

Hidrodessoxigenação de compostos lignocelulósicos com MoOx/C promovido por cobre

Débora G. B. Dionizio¹, Gilles Berhault², Priscilla M. de Souza³, Cristiane A. Henriques^{1*}

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), Rua São Francisco Xavier, 524, PHLC, sl. 400; RJ, 20550-900, Brasil.

²Ircelyon, 2 Avenue Albert Einstein, Postal Code 69626, Villeurbanne, Lyon, France.

³Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química, RJ, 21941-972, Brasil

*cristienhenriques@terra.com.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Catalisadores de molibdênio suportados em carvão ativado foram avaliados na hidrodessoxigenação (HDO) de moléculas derivadas da lignina, anisol e guaiacol. Investigou-se o efeito do cobre como promotor sobre a atividade e a seletividade dos óxidos de molibdênio suportados em carvão ativado. As propriedades físico-químicas foram caracterizadas por XRD, XPS, TPR e TPD-H₂O. A reação de HDO foi conduzida em fase gasosa (330 °C, 1 atm). A análise de TPD-H₂O indicou que a adição de cobre gerou maior concentração de vacâncias de oxigênio e maior capacidade de ativação de H₂O e, por isso, catalisadores CuMo/C_H₂ podem favorecer a clivagem seletiva da ligação C–O durante a reação. Independentemente do catalisador utilizado, o guaiacol mostrou-se muito mais reativo do que o anisol, apesar de não haver diferença entre as taxas de reação e de HDO sob ambos os catalisadores (Mo/C_H₂ e CuMo/C_H₂). A rota preferencial de conversão do anisol foi a desmetilação seguida de desoxigenação (fenol e benzeno), enquanto para o guaiacol predominou a desmetoxilação, com formação majoritária de fenol. Para a conversão do anisol, a adição de Cu no catalisador aumentou a taxa de HDO indicando que a concentração de sítios ativos no catalisador em CuMo/C_H₂ é maior do que em Mo/C_H₂.

Palavras-chave: hidrodessoxigenação, lignina, molibdênio, cobre, vacâncias de oxigênio.

ABSTRACT – Molybdenum catalysts supported on activated carbon were evaluated in the hydrodeoxygenation (HDO) of molecules derived from lignin, anisole, and guaiacol. The effect of copper as a promoter on the activity and selectivity of molybdenum oxides supported in activated carbon was investigated. The physicochemical properties were characterized by XRD, XPS, TPR, and TPD-H₂O. The HDO reaction was conducted in the gas phase (330 °C, 1 atm). The analysis of TPD-H₂O indicated that the addition of copper generated a higher concentration of oxygen vacancies and a higher capacity for H₂O activation, and therefore, CuMo/C_H₂ catalysts can favor the selective cleavage of the C–O bond during the reaction. Regardless of the catalyst used, guaiacol was much more reactive than anisole, although there was no difference between reaction and HDO rates under both catalysts (Mo/C_H₂ and CuMo/C_H₂). The preferred route of anisole conversion was demethylation followed by deoxygenation (phenol and benzene), while for guaiacol, demethoxylation predominated, with the majority formation of phenol. Adding Cu to the catalyst increased the HDO rate of anisole, indicating that the concentration of active sites in the catalyst in CuMo/C_H₂ is higher than in Mo/C_H₂.

Keywords: hydrodeoxygenation, lignin, molybdenum, copper, oxygen vacancies.

Introdução

A crescente demanda energética, aliada às preocupações ambientais, tem impulsionado o uso da biomassa residual como alternativa sustentável, tornando-a protagonista no conceito de biorrefinaria. Dentre as rotas possíveis, a pirólise rápida se destaca, embora o bio-óleo gerado apresente alta concentração de compostos oxigenados, limitando suas propriedades e integração ao refino (1,2). Para melhorar o bio-óleo, a HDO é uma rota promissora para

a remoção de oxigênio, gerando produtos de alto valor agregado, porém enfrenta o desafio de minimizar o consumo de H₂ (2,3).

Devido à complexidade do bio-óleo, compostos modelo, como fenol, guaiacol e anisol — derivados da lignina — têm sido utilizados para estudar mecanismos e cinética da HDO (4). Catalisadores convencionais (CoMo, NiMo sulfetados) e metais nobres suportados já foram explorados, mas requerem a presença de enxofre no meio e/ou operam sob

altas pressões de H_2 , o que motiva o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, ativos sob baixas pressões de H_2 e resistentes à água e à formação de coque (5,6).

