



HAL
open science

Estudo de catalisadores de Pd/TiO₂ na reação de hidroxidação do m-cresol

Lucas R Francisco, Camila A Teles, Houcine Touati, Nicolas Bion, Jean-Marc Clacens, Frédéric Richard, Raimundo C Rabelo-Neto, Fábio B Noronha

► **To cite this version:**

Lucas R Francisco, Camila A Teles, Houcine Touati, Nicolas Bion, Jean-Marc Clacens, et al.. Estudo de catalisadores de Pd/TiO₂ na reação de hidroxidação do m-cresol. 21° CBCat: Congresso brasileiro de catalise, Sep 2021, Congrès virtuel, Brazil. <hal-03359804>

HAL Id: hal-03359804

<https://hal.science/hal-03359804v1>

Submitted on 5 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Estudo de catalisadores de Pd/TiO₂ na reação de hidrodessoxigenação do m-cresol

Lucas R. Francisco^{1,2,3}, Camila A. Teles^{2,4}, Houcine Touati³, Nicolas Bion³, Jean-Marc Clacens³, Frédéric Richard³, Raimundo C. Rabelo-Neto¹, Fábio B. Noronha^{1,2,4*}

¹Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise, Rio de Janeiro, 20081-312, Brasil.

²Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Praça Gal. Tibúrcio 80, Rio de Janeiro, 22290-270, Brasil.

³Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), TSA51106 – F86073 Poitiers Cedex 9, France

⁴Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181-UCCS-Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France.

*fabio.bellot@int.gov.br

Resumo-Abstract

RESUMO - Este trabalho investigou a performance da TiO₂ com diferentes composições e diferentes teores de paládio na reação de HDO do m-cresol em fase gasosa à pressão atmosférica, além de compará-la com SiO₂, suporte sabidamente inerte em reações de HDO, o que foi comprovado com sua baixa seletividade para produtos desoxigenados (2,1%), o que se dá por sua fraca oxofilicidade, promovendo a hidrogenação do anel aromático do m-cresol. Em relação à série de titânias, foi visto que, apesar das maiores áreas específicas das titânias de fase anatase em relação à titânia com mistura anatase-rutila (P25), e de diferentes tamanhos de partículas e dispersão de paládio, não houve diferença significativa nas seletividades e distribuição de produtos, com todos os catalisadores priorizando a formação de tolueno (cerca de 85%) devido à elevada oxofilicidade dos materiais, promovendo a hidrogenação do grupamento carbonila.

Palavras-chave: Bio-óleo; HDO; m-cresol; titânia.

ABSTRACT - This work investigated the performance of TiO₂ with different compositions and different palladium contents in the HDO reaction of m-cresol in gaseous phase at atmospheric pressure, in addition to comparing it with SiO₂, known to be inert support in HDO reactions, which was proven with its low selectivity for deoxygenated products (2,1%), due to its weak oxophilicity, promoting the hydrogenation of the aromatic ring of m-cresol. Regarding the titania series, it was seen that, despite the larger specific areas of the anatase phase titania in relation to the titania with anatase-rutile mixture (P25), and of different particle sizes and palladium dispersion, there was no significant difference in the selectivities and product distribution, with all catalysts prioritizing the formation of toluene (about 85%) due to the high oxophilicity of the materials, promoting the hydrogenation of the carbonyl group.

Keywords: Bio-oil; HDO; m-cresol; titania;

Introdução

A comunidade científica tem sido pressionada a atender as demandas energéticas da crescente população mundial, com este problema se mostrando um de seus principais desafios no século XXI (1), uma vez que este crescimento populacional implica no rápido esgotamento das reservas de combustíveis fósseis (2).

A biomassa lignocelulósica surge como uma alternativa, sendo renovável e uma fonte neutra em carbono encontrada em abundância no meio ambiente (3). Ela é considerada como uma provável matéria-prima de combustíveis e insumos químicos, como da indústria petroquímica e produtos de química fina, além de despertar interesse para a produção de bio-óleo através do processo de pirólise rápida de biomassa lignocelulósica (4).

