



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**



MATHEUS LISBOA DOS SANTOS

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A CONVERSÃO
TERMOCATALÍTICA DE ETANOL EM COMBUSTÍVEL SUSTENTÁVEL DE
AVIAÇÃO**

São Carlos

2025

MATHEUS LISBOA DOS SANTOS

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A CONVERSÃO
TERMOCATALÍTICA DE ETANOL EM COMBUSTÍVEL SUSTENTÁVEL DE
AVIAÇÃO**

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação: Tecnológica – Ênfase: Gestão da Qualidade.

Área de concentração: Catálise Heterogênea

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

Coorientadora: MS. Gabriela Santanna Zanelli

São Carlos

2025

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: 

Data: 24/06/2025

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto de Química de São Carlos e à Universidade de São Paulo pelos maravilhosos anos de aprendizado.

Agradeço à Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf pela oportunidade concedida de trabalhar neste importante projeto e à MS. Gabriela Santanna Zanelli pela orientação e valioso auxílio na execução de todas as atividades.

Agradeço também a todos os membros do Grupo de Reatores Químicos e Catálise Heterogênea, em especial à Dra. Alessandra Fonseca Lucrédio, pelo acolhimento no laboratório e por me ajudarem sempre que preciso.

Agradeço à CAQI pela realização de análises de qualidade que contribuíram significativamente para o desenvolvimento do trabalho.

Meus agradecimentos sinceros também se estendem aos meus colegas e amigos que me acompanharam nesta proveitosa jornada.

E também à minha família, pilar essencial na minha trajetória e na minha vida. Agradeço à minha mãe, Paola Lisboa e Cruz, por sempre ter me incentivado a estudar e acreditar no meu potencial, assim como minha irmã, Giovanna Lisboa dos Santos, exemplo de dedicação e inteligência.

E também não poderia deixar de agradecer à minha namorada, Ana Beatriz, com sua energia única e radiante que me ilumina todos os dias.

RESUMO

Neste trabalho foram investigados catalisadores heterogêneos à base de níquel suportado em alumina e cobre suportado em zircônia para a conversão termocatalítica de etanol em querosene parafínico sintético, conhecida por rota *alcohol-to-jet*, para aplicação como combustível sustentável de aviação. Os materiais foram sintetizados pelo método de coprecipitação, utilizando os nitratos dos metais como precursores e calcinados à temperatura de 400 °C. Foram caracterizados por diferentes técnicas, TGA, TPR, DRX, EDS, DRIFTS, análise elementar e fisissorção de nitrogênio para avaliar e comparar as características estruturais. Testes catalíticos foram realizados em reator em batelada nas temperaturas de 200 °C e 300 °C com razão molar EtOH:H₂ de 1:0,5. A temperatura mostrou-se um parâmetro influente na taxa de conversão de etanol e o catalisador de NiAl, embora tenha apresentado maior conversão, não gerou produtos de interesse, indicando concorrência com outras rotas reacionais. O catalisador CuZr exibiu seletividade para olefinas leves e formação de hidrocarbonetos na faixa de SAFs. A análise pós-reação evidenciou a presença de resíduos de coque em ambos os catalisadores, responsável por processos de desativação.

Palavras-chave: Catalisadores heterogêneos; etanol; combustíveis sustentáveis de aviação; níquel; cobre.

ABSTRACT

In this work, heterogeneous catalysts based on nickel supported on alumina and copper supported on zirconia were investigated for the thermocatalytic conversion of ethanol into synthetic paraffinic kerosene, known as *alcohol-to-jet* route, aiming at application as sustainable aviation fuel. The materials were synthesized by the coprecipitation method, using metal nitrates as precursors, and calcined at 400 °C. They were characterized by various techniques, including TGA, TPR, XRD, EDS, FTIR, elemental analysis and nitrogen physisorption, to evaluate and compare their structural characteristics. Catalytic tests were carried out in a batch reactor at 200 °C and 300 °C using an EtOH:H₂ molar ratio of 1:0,5. Temperature was revealed to be an influential parameter in ethanol conversion rate and, although the NiAl catalyst showed higher conversion, it did not generate products of interest, indicating competition with other reaction pathways. CuZr catalyst exhibited selectivity toward light olefins and formation of hydrocarbons within the SAF range. Post-reaction analysis revealed the presence of coke residues on both catalysts, contributing to deactivation processes.

