas com ângulos entre 50 e 200 mrad. O mapeamento por EDS foi realizado no modo de imagem espectral, com tempo de permanência por pixel de cerca de 15 μs , com varredura contínua de quadros até um tempo total de aquisição entre 15 e 20 minutos.

A redução das amostras foi realizada sob fluxo de H_2 puro (50 mL/min) a 500 °C ou 750 °C (dependendo do catalisador), durante 1 h. O software ImageJ versão 1.8 foi utilizado para analisar as imagens e traçar os histogramas de tamanho das partículas; a contagem foi feita sobre 250 partículas para cada amostra.

Testes catalíticos

A conversão do m-cresol foi realizada em fase gasosa em um reator de leito fixo, a pressão atmosférica de H_2 e 300 °C. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos *in situ* com vazão de 60 mL/min de H_2 puro, a 500°C (para os catalisadores $\text{Ni}/\text{SBA-15}$) e 750°C (para os catalisadores Ni/SiO_2), durante 1 h. A mistura reacional foi obtida passando H_2 em um saturador contendo m-cresol, numa temperatura específica de forma a atingir a razão molar $\text{H}_2/\text{m-cresol} = 60$. Os produtos foram analisados por um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CGMS Agilent Technologies- modelo 7980 A) utilizando uma coluna capilar HP-Innowax e detector FID. A conversão, seletividade e taxa de desoxigenação foram calculadas de acordo com as equações 1, 2 e 3 a seguir:

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{mol}^{\text{feed}} - \text{mol}^{\text{feed}}}{\text{mol}^{\text{feed}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{\text{mol}_i}{\text{mol}^{\text{feed}} - \text{mol}^{\text{feed}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Rate}_{\text{HDO}} (\text{mmol g}^{-1} \text{cat min}^{-1}) = \frac{\text{yield of deoxygenated product} \cdot F}{W} \quad (3)$$

Resultados e Discussão

Informações sobre as propriedades texturais dos materiais foram obtidas pelas isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, e estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades texturais e tamanho das partículas de Ni para os materiais calcinados.

Catalisador	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{μ} (m^2g^{-1})	V_{μ} (cm^3g^{-1})	d_{Ni}^a (nm)
SiO_2	183	-	0,46	-
Ni/SiO_2 (DP)	173	-	1,25	1,7
Ni/SiO_2 (IWI)	143	-	n.d.	11
SBA-15	881	255	0,121	-
$\text{Ni}(7\text{nm})/\text{SBA}$	299	56	0,023	6,9
$\text{Ni}(3\text{nm})/\text{SBA}$	555	-	n.d.	3,4
$\text{Ni}(1\text{nm})/\text{SBA}$	335	98	0,049	1,3

S_{μ} e V_{μ} - área específica e volume dos microporos

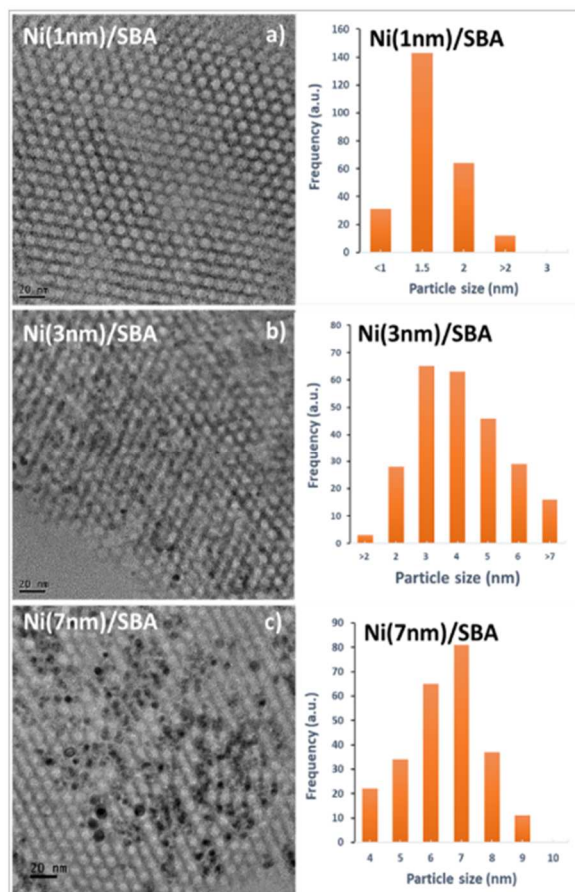
$\text{Ni}(7\text{nm})/\text{BA}$ e $\text{Ni}(1\text{nm})/\text{SBA}$, preparados pelo método de infiltração por fusão, apresentaram uma diminuição de cerca de 62-66% na área específica em comparação ao suporte puro, indicando que as partículas de NiO estão localizadas principalmente dentro da porosidade do suporte, bloqueando e/ou obstruindo alguns poros. Para a amostra $\text{Ni}(3\text{nm})/\text{SBA}$, foi observada uma importante redução na área microporosa, sugerindo que as partículas de NiO estão

confinadas nos poros intraparede (microporos secundários) da SBA-15 (14).