A pirólise rápida prioriza a formação de produto líquido (60-75% de rendimento) ao utilizar altas taxas de aquecimento e tempos curtos de residência da fase gasosa no reator. Com isso ocorre a despolimerização e fragmentação dos componentes básicos da biomassa, levando à formação do bio-óleo (5, 6).

Este líquido consiste em inúmeros compostos misturados, com destaque para hidrocarbonetos oxigenados

(provenientes da quebra da lignina) que fornecem ao bio-óleo características que representam um obstáculo à sua absorção pelo mercado (6, 7). Sendo assim, ele necessita passar por um processo de aprimoramento, sendo a hidrodeseoxigenação (HDO) uma alternativa.

A HDO consiste na remoção de átomos de oxigênio de um composto químico utilizando hidrogênio sob pressão e temperatura controladas, semelhante à hidrodessulfurização (HDS) e hidrodesnitrificação (HDN) aos quais os combustíveis convencionais são submetidos. A reação gera hidrocarbonetos desoxigenados, podendo também formar água e CO₂. A etapa de HDO se mostra essencial para reduzir os oxigenados do bio-óleo e deixá-lo com um poder calorífico próximo ao do óleo cru (8, 9, 10).

Tendo em vista a complexidade do bio-óleo e a diversidade de grupos funcionais presentes em sua composição, o estudo do mecanismo da reação de HDO vem sendo realizado utilizando o conceito de moléculas modelo, onde é escolhida uma molécula que esteja presente de forma majoritária no bio-óleo para representá-lo. Ao focar em um composto modelo, facilita o entendimento do mecanismo desta reação, permitindo o desenvolvimento de catalisadores eficientes e adequados, que sejam, de preferência, seletivos para produtos desoxigenados e resistentes à desativação (11).

Segundo a literatura, a reação de HDO necessita de dois tipos de sítios ativos: ácidos (fornecidos pelo suporte) e metálicos, sugerindo que os catalisadores promissores para o processo de HDO do bio-óleo devem ser bifuncionais. Diversos estudos comprovaram que os catalisadores metálicos são os mais adequados para este tipo de reação, principalmente os metais nobres (Rh, Ru, Pd e Pt) (12, 13, 14, 15, 16, 17, 18).

Diversos suportes (SiO₂, Al₂O₃, CeO₂, CeZrO₂, ZrO₂, TiO₂), foram estudados em reação de HDO do fenol em pressão atmosférica para avaliar o papel do mesmo no mecanismo da reação, todos suportados em paládio (15). O Pd/TiO₂, sendo esta TiO₂ a comercial (P25), com um misto de fases anatase e rutila (89% e 11%, respectivamente), apresentou a maior seletividade para benzeno dentre os catalisadores estudados, devido à presença de sítios oxofílicos (Ti⁴⁺/Ti³⁺). A forte interação entre o átomo de oxigênio da molécula do fenol e o sítio oxofílico promoveu a hidrogenação da carbonila, levando à formação de desoxigenado. Entretanto, apesar da alta atividade para desoxigenação, este catalisador sofreu uma forte desativação ao longo de 22h de

reação. Este resultado foi atribuído à sinterização da partícula metálica. Apesar disso, existem poucos trabalhos na literatura sobre a desativação dos catalisadores na reação de HDO das diferentes moléculas modelo, como o m-cresol por exemplo. GAO et al. (2014) estudaram o mecanismo de desativação de catalisadores metálicos (Pd, Rh e Ru) suportados em carvão na reação de HDO do guaiacol. Segundo os autores, a desativação foi causada pela deposição de carbono (19).

Este trabalho tem como objetivo investigar o comportamento de catalisadores de titânia na reação de HDO utilizando o m-cresol como molécula modelo para análise posterior de estabilidade. Serão utilizados, além da titânia comercial (P25), com mistura de fases anatase e rutilo e suportada em 2% de Pd, 3 titânias de anatase monofásicas, variando a dopagem de Pd (2, 1 e 0,5%), buscando menores tamanhos de partícula. E, para observação do papel do suporte na reação, também foi utilizado Pd/SiO₂, uma vez que a sílica é, comprovadamente, um suporte em reações de HDO de compostos fenólicos (20).