Catalisadores a base de óxido de molibdênio (MoO_x) têm se mostrado eficazes na HDO de compostos oxigenados, especialmente sob atmosferas redutoras e temperaturas moderadas, favorecendo a formação de hidrocarbonetos aromáticos e olefinicos via mecanismo reverso de Mars-van Krevelen (1,7,8). Neste mecanismo, compostos oxigenados interagem com vacâncias de oxigênio, promovendo a quebra de ligações C–O e formando água durante a regeneração do sítio ativo. Ainda assim, permanecem desafios como estabilidade e seletividade do catalisador.

Estudos computacionais de Kasiraju e Grabow (9) demonstraram que a adição de metais promotores como Cu, Co e Ni ao MoO_3 favorece a formação de vacâncias de oxigênio e reduz a barreira de dissociação do H_2 , com o cobre se destacando por promover maior redução na energia de ativação. Diante desse panorama, o presente trabalho teve como objetivo investigar o efeito catalítico do cobre em catalisadores de óxidos de molibdênio, comparando o desempenho de catalisadores MoO_x e Cu– MoO_x suportados em carvão ativado na hidredesoxigenação de anisol e guaiacol, que são moléculas modelo representativas daquelas derivadas da lignina.

Experimental

Síntese dos catalisadores

O carvão ativado (Merck) foi utilizado para preparar os catalisadores de óxido de molibdênio suportados. O Mo/C (13% Mo m/m) foi preparado por impregnação ao ponto de umidade incipiente do carvão ativado (20 g), utilizando uma solução aquosa de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Merck). Para o catalisador bimetálico CuMo/C (razão molar Cu/Mo = 0,1), a adição de cobre foi realizada por impregnação do Mo/C seco, utilizando uma solução aquosa de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Sigma-Aldrich). Após a etapa de impregnação, os catalisadores foram secos a 110 °C durante a noite e, em seguida, calcinados sob corrente de N_2 (60 mL min⁻¹) com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 500 °C, sendo mantidos nessa temperatura por 3 h.

Caracterização físico-química dos catalisadores

As propriedades físico-químicas foram determinadas por XRD, XPS, TPR e TPD- H_2O .

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro Bruker D5005 com radiação Cu K α filtrada por níquel ($\lambda = 1,5418$ Å). Os dados de difração foram registrados em uma faixa de 2 θ de 10 a 80°, com uma taxa de varredura de 0,04°/s e tempo de coleta de 0,5 s/passos. Os

softwares DIFFRAC.EVA e JADE foram utilizados para a identificação das fases cristalinas.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas em um espectrômetro Axis Ultra DLD (Kratos Analytical), equipado com ânodo duplo de Al/Mg. Os espectros foram excitados utilizando radiação Al K α (1486,6 eV) a 225 W. As energias de ligação foram referenciadas ao nível C1s do carbono contaminante, fixado em 284,6 eV.

As análises de redução a temperatura programada (TPR) foram realizadas em uma unidade multifuncional equipada com um medidor de vazão mássica de quatro canais (Type 247 MKS), utilizado para ajustar o fluxo do gás redutor, e a corrente de saída foi analisada por um espectrômetro de massas TMU071P Pfeiffer. Uma massa de 0,1 g de catalisador foi colocada em um reator de quartzo em formato de "U", posicionado dentro de um forno com controle de temperatura programado. Antes da redução, a amostra foi tratada sob corrente de hélio (50 mL min⁻¹) a 200 °C (10 °C min⁻¹) durante 1 h.

Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente, e a corrente de gás no reator foi trocada de He puro para H_2 puro (100 mL min⁻¹). O sistema foi então aquecido até 1000 °C (10 °C min⁻¹). O método de aquisição de dados foi programado para registrar os seguintes sinais de massa por carga (m/z): 2 (H_2), 12 (C), 14 (N), 16 (CH_4), 18 (H_2O), 28 (CO e/ou N_2), 32 (O_2) e 44 (CO_2). Além disso, pulsos de N_2 foram realizados para quantificar a área de pico dos perfis de água do TPR, com base em uma calibração realizada com CuO.