A arquitetura dos poros e a dispersão das partículas de Ni suportadas em SBA-15 pós redução foram avaliadas por meio de análise de HRTEM. As imagens obtidas para as amostras reduzidas e respectivos histogramas do tamanho das partículas de Ni estão apresentados na Figura 1.

Para todas as amostras suportadas em SBA-15, foi possível observar arranjos bem ordenados de mesoporos, com formação de partículas de Ni de diferentes tamanhos, dependendo do método de síntese utilizado. A amostra Ni(7nm)/SBA apresentou partículas de Ni confinadas nos mesoporos, com tamanho médio de 7 nm. Para a amostra Ni(3nm)/SBA, o tamanho médio das partículas de Ni obtido foi de 3,4 nm.

Figura 1. Imagens representativas de HRTEM e os respectivos histogramas após a redução das amostras Ni/SBA-15.



No caso da amostra Ni(1nm)/SBA, partículas muito pequenas de Ni mal podem ser visualizadas. Para essa amostra, foi utilizada análise HAADF-STEM acoplada ao mapeamento EDSX (Figura 2):

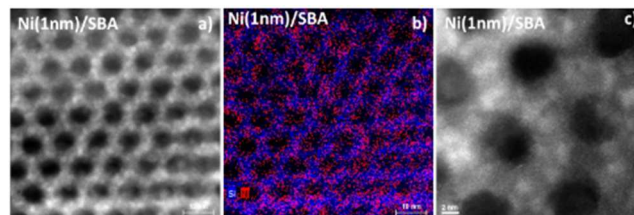


Figura 2. Imagens representativas de S/TEM HAADF e EDSX da amostra Ni(1nm)/SBA reduzida a 500 °C.

De fato, pequenas partículas de Ni foram encontradas confinadas nos poros localizados no interior das paredes da SBA-15, com tamanho médio de 1,3 nm.

A imagem de TEM obtida para o catalisador Ni/SiO₂ (DP) revela uma morfologia amorfa típica da sílica comercial, sem evidências de estrutura mesoporosa ordenada, como é evidenciado na Figura 3 a seguir:

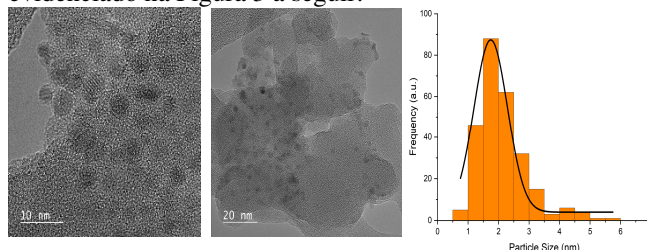


Figura 3. Imagens representativas de HRTEM e respectivo histograma após a redução da amostra Ni/SiO₂ (DP).

As partículas metálicas de níquel são visíveis como regiões de maior contraste, dispersas sobre a superfície do suporte, com tamanho médio de 1,7nm, mostrando que o método de deposição-precipitação foi bem-sucedido em preparar um catalisador com um pequeno diâmetro de partícula de níquel. Isso é evidenciado ao compará-lo com Ni/SiO₂ (IWI), que apresentou tamanho médio de 11nm para níquel, sugerindo uma interação metal-suporte limitada, característica comum em catalisadores preparados por impregnação seca convencional.

Testes catalíticos

A taxa da reação de desoxigenação e a distribuição dos produtos obtidos no HDO do m-cresol estão apresentadas na Tabela 2. Tolueno, 3-metilcicloexanona (m-ONE), 3-metilcicloexanol (m-OL) e metano foram os principais produtos obtidos. A seletividade de cada composto variou dependendo do catalisador.

A comparação dos catalisadores Ni/SiO₂ (IWI) e Ni/SiO₂ (DP), cujas partículas de níquel não estão confinadas na estrutura do suporte, mostra que Ni/SiO₂ (DP), com diâmetro médio de Ni de 1,7nm, apresentou seletividade para metano 6x menor que Ni/SiO₂ (IWI), material com tamanho médio de partícula de 11nm. Já a seletividade para tolueno foi aproximadamente a mesma para os dois catalisadores (apenas 12,5 e 13,8%).

Tabela 2. Conversão, taxa de desoxigenação e distribuição dos produtos obtidos na reação de HDO do m-cresol em catalisadores de Ni, a 300 °C e pressão atmosférica, 5 min de TOS.