Experimental

Preparação dos catalisadores

Foram utilizados dois suportes a base de titânia: uma titânia comercial - TiO₂ (P25), com mistura de fases anatase e rutilo, e uma titânia monofásica, apenas com a fase anatase. Foram preparados três catalisadores com a titânia monofásica, utilizando teores de paládio de 0.5, 1 e 2% em massa por impregnação ao ponto úmido do suporte, utilizando Pd(NO₃)₂. O mesmo precursor foi utilizado para os suportes TiO₂ (P25) e SiO₂, nestes casos com 2% em peso cada. Depois, as amostras foram secas em estufa a 120°C por 12h e calcinadas a 400°C por 3h a uma taxa de 2°C/min.

Caracterização dos catalisadores

A composição química das amostras foi determinada pelo método ICP-OES (espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente). A análise de difração de raios X (DRX) foi feita com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nos suportes e catalisadores. Foi utilizado um difratômetro modelo ASX D8 de alta resolução da BRUKER, utilizando radiação Cuk α ($\lambda = 0,15418$ nm; 40 kV, 40 mA) e detector unidirecional LynxEye, com os difratogramas sendo obtidos nas seguintes condições: $2\theta = 10$ a 90° ; tempo de contagem = 1s/passos; velocidade de varredura = $0,02^\circ$ /passo. A área específica dos catalisadores foi medida pela adsorção de N₂ 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).

A natureza dos sítios ácidos foi determinada por DRIFTS da piridina adsorvida utilizando o instrumento Nicolet Nexus 870 com um detector DTGS-TEC e uma câmara de reação Thermo Spectra-Tech com janelas de ZnSe.

A dispersão das partículas de Pd dos catalisadores reduzidos foi obtida por quimissorção de H₂ em um equipamento Autochem 2910 da Micromeritics, onde os materiais foram previamente reduzidos a 300 °C, purgados com gás inerte, e analisados a 70 °C, com a realização de pulsos até atingir a saturação do catalisador.

A partir da dispersão foram calculados os valores de tamanho de partícula, sendo o comprimento da interface metal-suporte calculado de acordo com a equação 1, assumindo partículas de formato hemisférico.

$$I_0 = \frac{P \cdot S_{APd}}{A_h} \quad (1)$$

Onde P é o perímetro da hemisfera: $P = 2 \cdot \pi \cdot R$ ($m_{interface}$) sendo R o raio da partícula de paládio; A_h é a área de uma hemisfera: $A_h = 2 \cdot \pi \cdot R^2$ (m_{Pd}^2); S_{APd} é a área superficial metálica: $S_{APd} = S_{Pd} \cdot N_{AV} / MW$ (m_{Pd}^2/g_{Pd}) em que S_{Pd} é a área ocupada por um átomo ($7.9 \times 10^{-20} m_{Pd}^2/Pd \text{ atom}$), N_{AV} é o número de Avogadro ($6.023 \times 10^{23} \text{ atom/mol}$) e MW é a massa molecular do metal ($106.42 g_{Pd}/mol_{Pd}$).

Testes catalíticos

A reação de hidroxidação do m-cresol foi realizada em fase gasosa, utilizando um reator de leito fixo, operando à pressão atmosférica de H_2 e $300^\circ C$. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos *in situ* sob uma vazão de 60 mL/min de H_2 puro, a $300^\circ C$ durante 1 h. A mistura reacional foi obtida pela passagem de H_2 em um saturador contendo m-cresol, numa temperatura específica de forma a atingir uma razão molar $H_2/m\text{-cresol} = 60$. Os produtos reacionais 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 e seletividade foram calculadas de acordo com as equações 2 e 3.