A análise de dessorção de H_2O a temperatura programada (H_2O -TPD) foi realizada conforme descrito por Gonzalez e colaboradores, utilizando uma unidade multifuncional AutoChem 2920 da Micromeritics, acoplada a um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum OmniStar (10). Inicialmente, 0,2 g do catalisador foi carregado no reator e seco a 130 °C sob fluxo de hélio (30 mL min⁻¹) por 30 minutos. Em seguida, a amostra foi tratada com H_2 (50 mL min⁻¹) a 360 °C (10 °C min⁻¹) durante 1 h, e posteriormente purgada com He por mais 1 h a 360 °C. A amostra foi resfriada em fluxo de He e a adsorção de H_2O foi então conduzida a 40 °C por 1 h. O vapor de água (75 kPa) foi gerado passando-se He (50 mL min⁻¹) através de um saturador contendo água deionizada mantida a 40 °C. Por fim, a dessorção foi realizada com corrente de He (50 mL min⁻¹), aumentando a temperatura de 40 °C até 400 °C (10 °C min⁻¹). Durante toda a análise, os fragmentos com m/z = 2 (H_2) e m/z = 18 (H_2O) foram monitorados continuamente.

Avaliação Catalítica

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica, em um reator de leito fixo de quartzo. As

condições reacionais foram: 330 °C, razão molar H₂/fenol = 60, massa de catalisador = 120 mg, em regime estacionário. Antes da reação, os catalisadores foram previamente tratados sob corrente de H₂ (60 mL min⁻¹) por 1 h a 360 °C. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa on-line (Shimadzu – GC-2014). O WHSV, a conversão dos reagentes (anisol e guaiacol), a seletividade dos produtos e a taxa de desoxigenação foram calculadas conforme as seguintes expressões:

$$WHSV (h^{-1}) = \frac{\text{vazão mássica de reagente alimentado reagente (g h}^{-1})}{\text{massa de Mo no catalisador (g)}} \quad (1)$$

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{mol de reagente consumido}}{\text{mol de reagente alimentado}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{mol de produtos}}{\text{mol de reagente consumido}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Taxa}_{HDO} (\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}) = \frac{\text{rendimento oxigenados} \times \text{vazão alimentação (mol min}^{-1})}{\text{massa de catalisador (g)}} \quad (4)$$

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores calcinados e posteriormente tratados com H₂. O perfil de XRD do carvão ativado (não mostrado) exibiu dois picos de difração largos, em torno de 25° e 43°, atribuídos às estruturas amorfas de carbono e grafite (11,12).

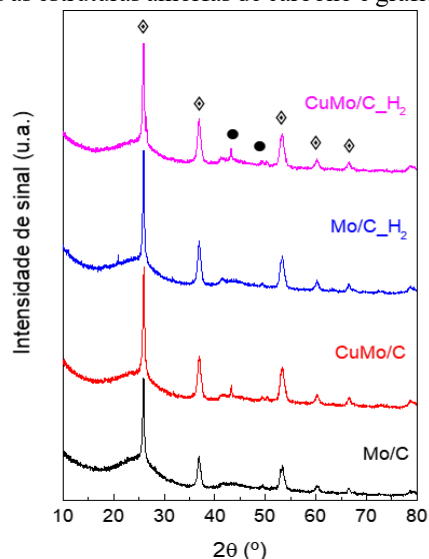


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras (● = Cu⁰; ◆ = MoO₂).

Os difratogramas das amostras – Mo/C e CuMo/C – apresentaram linhas de difração características do MoO₂

(2θ ≈ 26°, 36,8°, 53,5°, 60,2° e 66,5° – JCPDS 32-0671). No caso do CuMo/C, também foram observadas linhas atribuídas ao Cu(0), localizadas em 2θ ≈ 43,2° e 50,3° (JCPDS 04-0836). Esses resultados sugerem que o tratamento térmico em atmosfera inerte promoveu a redução das espécies de molibdênio e cobre. De acordo com a literatura, a formação da fase MoO₂ sobre o carvão ativado está associada à autorredução do heptamolibdato de amônio (8,13–15). Após o tratamento com hidrogênio, as amostras (Mo/C_H₂ e CuMo/C_H₂) apresentaram perfis de difratogramas semelhante às calcinadas.

A Tabela 1 apresenta a proporção das espécies de Mo e Cu nas amostras Mo/C e CuMo/C, calcinadas e tratadas com H₂ a 360 °C, determinada por XPS.

Tabela 1. Proporções das espécies Mo e Cu na superfície das amostras, obtidas a partir da decomposição do XPS do Mo 3d_{5/2} e Cu 2p_{3/2} de diferentes amostras e quantidade de hidrogênio desservido pelas amostras.