Catalisador	W/F (g.h.mol ⁻¹)	Conversão (%)	Taxa de HDO (mmol.g _{Ni} ⁻¹ .min ⁻¹)	Seletividade (%)								
				CH ₄	C ₂ -C ₅							
Ni/SiO ₂ (DP)	11.5	14.8	3.7	6.1	1.1	13.8	1.8	57.6	18.2	-	1.2	0.2
Ni/SiO ₂ (IWI)	7.0	14.5	0.4	36.8	0.4	12.5	-	32.0	9.8	1.3	7.3	-
Ni(7nm)/SBA	6.7	20.1	1.1	28.7	0.6	22.0	-	31.9	9.8	1.4	5.6	-
Ni(3nm)/SBA	2.5	17.5	7.6	9.2	0.6	36.6	0.6	38.2	11.8	0.6	1.0	0.4
Ni(1nm)/SBA	1.0	22.8	36.4	6.3	0.4	46.0	1.3	33.0	10.4	0.6	1.7	0.9

Este resultado dos catalisadores Ni/SiO₂ está de acordo com a literatura (17, 18), que propõe que moléculas modelo como o m-cresol se adsorvem de forma planar em catalisadores com baixa oxofilicidade através do anel aromático, favorecendo sua hidrogenação com formação principal de m-ONE e m-OL.

Ao comparar os três catalisadores com diferentes tamanhos de cristalito de Ni confinados nos mesoporos do suporte SBA-15, a diminuição do tamanho das partículas de Ni também provocou uma diminuição da seletividade para metano, mas agora, nota-se um aumento na seletividade para tolueno (22 para 46%), correspondendo a um aumento de 36x na taxa de desoxigenação. A seletividade para m-ONE e m-OL permaneceu praticamente constante (em torno de 33% e 10%, respectivamente). Esse comportamento na distribuição dos produtos confirma uma mudança na rota reacional envolvida na transformação do m-cresol em função do tamanho das partículas de Ni, com partículas menores promovendo a desoxigenação a tolueno e dificultando hidrogenólise a metano.

Como na série Ni/SBA-15 ocorre uma variação na formação de tolueno, com as seletividades praticamente constantes para produtos de hidrogenação, independente do tamanho de partícula de Ni, sugere-se que o seu confinamento pode influenciar positivamente na seletividade da reação.

Comparando os catalisadores Ni/SiO₂ (DP) e Ni(1nm)/SBA, com tamanhos de partículas metálicas semelhantes e menores (1,7 e 1,3nm respectivamente), nota-se que ambos obtiveram seletividades muito próximas para metano (6,1 e 6,3%, respectivamente). Esse resultado é relevante pois comprova a influência do diâmetro de partícula de níquel na formação de metano por hidrogenólise, estejam estas partículas confinadas ou não. Entretanto, as seletividades para tolueno, metilcicloexanona e metilcicloexanol foram muito diferentes: Ni(1nm)/SBA-tolueno (46%), produtos de hidrogenação do anel (43,4%); Ni/SiO₂ (DP)- tolueno (13,8%), produtos de hidrogenação (75,8%). Estes valores refletem diretamente na taxa de desoxigenação, uma vez que a do Ni(1nm)/SBA foi quase 10x superior à do Ni/SiO₂ (DP).

Diversas rotas reacionais têm sido propostas para reação do m-cresol sobre catalisadores suportados em metais:

- a desoxigenação direta (DDO), por meio da quebra da ligação C–O, formando tolueno;
- a tautomerização do m-cresol envolvendo um intermediário comum (3-metil-3,5-ciclohexadienona). Esse intermediário instável pode seguir por dois caminhos distintos: a hidrogenação (HYD) das ligações C=C, formando m-ONE, que por sua vez é hidrogenado a m-OL. Na presença de um catalisador com acidez suficiente, o álcool é desidratado a metilcicloexeno e, dependendo da pressão de H₂, hidrogenado a metilcicloexano; ou ainda, a hidrogenação da ligação C=O pode resultar em um álcool insaturado que rapidamente se desidrata a tolueno. A preferência por cada via reacional é significativamente afetada pela escolha do catalisador, tanto pela natureza do metal quanto do suporte (17, 18).

Nie et al. (17) calcularam a energia da adsorção do m-cresol na superfície do Ni(1 1 1), Fe(1 1 0) e das ligas NiFe(1 1 1), o que pode fornecer informações sobre como as moléculas de m-cresol interagem com as superfícies metálicas. Eles concluíram que o m-cresol prefere uma adsorção planar no Ni(1 1 1) enquanto na liga NiFe(1 1 1) ele se adsorve na forma inclinada devido à repulsão do anel aromático. Consequentemente, produtos de hidrogenação são principalmente formados no catalisador de Ni enquanto tolueno é o principal produto na liga NiFe.