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{x \text{ mols de produto formado}}{\text{mols de m-cresol}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade}(\%) = \frac{x \text{ mols de produto formado}}{\Sigma \text{ mols dos produtos}} \times 100 \quad (3)$$

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

As áreas específicas dos suportes e catalisadores calculadas pelo método BET, seus volumes de poros, bem como o teor de paládio dos catalisadores estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Área específica, volume médio de poros e teor de Pd das amostras.

Catalisadores	S ($m^2 g^{-1}$)	V poros ($cm^3 g^{-1}$)	Teor Pd (%)
0,5Pd/TiO ₂ (ANA)	124	0,26	0,53
1Pd/TiO ₂ (ANA)	126	0,26	1,0
2Pd/TiO ₂ (ANA)	123	0,25	1,9
2Pd/TiO ₂ (P25)	52	0,28	2,2
2Pd/SiO ₂	153	-	2,0

Pd/SiO₂ apresentou uma área específica correspondente a $153 m^2/g$, sendo maior que todos os catalisadores da série da titânia.

Devido aos baixos teores metálicos (0,5, 1 e 2%), a impregnação do paládio aos suportes não provocou mudança significativa na área específica e no volume de poros dos catalisadores. O teor de Pd ficou próximo dos valores nominais.

Os padrões de difração de raios X para todos os suportes e catalisadores analisados neste estudo, estão mostrados na Figura 1.

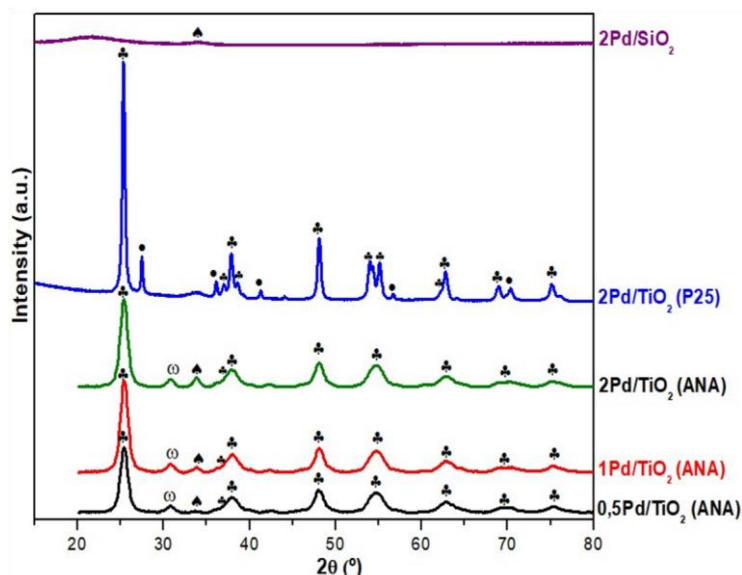


Figura 1. Difratomogramas dos suportes e catalisadores de Pd/TiO₂. (♠) PdO; (♣) TiO₂ – anatase; (●) TiO₂ – rutilo; (ω)TiO₂ – brookita.

O difratograma do catalisador 2Pd/TiO₂ (P25) mostrou as linhas de difração correspondentes às fases anatase e rutilo. Pode-se notar a elevada intensidade das linhas de difração da anatase se comparada ao rutilo, concluindo-se que há predominância da primeira. As fases cristalinas da TiO₂ P25 foram quantificadas através das áreas dos picos referentes a cada uma das fases (21). Verificou-se em torno de 90,5% da fase anatase e 9,5% correspondente à fase rutila.

Já em relação à série de TiO₂ anatase (três catalisadores com teores de 0,5, 1 e 2% de paládio), todos apresentaram apenas as linhas de difração da fase anatase, não apresentando as linhas da fase rutilo. Outra diferença é a presença de uma linha referente à TiO₂ do tipo brookita presente em 30,8°, que corresponde a uma média de 2,8% (valor obtido a partir da quantificação da área do pico) nos materiais (21). Também há o pico localizado em 33,9° correspondente à PdO para os catalisadores suportados em TiO₂ (ANA). É possível notar que a intensidade do pico aumenta de acordo com o aumento do teor de paládio (0,5 < 1 < 2%), não estando presente em 2Pd/TiO₂ (P25). A sílica apresentou uma estrutura amorfa com um pico largo em torno de 21,7°, além de picos referentes à PdO, sendo o mais predominante o localizado em 33,9°.