Keywords: Heterogeneous catalysts; ethanol; sustainable aviation fuel; nickel; copper.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
1.1. Combustíveis Sustentáveis de Aviação	9
1.2. Rotas de Produção de SAFs	10
1.2.1. Fischer-Tropsch	11
1.2.2. Hidroprocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos	11
1.2.3. Hidroprocessamento de Açúcares Fermentados	12
1.2.4. Hidrólise Termocatalítica	12
1.2.5. Alcohol-to-Jet	12
1.3. Catalisadores utilizados na rota <i>alcohol-to-jet</i>	14
2. EXPERIMENTAL	15
2.1. Síntese dos catalisadores de NiAl e CuZr	15
2.2. Caracterização dos catalisadores	15
2.3. Testes catalíticos	16
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
3.1. Espectroscopia de Dispersão de Energia por Raios X	17
3.2. Análise Termogravimétrica	18
3.3. Temperatura Programada de Redução	20
3.4. Difratometria de raios X	22
3.5. Fisissorção de N ₂	24
3.6. Testes catalíticos	28
3.7. TGA pós-reação	30
3.8. DRIFTS	31
3.9. Análise Elementar	33
4. CONCLUSÕES.....	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

1. INTRODUÇÃO

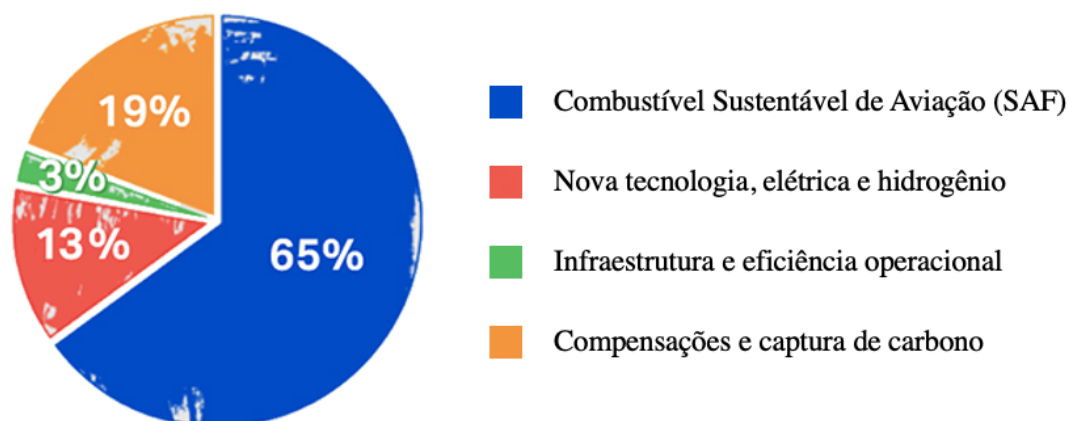
A aviação desempenha um papel estratégico fundamental no cenário econômico global ao possibilitar a rápida e eficiente mobilidade de bens e indivíduos, sendo essencial para o adequado funcionamento das cadeias produtivas, o desenvolvimento do turismo e a integração de mercados e sociedades (NG, FAROOQ e YANG, 2021). Esse impacto é evidenciado em números, considerando que o setor movimenta cerca de 3,5 trilhões de dólares na economia mundial, o que corresponde a aproximadamente 4,1% do Produto Interno Bruto (PIB) global, com projeções indicando que essa contribuição poderá alcançar 6,3 trilhões de dólares até 2038 (SURESH, RAJENDRAN, *et al.*, 2023).

Entretanto, as preocupações crescentes com as mudanças climáticas revelam a necessidade de modernização dessa indústria, atualmente responsável por 3% das emissões antropogênicas de gases de efeito estufa como consequência da queima de combustíveis fósseis para o funcionamento das aeronaves. Sem a adoção de medidas eficazes, estima-se que, até 2050, o setor passe a responder por 25% do total de emissões de carbono na atmosfera (RAMAN, GUNASEKAR, *et al.*, 2024).