Amostra	Proporção das espécies (%)					H ₂ produzido ^b (μmol H ₂ g _{Mo} ⁻¹)
	Mo ^a			Cu ^a		
	IV	V	VI	I	II	
Mo/C	7	9	84	—	—	—
Mo/C H ₂	9	24	67	—	—	66,5
CuMo/C	26	31	43	88	12	—
CuMo/C H ₂	18	23	59	67	33	200.4

^aEnergia de ligação dos estados de oxidação do Mo e Cu: Mo IV (229,8 ± 0,3 eV); Mo V (231,6 ± 0,5 eV); Mo VI (232,8 ± 0,2 eV); Cu I (932,8 ± 0,4 eV) e Cu II (934,8 ± 0,4 eV) (Biesinger, 2017; Murugappan et al., 2018).

^bO H₂ foi corrigido pela quantidade liberada pelos suportes.

Após o tratamento térmico, ambas apresentaram Mo(IV), Mo(V) e Mo(VI), com predominância de Mo(VI). Esse resultado contrasta com os de difração de raios X, que indicaram apenas MoO₂, sugerindo que houve uma possível oxidação superficial a MoO₃ e a formação de uma estrutura do tipo MoO₂@MoO₃ (8). A presença de Cu reduziu a proporção de Mo(VI) de 84% para 43%, indicando que o suporte de carvão ativado favorece a redução do molibdênio e que o cobre intensifica esse efeito (15,16). A amostra CuMo/C apresentou duas espécies de cobre: Cu(I) (88%) e Cu(II) (12%), com parâmetros Auger de aproximadamente 1849 e 1851 eV, respectivamente (17,18). Isso indica que o Cu foi parcialmente reduzido durante a calcinação em N₂, embora os difratogramas de raios X tenham revelado espécies distintas de Cu, sugerindo uma possível reoxidação superficial e a formação da estrutura Cu@Cu₂O. Após tratamento com H₂, o Mo/C apresentou maior proporção de espécies de molibdênio em estados de oxidação mais baixos, como esperado. Por outro lado, no CuMo/C, o H₂ favoreceu a formação de Mo(VI) e Cu(II), indicando que o carvão ativado auxilia na redispersão das espécies de óxidos de molibdênio, intensificando a interação Cu–Mo e reduzindo a capacidade do Cu de atuar como redutor. A menor concentração de Mo(VI) e Cu(II) na amostra CuMo/C sem

tratamento com H₂ pode ser atribuída ao efeito redutor do carbono, que doa elétrons ao cobre, os quais são então transferidos para o molibdênio. Essa transferência estabiliza o Cu(I) e estabelece um equilíbrio entre carbono, cobre e molibdênio (19). Com o tratamento em H₂, esse equilíbrio é rompido, uma vez que o hidrogênio limita o papel redutor do carbono, dificultando a estabilização de espécies de Cu e Mo em estados de oxidação mais baixos.

O perfil de TPR do Mo/C (Figura 2) apresentou dois picos de liberação de água, a 400 °C e 607 °C, e um ombro a 696 °C. O CuMo/C exibiu picos a 389 °C e 591 °C, com um ombro a 717 °C. O primeiro pico em ambos os catalisadores está relacionado à redução do MoO₃ octaédrico e o segundo à redução do MoO₃ tetraédrico e carbono oxidado. O ombro a 696 e 717 °C reflete a carburação do molibdênio pela redução do carbono superficial (14,20). Apesar dos dados de XRD não indicarem Mo(VI), as análises por XPS confirmaram a presença de MoO₃ na superfície (8,13). A amostra CuMo/C também apresentou um ombro em 253 °C, relacionado à redução de CuO e Cu₂O a Cu metálico. O perfil de redução do carvão ativado (não mostrado), assim como das amostras, revelou liberação de água a 590 °C, associada à redução de carbono oxidado e à gaseificação para CO, como previamente relatado (8,20–22). A liberação de metano, mostrada na Figura 2 (linhas tracejadas), ratifica a indicação de que a redução do suporte ocorre acima de 550 °C.