A espectroscopia na região do IV da molécula de piridina adsorvida tem sido bastante usada na determinação da natureza dos sítios ácidos presentes na superfície dos óxidos. A ligação covalente da molécula piridina aos sítios ácidos de Lewis produz bandas em 1440-1460 e 1600-1635 cm⁻¹. Já a formação do íon piridina nos sítios ácidos de Bronsted produz bandas em 1535-1550 e 1640 cm⁻¹ (22).

Nota-se a partir dos resultados mostrados na Tabela 2 que 2Pd/TiO₂ (P25) apresentou uma acidez total duas vezes maior do que os catalisadores suportados na TiO₂ (ANA), sendo essa acidez toda proveniente de sítios ácidos de Lewis. Não foi detectada a presença de bandas no espectro do catalisador Pd/SiO₂ o qual apresenta acidez negligenciável (15, 23, 24, 25).

Tabela 2. Densidade total e distribuição dos sítios ácidos dos catalisadores.

Sample	Total acidity (mmol .g ⁻¹)	Total acidity (mmol.m ⁻²)	Acid Sites Distribution	
			Bronsted (mmol . g ⁻¹)	Lewis (mmol . g ⁻¹)
2Pd/TiO ₂ (P25)	167	3,2	-	167
2Pd/TiO ₂ (ANA)	188	1,5	-	188
1Pd/TiO ₂ (ANA)	208	1,7	-	208
0,5Pd/TiO ₂ (ANA)	191	1,5	-	191

A dispersão metálica dos catalisadores reduzidos na mesma condição de reação foi determinada por quimissorção de hidrogênio (Tabela 3). O catalisador Pd/SiO₂ apresentou uma dispersão de 16% enquanto que 2Pd/TiO₂ (P25) apresentou 8% de dispersão. Quando Pd é suportado na titânia com fase anatase, a dispersão obtida para o catalisador contendo 2% de Pd foi de 10%. Esse aumento é mais expressivo variando o teor de paládio onde foram obtidos:

$$10 (2\% \text{ Pd}) < 12 (1\% \text{ Pd}) < 47 (0.5\% \text{ Pd}).$$

Testes catalíticos

A taxa, conversão e a distribuição dos produtos obtidos na reação de HDO do m-cresol a um mesmo nível de conversão (~ 10 %), são apresentadas na Tabela 3.

Pd/SiO₂ foi o único catalisador que apresentou metilcicloexanona como produto majoritário, com mais de 90% de seletividade, além de ser o único que apresentou formação de metilcicloexanol. Já nos catalisadores suportados nos dois tipos de titânia (anatase e mistura anatase + rutilo), tolueno foi o principal produto formado, sendo observada uma pequena formação de metilcicloexanona.

A maior seletividade para os produtos desoxigenados dos catalisadores suportados em titânia em relação à sílica está de acordo com o mecanismo proposto na literatura para a reação de HDO do m-cresol (14). De acordo com este mecanismo, inicialmente ocorre a tautomerização da molécula de m-cresol adsorvida com a formação do tautômero 5-metil-2,4-cicloexadien-1-ona que, dependendo do tipo do suporte, pode reagir por caminhos diferentes. O catalisador Pd/SiO₂ promove a hidrogenação do anel aromático do tautômero, com a formação da metilcicloexanona e metil-cicloexanol (Figura 2). No caso da titânia, a presença de sítios oxofílicos representados pelos cátions Ti⁴⁺/Ti³⁺ favorece a hidrogenação da carbonila, seguida da desidratação rápida do álcool, levando à formação do tolueno. Neste caso, a forte interação entre o oxigênio do intermediário tautômero e o sítio oxofílico reduz a energia de ativação necessária para a quebra da ligação C-O, favorecendo a desoxigenação. Entretanto, diversos trabalhos também propõem a quebra direta da ligação C-O que também seria promovida em suportes oxofílicos como a titânia (15, 20, 23).