Nesse sentido, observa-se a preocupação da comunidade internacional em estabelecer regulamentações mais rígidas para o controle das emissões de gases de efeito estufa (GEE), especialmente visando atender aos objetivos estabelecidos na agenda do Acordo de Paris, o qual estabelece uma meta de redução das emissões totais de GEE em 43% até o ano de 2030 (LAU, WANG, *et al.*, 2024). Assim, os combustíveis sustentáveis de aviação, do inglês, *sustainable aviation fuels* (SAF), surgem como uma solução estratégica para equilibrar o crescimento da indústria de aviação com a mitigação dos impactos ambientais.

Os SAFs destacam-se como uma das principais alternativas sustentáveis para a descarbonização do setor aéreo sobretudo por apresentarem características físico-químicas idênticas aos combustíveis fósseis convencionais, podendo ser incorporados aos sistemas atuais de aviação sem a necessidade de adaptações da infraestrutura existente. Devido a esse potencial, diversas organizações, com destaque para a Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA), vêm direcionando investimentos para fomentar a produção e utilização desses combustíveis (SHAHRIAR e KHANAL, 2022). A organização estabeleceu, em 2021, por meio de sua 77ª Assembleia Geral Anual, uma resolução com as principais estratégias para atingir a meta de emissões líquidas zero de CO₂, as quais incluem compensações de carbono, desenvolvimento de infraestrutura, novas tecnologias e os combustíveis sustentáveis de aviação, sendo considerados a principal estratégia, como mostrado no gráfico da Figura 1.

Figura 1 - Principais estratégias para emissões líquidas zero de dióxido de carbono segundo a IATA



Fonte 1: INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION, 2025.

Há diversas rotas certificadas pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) para a produção de SAFs que vêm sendo aprimoradas por meio de extensas pesquisas científicas de grupos empresariais e universidades, tais como processo Fischer-Tropsch (FT), hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA), isoparafinas sintetizadas (SIP) e *Alcohol-to-Jet* (ATJ), cada qual apresentando vantagens e desvantagens características que não permitem determinar uma rota produtiva universal e ideal, já que diversos fatores contributivos de natureza socioeconômica e tecnológica estão envolvidos (LAU, WANG, *et al.*, 2024).

No cenário brasileiro, são interessantes os processos baseados na tecnologia ATJ, visto que o país apresenta experiência com biocombustíveis, em especial o etanol obtido a partir da cana-de-açúcar, matéria-prima cujo cultivo é favorecido pelas condições climáticas e territoriais do Brasil, consolidando-se como um importante pilar socioeconômico. Apesar dos desafios relacionados à implementação de novos biocombustíveis principalmente quanto a redução de custos e escalabilidade para atender à demanda de mercado, é financeiramente vantajosa a utilização de matérias-primas que possam ser produzidas e distribuídas em larga escala. Desse modo, como o Brasil se destaca como um dos maiores produtores mundiais de etanol, torna-se um potencial protagonista na integração do etanol a novas cadeias produtivas, como a do bioquerosene de aviação (TEIXEIRA, DA SILVA, *et al.*, 2024).

Apesar de extensas pesquisas envolvendo a conversão de etanol a produtos de maiores cadeias carbônicas, ainda não foi possível superar todos os desafios relacionados ao seu desenvolvimento tecnológico, como produção seletiva de misturas de hidrocarbonetos com propriedades específicas, dificultada pela complexidade de equilibrar as vias reacionais principais e as secundárias, ambas fortemente influenciadas e dependentes das propriedades dos catalisadores e das condições reacionais (SHARMA, SAINI, *et al.*, 2023).

Os catalisadores heterogêneos são preferíveis em relação aos catalisadores homogêneos tanto do ponto de vista ambiental, quanto econômico para as reações de geração de biocombustíveis de aviação, pois apresentam maior estabilidade e são mais facilmente recuperáveis, permitindo sua reutilização (JOHN, EZECHUKWU, *et al.*, 2025).