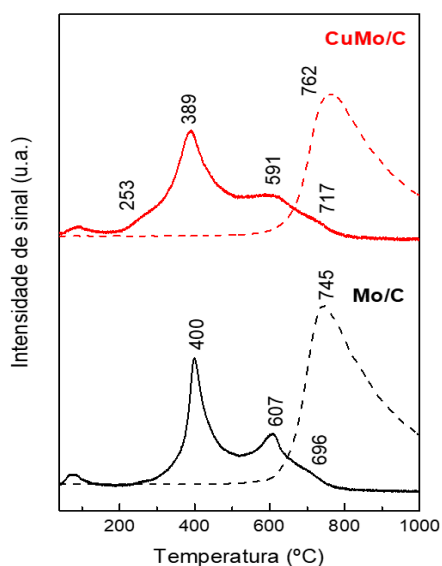


Figura 2. Perfis de TPR das amostras [(—) H₂O (m/z = 18); (---) CH₄ (m/z = 15)].

A técnica de TPD-H₂O foi utilizada para determinar a concentração de vacâncias de oxigênio nas amostras suportadas. A análise por dessorção de H₂O permite quantificar vacâncias aniônicas na superfície dos óxidos, relacionadas à capacidade de dissociar moléculas de água (10,23). A dissociação da molécula de H₂O forma espécies

hidroxilas (OH(a)), que podem ser convertidas por duas vias: (i) a associação de OH(a), liberando água e formando vacâncias de oxigênio; e (ii) a formação de H₂, promovida pela presença de vacâncias de oxigênio. Portanto, a geração de H₂ está associada às vacâncias de oxigênio.

Conforme a Tabela 1, CuMo/C_H₂ gerou cerca de três vezes mais hidrogênio do que o Mo/C_H₂, indicando que a adição de cobre favorece a formação de vacâncias de oxigênio, reduzindo o molibdênio para estados de oxidação mais baixos (Mo(V) e Mo(IV)), como sugerido por Kasiraju e Grabow (2018) (9). Além disso, a presença de Cu metálico, observada no XRD, atua como um sítio ativo para a dissociação de H₂O (24–26).

Testes Catalíticos

Os catalisadores Mo/C_H₂ e CuMo/C_H₂ foram testados na hidredesoxigenação de anisol e de guaiacol, a 330 °C em pressão atmosférica. A taxa de desoxigenação, a razão C1/C6, além da distribuição de produtos, foram avaliados.

A Tabela 2 apresenta a taxa de desoxigenação e a razão C1/C6 em conversões em torno de 8%, visando evitar reações secundárias e/ou consecutivas, permitindo uma avaliação mais precisa da atividade intrínseca dos catalisadores. A isoconversão foi mantida por meio do ajuste da velocidade espacial.

Tabela 2. Resultados de isoconversão e seletividade para HDO do anisol e guaiacol.

Molécula	Anisol		Guaiacol	
Amostra	Mo/C	CuMo/C	Mo/C	CuMo/C
WHSV (h ⁻¹)	2,31	3,70	58,4	58,8
Conversão (%)	7,42	7,06	9,4	8,7
T _{xreação} (mmol min ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	3,65	5,56	10,79	10,05
T _{xHDO} * (mmol min ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	1,99	2,78	0,11	0,12
C1/C6**	0,7	0,7	0,5	0,6

*T_{xHDO} = cicloexano, cicloexeno, benzeno e tolueno.

**C1/C6 = (CH₄ + CH₃OH)/(cicloexano + benzeno, cicloexanona + cicloexanol, fenol).

Condições: Redução = 360 °C (10 °C min⁻¹), H₂ (60 mL min⁻¹), 1h / Reação = 330 °C, H₂ (60 mL min⁻¹), H₂/reagente = 60.

Quando a molécula analisada foi o anisol, o catalisador CuMo/C_H₂ apresentou atividade (5,56 mol min⁻¹ g_{cat}⁻¹) superior ao Mo/C_H₂ (3,65 mol min⁻¹ g_{cat}⁻¹), indicando que a concentração de sítios ativos no catalisador bimetalítico é maior, condizendo com o que foi observado através da análise de TPD-H₂O.