Em nosso trabalho, os catalisadores suportados na titânia contendo uma mistura de fases anatase e rutilo apresentaram a mesma seletividade para tolueno comparado com a titânia apresentando apenas a fase anatase. Existem trabalhos na literatura que mostram diferenças em termos de atividade de desoxigenação das fases anatase e rutilo. Lu et al. (28) investigaram a reação de HDO do guaiacol em fase gasosa sobre catalisadores de Pd suportado em TiO₂ contendo diferentes fases

(anatase, rutila e mistura de ambas na P25). Os resultados revelaram uma maior capacidade de desoxigenação da fase anatase, o que foi atribuído a uma maior concentração de espécies de titânio parcialmente reduzidos, Ti^{3+} , em relação à fase rutilo.

Tabela 3. Conversão, taxa de reação e distribuição de produtos para catalisadores de titânia em condições de baixa conversão na reação de HDO do m-cresol.

Catalyst	D* (%)	Perimetro da interface (m/g _{Pd}) * 10 ¹⁰	Taxa de HDO (mmol/g _{Pd} .min)	TOF HDO** (mmol/m _{interface} .min)* 10 ⁻¹⁰	X (%)	Selectivity		
						TOL	m-C-ONE	m-C-OL
2Pd/TiO ₂ (P25)	8	7	20,4	2.85	9,5	87,5	12,5	-
2Pd/TiO ₂ (ANA)	10	9	14,4	1.67	8,7	85,2	14,8	-
1Pd/TiO ₂ (ANA)	12	11	19,3	1.83	7,2	86,2	13,8	-
0,5Pd/TiO ₂ (ANA)	46,7	43	37,4	87.8	11,1	85,8	14,2	-
2Pd/SiO ₂	16***	-	0,01	-	15,8	2,1	91,6	6,3

*Dispersao metalica determinada por quimissorçao de H₂; **Taxa de HDO normalizada pelo perimetro da interface metal-suporte; *** Dispersao metalica determinada por DRX

Segundo os autores isso se deve ao fato da maior facilidade da fase anatase de ser reduzida a baixas temperaturas a partir do spillover de H₂ pelo Pd (27). Neste trabalho, uma vez que o catalisador 2Pd/TiO₂ (P25) apresenta um nível baixo da fase rutilo (9,5 %), diferenças significativas na distribuição dos produtos não foram observadas.

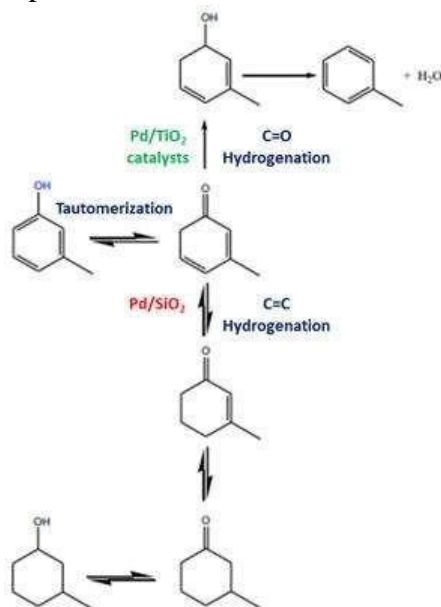


Figura 2. Mecanismo da reação de HDO do m-cresol.