Na rota ATJ de produção de biocombustíveis, catalisadores heterogêneos de níquel têm mostrado interessante atividade catalítica nas diversas etapas do processo, especialmente quando incorporado a suportes de estrutura mesoporosa, tal como sílica-alumina. Além disso, a seletividade e o desempenho na reação podem ser ajustados de acordo com a concentração de níquel e a acidez do suporte, tornando estes materiais promissores na produção de SAFs (GOH, CHONG, *et al.*, 2022). Ademais, sistemas Cu/ZrO₂ têm se mostrado eficientes para um número diverso de reações envolvendo álcoois, incluindo reforma a vapor, decomposição de metanol e acoplamento desidrogenativo, tornando-os promissores para a pesquisa e aproveitamento de bioálcoois (GAGLIARDI, BALESTRA, *et al.*, 2024).

Desse modo, considerando o contexto estratégico do etanol como matéria-prima nacional e a necessidade de desenvolvimento e aperfeiçoamento de rotas catalíticas eficientes para sua conversão em hidrocarbonetos de interesse para a aviação, este trabalho investigou a utilização de catalisadores à base de níquel suportado em alumina e cobre suportado em zircônia na produção de querosene parafínico sintético via um único estágio.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Combustíveis Sustentáveis de Aviação

Os combustíveis sustentáveis de aviação, conhecidos pela sigla SAF (do inglês, *Sustainable Aviation Fuel*), constituem uma categoria de combustíveis não convencionais desenvolvidos para o setor aeronáutico como alternativa aos combustíveis convencionais derivados de combustíveis fósseis. Outras expressões são empregadas como sinônimos, tais como “combustível alternativo sustentável”, “combustível renovável para aviação”, “bioquerosene” e “combustível sustentável alternativo para jatos”, sendo, contudo, o termo SAF considerado pela IATA como o mais apropriado, ao contemplar tanto combustíveis sustentáveis gerados a partir de matérias-primas biológicas quanto fontes alternativas não biológicas (IATA, 2023).

SAFs apresentam a vantagem de serem classificados como combustíveis “*drop-in*” (combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis), indicando sua capacidade de servir de substituto direto para os combustíveis fósseis de querosene, dispensando modificações nos motores, aeronaves e infraestrutura existente. Para alcançar essa classificação, o combustível alternativo precisa atender aos padrões técnicos da ASTM, que estabelece os requisitos necessários para a qualificação de novos combustíveis de aviação. A composição química dos SAFs é similar aos combustíveis convencionais, sendo misturados com estes para atingir o desempenho desejado em proporções de mistura que variam de acordo com a rota tecnológica empregada e com base em determinações de normas da ASTM (UNDAVALLI, OLATUNDE, *et al.*, 2023).

A composição química dos combustíveis sustentáveis de aviação é projetada para se assemelhar à do querosene convencional classificado como Jet A-1, que consiste no padrão de referência industrial dadas suas propriedades físico-químicas e desempenho consolidado. Trata-se de uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia carbônica C₈ a C₁₆, majoritariamente, de composição aproximada que inclui 26,8% de n-parafinas, 39,7% de isoparafinas, 20,1% de cicloparafinas e 13,4% de aromáticos; em que cada grupo contribui com características específicas que influenciam na qualidade do combustível (PETERS, ALVES e ONWUDILI, 2023).

1.2. Rotas de Produção de SAFs

Há uma variedade de rotas tecnológicas para a produção de querosene de aviação a partir de matérias-primas renováveis, como biomassa e resíduos orgânicos, cada qual variando as matérias-primas utilizadas, a complexidade do processo e os impactos econômicos e ambientais envolvidos. Atualmente, são sete as tecnologias de produção certificadas pela ASTM: Fischer-Tropsch (FT-SPK, onde SPK: querosene parafínico sintético), Fischer-Tropsch com adição de aromáticos (FT-SPK/A), Hidroprocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos (HEFA-SPK), Hidroprocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos com Hidrocarbonetos (HC-HEFA-SPK), Isoparafinas Sintetizadas por Hidroprocessamento de Açúcares Fermentados (HFS-SIP, onde SIP: isoparafina sintética), Hidrotermólise Catalítica (CH-SPK) e *Alcohol-to-Jet* (ATJ-SPK) (WATSON, MACHADO, *et al.*, 2024). A compreensão dessas rotas é fundamental para direcionar esforços em pesquisas e investimentos em tecnologias voltadas à otimização de rendimento, custo e desempenho dos combustíveis alternativos.