Entretanto, para a desoxigenação do guaiacol, a adição de cobre ao catalisador Mo/C não teve efeito sobre a atividade catalítica. Ambos os catalisadores apresentaram taxas de reação e desoxigenação semelhantes, cujos valores foram em torno de 10 mmol min⁻¹ g_{cat}⁻¹ e 0,1 mmol min⁻¹ g_{cat}⁻¹, respectivamente. Além disso, esse resultado mostra que,

independentemente do catalisador utilizado, o guaiacol mostrou-se muito mais reativo do que o anisol, tendo em vista a utilização de valores de WHSV muito superiores (tempos espaciais muito menores) aos utilizados para o anisol para a obtenção de conversões similares (menor quantidade de catalisador foi necessária para atingir o mesmo nível de conversão). Contudo, menores taxas de HDO foram obtidas para a molécula de guaiacol, o que indica que, embora a conversão global ocorra com mais facilidade, a etapa específica de remoção de oxigênio é menos eficiente. Esse comportamento foi igualmente reportado em estudos anteriores e, conforme apontado pelos pesquisadores, tal resultado é atribuído ao impedimento estérico promovido pela posição adjacente do grupo metóxi em relação ao grupo hidroxila, presentes no guaiacol. Esse fator estérico comprometeria a interação eficiente com os sítios ativos, reduzindo o rendimento a produtos desoxigenados (27–30).

Na Figura 3, é exibida a distribuição de produtos da reação de hidrodesoxigenação do anisol e do guaiacol.

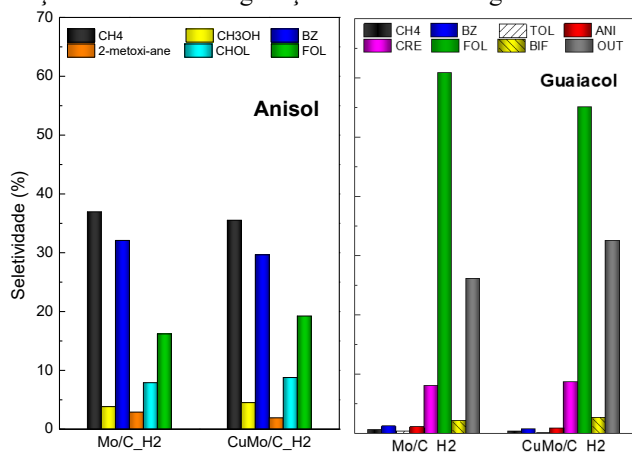


Figura 3. Distribuição de produtos da reação de hidrodesoxigenação de moléculas derivadas da lignina (anisol e guaiacol).

Legenda: ANI = anisol, BZ = benzeno, CHOL = cicloexanol, CRE = cresol, FOL = fenol, metóxi-ane = metóxi-ciclohexano, TOL = tolueno.

Redução: 360 °C (10 °C min⁻¹), H₂ (60 mL min⁻¹), 1h.

Reação: 330 °C, H₂ (60 mL min⁻¹), H₂/reagente = 60.

Na HDO do anisol com os diferentes catalisadores, os principais produtos foram: metano (~36 %), benzeno (29 - 32 %) e fenol (16 - 19 %). A razão C1/C6, calculada a partir dos rendimentos, foi inferior a 1,0 indicando que a quantidade de CH₄ está abaixo do esperado. Esse resultado pode estar associado à adsorção do metano no suporte ou à decomposição do metanol com formação de CO, conforme já relatado na literatura (27). Além disso, os produtos C6 (cicloexano, benzeno, cicloexanona e cicloexanol) podem ter sido originados pela conversão do fenol, através da desmetilação, produzindo um intermediário fenóxi que é hydrogenado a fenol, com posterior desoxigenação por

clivagem da ligação C-O formando benzeno (27). Verificou-se também que a adição de cobre não teve influência significativa sobre a distribuição de produtos nas condições investigadas, mas sim sobre a atividade catalítica (taxa de HDO), ratificando o que foi observado em trabalho anterior, onde foi estudada a desoxigenação do fenol, o que sugere que o cobre contribui para a produção das espécies ativas para a desoxigenação (31).

Na HDO do guaiacol, o principal produto foi o fenol com seletividade de 61 %, para o Mo/C_H₂, e 55% para o CuMo/C_H₂. Foi detectada a presença de cresóis (principalmente, o-cresol, ≈ 5 %) e outros produtos que não puderam ser identificados devido a limitação da coluna cromatográfica (entre 25 e 30 %). Sugere-se que dentre os produtos não identificados estejam principalmente o catecol e o 4-etilfenol, que foram observados no trabalho de Ansaloni *et al.* (8) ao estudarem a HDO do guaiacol em presença de molibdênio suportado em carvão ativado.