O teor de Pd também não afetou a distribuição dos produtos. Este resultado está de acordo com trabalhos anteriores que mostraram que a seletividade para as reações de HDO do fenol e m-cresol não varia com a dispersão do Pd (15,20). Entretanto, a variação da dispersão metálica apresenta grande influência na atividade dos catalisadores, sendo observado um aumento da taxa de HDO em função da diminuição do tamanho de partícula de Pd. Uma vez que é proposto na literatura (24, 25) que a reação de HDO é promovida pela interface entre a partícula metálica e os sítios oxofílicos

do suporte, o perímetro da interface metálica foi calculado e a taxa da reação normalizada em função desse perímetro para os catalisadores de Pd suportados em anatase (Tabela 3). É possível observar que o perímetro da interface diminui em função do aumento do tamanho de partícula ao mesmo tempo em que uma correlação direta é observada entre a taxa de HDO e o perímetro da interface. Esses resultados confirmam que a atividade de desoxigenação ocorre na interface entre as partículas de Pd e os sítios oxofílicos representados pelos cátions Ti^{4+}/Ti^{3+} . Vale ressaltar que este comportamento não se aplicou à amostra P25, com mistura de fases anatase+rutilo (Figura 3), que apresentou uma taxa de HDO maior do que os catalisadores contendo 1 e 2% de paládio, mesmo eles tendo maiores dispersões e perímetros de interface. Esta taxa mais alta da P25 se dá pela sua maior atividade, com uma maior conversão do m-cresol com menos massa de catalisador, uma vez que os rendimentos para produtos desoxigenados entre os materiais foi praticamente o mesmo.

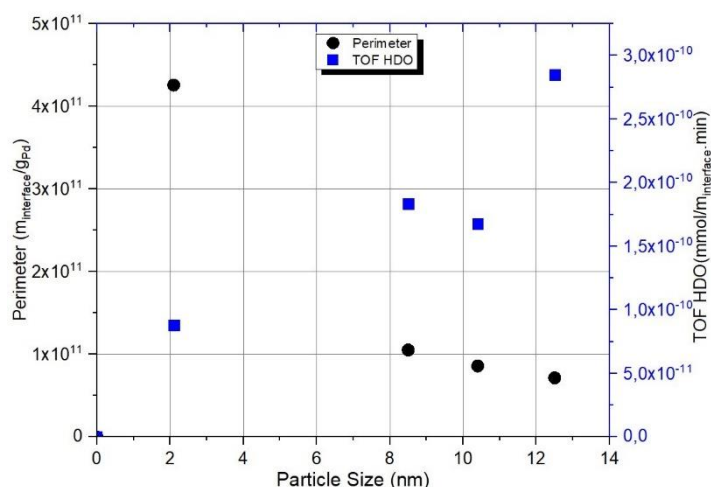


Figura 3. Taxa de HDO do m-cresol normalizada e perímetro da interface metálica em função do tamanho de partícula.

Conclusões

Os resultados confirmaram que a oxofilicidade do suporte desempenha um papel fundamental na seletividade para produtos desoxigenados na reação de HDO do m-cresol. O catalisador não-oxofílico Pd/SiO₂ favorece a formação de m-ciclohexanona, enquanto que os catalisadores suportados em titânia promovem a formação de tolueno devido a sua superior oxofilicidade. Não foram observadas diferenças entre a capacidade de desoxigenação entre titânia P25 e a fase anatase pura. Variando o teor de metal e conseqüentemente a dispersão metálica, não foram observadas variação na distribuição dos produtos. Entretanto, a variação no tamanho de partícula alterou o perímetro da interface metal-suporte o qual apresenta correlação direta com a atividade de desoxigenação. A diminuição do tamanho de partícula de Pd leva ao aumento da interface metal-suporte e como conseqüência o aumento na taxa da reação de HDO.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa, e à FAPERJ e ao CNPq pelo apoio financeiro. Os autores agradecem também aos técnicos do INT e da Université de Poitiers pelas análises realizadas.