Em nosso trabalho, a molécula de m-cresol se adsorveria na forma planar nos catalisadores Ni/SiO₂ (IWI) e Ni/SiO₂ (DP). Porém, nos catalisadores em que as partículas de Ni estão confinadas nos canais da SBA-15, haveria um impedimento estérico causado pelas paredes dos canais que impediria a adsorção planar e a formação de metilcicloexanona e metilcicloexanol. A molécula de m-cresol estaria adsorvida na forma inclinada, o que impediria a hidrogenação do anel, favorecendo a hidrogenação da carbonila, com formação do tolueno pela rota da tautomerização

Conclusões

Este trabalho investigou a influência do tamanho de partículas de Ni, confinadas e não confinadas na estrutura

do suporte, em HDO do m-cresol em fase gasosa e sob pressão atmosférica. A distribuição de produtos e a taxa de desoxigenação variaram em função do tamanho das partículas de Ni, com partículas maiores favorecendo a hidrogenólise C–C, com formação indesejada de metano, enquanto partículas menores inibiram a hidrogenólise e, para o caso de Ni/SBA-15, aumentaram a formação de tolueno. Para Ni/SiO₂, onde o metal não se encontrava confinado nos mesoporos da sílica, a variação do tamanho de partícula metálica não influenciou na formação de desoxigenados, cuja seletividade permaneceu baixa devido à baixa oxofilicidade do suporte

Esses resultados sugerem que o confinamento de pequenas partículas de Ni na porosidade do suporte é uma estratégia promissora para controlar e estabilizar as partículas metálicas, promovendo a adsorção do m-cresol a partir da carbonila, o que levaria à desoxigenação de moléculas modelo presentes na lignina pirolítica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa, e à FAPERJ e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

1. M. Figueirêdo, I. Hita, P. Deuss, R. Venderbosch, H. Heeres, *Green Chem.* **2022**, 24, 4680-4702.
2. Y. Cao, S. Chen, S. Zhang, Y. Ok, B. Matsagar, K.C.-W. Wu, D. Tsang, *Technol.* **2019**, 291, 121878-121889.
3. Q. Bu, H. Lei, A.H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, *Bioresour. Technol.* **2012**, 124, 470-477.
4. P.M. de Souza, R.C. Rabelo-Neto, L.E.P. Borges, G. Jacobs, B.H. Davis, D.E. Resasco, F.B. Noronha, *ACS Catal.* **2017**, 7, 2058-2073.
5. A. Kumar, A. Kumar, B. Biswas, J. Kumar, S. Yenumala, T. Bhaskar, *Renew. Energy* **2020**, 151, 687-697.
6. C. Teles, R. Rabelo-Neto, G. Jacobs, B. Davis, D. Resasco, F. Noronha, *ChemCatChem* **2017**, 9, 2850-2863.
7. M. Griffin, G. Ferguson, D. Ruddy, M. Biddy, G. Beckham, J. Schaidle, *ACS Catal.* **2016**, 6, 2715-2727.
8. C. Teles, P.M. de Souza, R.C. Rabelo-Neto, M. Griffin, C. Mukarakate, K. Orton, D. Resasco, F. Noronha, *App. Catal. B: Environ.* **2018**, 238, 38-50.
9. F. Yang, D. Liu, Y. Zhao, H. Wang, J. Han, Q. Ge, X. Zhu, *ACS Catal.* **2018**, 8, 1672-1682.
10. P.M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, A.D. Jensen, *Catal. Today* **2016**, 259, 277-284.
11. S. Gage, J. Engelhardt, M. Menart, C. Ngo, G. Leong, Y. Ji, B. Trewyn, S. Pylypenko, R. Richards, *ACS Omega* **2018**, 3, 7681-7691.
12. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angewandte Chemie.* **2006**, 45, 3216-3251.
13. A. Ungureanu, B. Dragoi, V. Hulea, T. Cacciaguerra, D. Meloni, V. Solinas, E. Dimitriu, *Micropor. Mesopor.* **2012**, 163, 51-64.
14. S. Chen, C. Ciotonea, A. Ungureanu, E. Dimitriu, C. Catrinescu, R. Wojcieszak, F. Dumeignil, S. Royer, *Catal. Today* **2019**, 334, 48-58.
15. C. Ciotonea, B. Dragoi, A. Ungureanu, A. Chirieac, S. Petit, S. Royer, E. Dimitriu, *Chem Commun.* **2013**, 49, 7665-7667.
16. J. He, C. Zhao, D. Mei, J.A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20768-20775.
17. L. Nie, P.M. de Souza, F.B. Noronha, W. An, T. Sooknoi, D.E. Resasco, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, 388-389, 47-55.
18. T. Tan, G. Wang, L. Nie, A. Dinse, C. Buda, J. Shabaker, D.E. Resasco, *ACS Catal.* **2015**, 5, 6271-628.