A Figura 4 apresenta a conversão (em preto) e os produtos formados na hidrodesoxigenação do guaiacol em presença do Mo/C_H₂ e CuMo/C_H₂ em diferentes WHSV. É possível observar que com o aumento do tempo de contato (tempo espacial = 1/WHSV), a seletividade a fenol aumenta para ambos os catalisadores e diminui para os produtos não identificados, denominados “outros”. Admitindo-se que seja válida a suposição de que o catecol predomine entre esses “outros”, pode-se propor que o catecol seja um intermediário na produção do fenol.

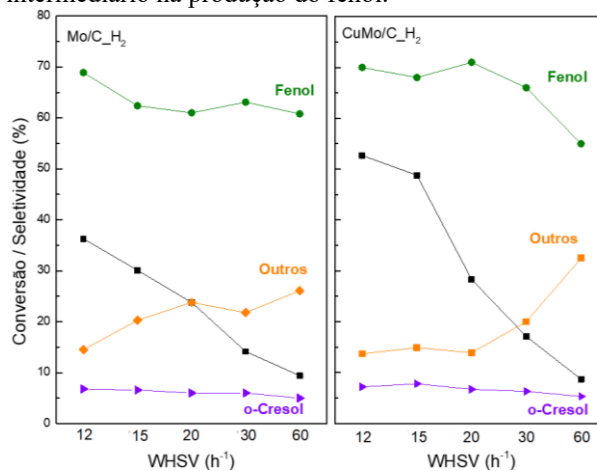


Figura 4. Conversão de guaiacol e distribuição dos produtos em função de WHSV para os diferentes catalisadores.

Conclusões

Os catalisadores Mo/C_H₂ e CuMo/C_H₂ foram testados na hidrodesoxigenação do anisol e do guaiacol em condições de baixas conversões. O guaiacol apresentou reatividade superior ao anisol, entretanto, exibiu menor taxa de HDO. Este comportamento se deve à presença do grupo metóxi adjacente à hidroxila, que causa impedimento estérico e dificulta a interação da molécula com o

catalisador. Para o anisol, os produtos principais foram benzeno e fenol, indicando que a rota foi a desmetilação a fenol, seguida de hidrogenólise a benzeno. Por outro lado, para o guaiacol, o produto principal foi o fenol, indicando que a rota provável foi a desmetoxilação. A hidredesoxigenação do guaiacol foi testada em diferentes tempos de contato e observou-se que a distribuição de produtos foi afetada: a seletividade a fenol diminuiu, ao passo que a de produtos não identificados aumentou, indicando que catecol é um possível intermediário. A introdução do cobre foi eficaz no desenvolvimento da atividade, sem modificar a seletividade, o que sugere que a presença desse promotor propiciou maior concentração de sítios ativos (vacâncias de oxigênio).

Agradecimentos

Débora G. B. Dionizio agradece à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil – Programa PDSE) pelo apoio financeiro durante seu estágio de doutorado no IRCELYON. Cristiane A. Henriques agradece ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à FAPERJ (Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro) e ao Programa Prociência (Universidade do Estado do Rio de Janeiro) pela bolsa de pesquisa e apoio financeiro. Os autores também agradecem ao Nucatec (Núcleo de Catálise/COPPE/UFRJ), ao LACAT/INT (Instituto Nacional de Tecnologia), ao LCPMA/UERJ (Laboratório de Catálise em Petróleo e Meio Ambiente) e ao IRCELYON pelas caracterizações físico-químicas.