Referências

1. B. Hahn-Hägerdal; M. Galbe; M. F. Gorwa-Grauslund; G. Lidén; G. Zacchi, *Trends in Biotechnology*, 2006, 24, 549-556.
2. S. Dama. S. Ghodke; R. Bobade; H. Gurav; S. Chilukuri, *Journal of Catalysis*, 2018, 360, 27-39.
3. Z. He; M. Hu; X. Wang, *Catalysis Today*, 2017, 302, 136-145.
4. A. R. K. Gollakota; N. Kishore; S. Gu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 81, 1378-1392.
5. M. Bahng; C. Mukarakate; D. J. Robichaud; M. R. Nimlos, *Analytica Chimica Acta*, 2009, 651, 117-138.
6. D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, *Energy Fuels* 2006, 20, 848
7. M. M. Ahmad; M. Nordin; F. R. Azizan; M. Tazli, *American Journal of Applied Sciences*, 2010, 7, 746755.
8. S.B. Jones; C. Valkenburg; C.W. Walton; D.C. Elliot; J.E. Holladay; D.J. Stevens; C. Kinchin; S. Czernik; Production of Gasoline and Diesel from Biomass via Fast Pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking: A Design Case, 2009.
9. W. Wang; Y. Yang; H. Luo; T. Hu; W. Liu, *Catalysis Communications*, 2011, 12, 436-440.
10. A. N. G. Lup; F. Abnisa; W. Daud; W. M. Wan; M. K. Aroua, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 56, 1-34.
11. T. V. Choudhary; C. B. Phillips, *Applied Catalysis A: General*, 2011, 397, 1-12.
12. D. E. Resasco, *The Journal of Physical Chemical Letters*, 2011, 2, 2294-2295.
13. P. T. M. Do; A. J. Foster; J. Chen; R. F. Lobo, *Green Chemistry*, 2012, 14, 1388-1397.
14. L. Nie; D. E. Resasco, *Journal of Catalysis*, 2014, 317, 22-29.
15. De Souza, P. M., Desenvolvimento de catalisadores para produção de combustíveis líquidos a partir do HDO de moléculas modelo, Tese (Doutorado em Química) – IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.
16. Q. Tan; G. Wang; L. Nie; A. Dinse; C. Buda; J. Shabaker; D. E. Resasco, *ACS Catalysis*, 2015, 5, 6271-6283.
17. Teles, C.A., Estudo do Efeito do Tipo de Metal na Reação de HDO do Fenol, Dissertação (Mestrado em Química), IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2015.
18. M. B. Griffin; G. A. Ferguson; D. A. Ruddy; M. J. Bidy; G. T. Beckham; J. A. Schaidle, *ACS Catalysis*, 2016, 6, 2715-2727.
19. D. Gao; C. Schweitzer; H. T. Hwang; A. Varma, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 2014, 53, 18658-18667.
20. P. M. De Souza; R. C. Rabelo-Neto; L. E. P. Borges; G. Jacobs; B. H. Davis; T. Sooknoi; D. E. Resasco; F. B.
21. Noronha, *ACS Catalysis*, 2015, 5, 1318-1329.
22. W. Khaodee; B. Jongsomjit; P. Prasertthama; S. Goto; S. Assabumrungrat, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 280, 35-42.
23. I. E. Wachs, *Catalysis Today*, 1996, 3-4.
24. P. M. De Souza; C. R. Rabelo-Neto; L. E. P. Borges; G. Jacobs; B. H. Davis; D. E. Resasco; F. B. Noronha, *ACS Catalysis*, 2017, 7, 2058-2073.

25. Teles, C.A., The Unveiling of The Active Sites for Hydrodeoxygenation of Bio-oil Representative Model Molecules, Tese (Doutorado em Química), IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2019.
26. C. A. Teles; P. M. De Souza; A. H. Braga; C. R. Rabelo Neto; A. Teran; B. H. Davis; D. E. Resasco; F. B. Noronha, Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 249, 292-305.
27. P. M. De Souza; L. Nie; L. E. P. Borges; F. B. Noronha; D. E. Resasco, Catalysis Letters, 2014, 144, 2005-2011.
28. T. N. Phan; Y-K. Park; I-G. Lee; C. H. Ko, Applied Catalysis A: General, 2017, 544, 84-93.
29. M. Lu; H. Du; B. Wei; J. Zhu; M. Li; Y. Shan; C. Song, Energy Fuels, 2017, 31, 1858-1865.