Referências

1. T. Prasomsri; T. Nimmanwudipong; Y. Román-Leshkov, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 1732.
2. B. Rahzani; M. Saidi; H. R. Rahimpour; B. C. Gates; M. R. Rahimpour, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 10545–10556.
3. Z. He; X. Wang, *Catal. Sustain. Energy*, DOI:10.2478/cse-2012-0004.
4. A. Berenguer; T. M. Sankaranarayanan; G. Gómez; I. Moreno; J. M. Coronado; P. Pizarro; D. P. Serrano, *Green Chem.*, **2016**, 18, 1938–1951.
5. A. B. Dongil; I. T. Ghampton; R. García; J. L. G. Fierro; N. Escalona, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 2611–2623.
6. M. Shetty; K. Murugappan; T. Prasomsri; W. H. Green; Y. Román-Leshkov, *J. Catal.*, **2015**, 331, 86–97.
7. X. Zhang; J. Tang; Q. Zhang; Q. Liu; Y. Li; L. Chen; C. Wang; L. Ma, *Catal. Today*, **2019**, 319, 41–47.
8. S. Ansaloni; N. Russo; R. Pirone, *Can. J. Chem. Eng.*, **2017**, 95, 1730–1744.
9. S. Kasiraju; L. C. Grabow, *AIChE J.*, **2018**, 64, 3121–3133.
10. G. G. Gonzalez; P. C. Zonetti; E. B. Silveira; F. M. T. Mendes; R. R. de Avelaz; C. R. K. Rabello; F. M. Z. Zotin; L. G. Appel, *J. Catal.*, **2019**, 380, 343–351.
11. F. G. F. Paula; I. Campello-Gómez; P. F. R. Ortega; F. Rodríguez-Reinoso; M. Martínez-Escandell; J. Silvestre-Albero, *Mater.*, **2019**, 12, 1988.
12. T. A. Saleh; G. I. Danmaliki, *J. Taiwan Inst. Chem. Engrs.*, **2016**, 60, 460–468.
13. Z. Cai; F. Wang; X. Zhang; R. Ahishakiye; Y. Xie; Y. Shen, *Mol. Catal.*, **2017**, 441, 28–34.
14. J. Chang; T. Danuthai; S. Dewiyanti; C. Wang; A. Borgna, *ChemCatChem*, **2013**, 5, 3041–3049.
15. C. Thomazeau; V. Martin; P. Afanasiev, *Appl. Catal. A Gen.*, **2000**, 199, 61–72.
16. H. Kirakosyan; K. Nazaretyan; S. Aydinyan; S. Kharatyan, *J. Compos. Sci.*, **2021**, 5, 318.
17. M. C. Biesinger, *Surf. Interface Anal.*, **2017**, 49, 1325–1334.
18. M. Zhang; L. Qiu; W. Li; J. Zhang; L. Wu; L. Feng, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2018**, 86, 49–57.
19. Y. Yang; D. Yao; M. Zhang; A. Li; Y. Gao; B. A. Fayisa; M.-Y. Wang; S. Huang; Y. Wang; X. Ma, *Catal. Today*, **2021**, 371, 113–119.
20. L. Feng; X. Li; D. B. Dadyburjor; E. L. Kugler, *J. Catal.*, **2000**, 190, 1–13.
21. J. Díez-Ramírez; P. Sánchez; A. Rodríguez-Gómez; J. L. Valverde; F. Dorado, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, 55, 3556–3567.
22. G. Zhang; Z. Li; H. Zheng; T. Fu; Y. Ju; Y. Wang, *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, 179, 95–105.
23. B. Chen; Y. Ma; L. Ding; L. Xu; Z. Wu; Q. Yuan; W. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 5800–5810.
24. A. A. Phatak; W. N. Delgass; F. H. Ribeiro; W. F. Schneider, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 7269–7276.
25. C. Tsai; K. Lee; J. S. Yoo; X. Liu; H. Aljama; L. D. Chen; C. F. Dickens; T. S. Geisler; C. J. Guido; T. M. Joseph; C. S. Kirk; A. A. Latimer; B. Loong; R. J. McCarty; J. H. Montoya; L. Power; A. R. Singh; J. J. Willis; M. M. Winterkorn; M. Yuan; Z.-J. Zhao; J. Wilcox; J. K. Nørskov, *Catal. Lett.*, **2016**, 146, 718–724.
26. B. Voss; N. C. Schjødt; J.-D. Grunwaldt; S. I. Andersen; J. M. Woodley, *Appl. Catal. A Gen.*, **2011**, 402, 69–79.
27. C. A. Teles; P. M. de Souza; R. C. Rabelo-Neto; A. Teran; G. Jacobs; D. E. Resasco; F. B. Noronha, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, 9, 12870–12884.
28. C. A. Teles; P. M. de Souza; R. C. Rabelo-Neto; A. Teran; G. Jacobs; C. Vilela Weikert; Z. M. Magriotis; V. O. O. Gonçalves; D. E. Resasco; F. B. Noronha, *Mol. Catal.*, **2022**, 523, 111491.
29. W. Guan; X. Chen; C. Li; J. Zhang; C.-W. Tsang; H. Hu; S. Li; C. Liang, *Mol. Catal.*, **2019**, 467, 61–69.
30. Y. Li; J. Fu; B. Chen, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 15272–15277.
31. D. G. B. Dionizio; L. Forrer; G. Berhault; P. M. de Souza; C. A. Henriques, *Mol. Catal.*, **2023**, 536, 112882.