1.2.1. Fischer-Tropsch

A rota Fischer-Tropsch (FT) é uma tecnologia consolidada que converte gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, em óleo cru sintético (*syncrude*), composto por uma mistura de hidrocarbonetos variando desde gases leves como o metano até hidrocarbonetos de cadeia longa, sendo empregada comercialmente desde 1930. Assim, para que esses produtos atendam às especificações exigidas para uso aeronáutico são necessárias etapas adicionais de refino, como hidrocraqueamento para quebrar cadeias longas e hidrogenação para saturar compostos insaturados (BUBE, BULLERDIEK, *et al.*, 2024).

O processo FT apresenta variações operacionais, sendo a principal referente à temperatura de reação. A síntese FT em alta temperatura (HTFT) emprega temperaturas entre 320 e 350 °C e favorece cadeias mais curtas, enquanto que a síntese FT em baixa temperatura (LTFT) ocorre em temperaturas menores, entre 220 e 250 °C, favorecendo a produção de cadeias carbônicas mais longas. Além disso, outro fator determinante é a proporção de H₂ e CO na composição do gás de síntese, com o aumento relativo de hidrogênio contribuindo para a geração de hidrocarbonetos de cadeias menores (COLLIS, DUCH e SCHOMAECKER, 2022).

1.2.2. Hidroprocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos

A via HEFA é também outra tecnologia consolidada para a produção de SAFs. Esta rota se baseia na conversão de óleos e gorduras em hidrocarbonetos na presença de H₂, através de três estágios: hidrodessoxigenação (HDO), isomerização/craqueamento e separação dos produtos (ABURTO, MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ e CASTILLO-LANDERO, 2025). Por meio da etapa HDO ocorre a remoção do oxigênio das moléculas de ácidos graxos e ésteres, resultando majoritariamente em alcanos de cadeia carbônica com número par de carbonos. Cadeias com número ímpar de carbono são também produzidas por reações concomitantes de descarboxilação e descarbonilação. Em seguida, as parafinas lineares de cadeia longa são quebradas em cadeias menores pelo processo de craqueamento e isomerizadas, resultando em produtos com ramificações que melhoram propriedades físico-químicas e, portanto, o desempenho do combustível (MISRA, ALVAREZ-MAJMUTOV e CHEN, 2023).

Diversas matérias-primas podem ser utilizadas como fonte de ésteres e ácidos graxos, principalmente óleos vegetais, gordura animal, e, inclusive, microrganismos aquáticos e resíduos. Os óleos vegetais mais comumente utilizados e pesquisados incluem aqueles obtidos a partir de palma, coco, mamona, milho, soja, canola, jatrofa, linhaça, girassol e entre outros.

Quanto às gorduras animais, utilizam-se as provenientes de porco, bovinos e aves. Além disso, é possível aproveitar a biomassa de algas para a obtenção de ésteres e ácidos graxos. Apesar das diferentes matérias-primas, há predominância da formação de ácidos graxos de cadeia C_{16} e C_{18} (OKOLIE, AWOTOYE, *et al.*, 2023).

1.2.3. Hidroprocessamento de Açúcares Fermentados

O hidroprocessamento de açúcares fermentados envolve a conversão de moléculas de açúcar em querosene parafínico. As moléculas de açúcar apresentam, tipicamente, cadeias de apenas seis átomos de carbono, sendo, portanto, necessário adequá-las à faixa $C_8 - C_{16}$ dos hidrocarbonetos de aplicação em aeronaves. Dessa maneira, essa via envolve etapas de alongamento das cadeias por acoplamento C-C, além de etapas de remoção de outros grupos funcionais dos açúcares, como hidroxilas, carbonilas e carboxilas. Com vistas a simplificar as etapas do processo, destacam-se métodos que empregam leveduras geneticamente modificadas para metabolizar açúcares e produzir diretamente hidrocarbonetos de cadeia longa. Como exemplo, tem-se a produção de beta-farneseno, alceno linear que pode ser hidrogenado para farnesano, alceno altamente energético certificado para a utilização em misturas de até 10% em volume com querosene convencional de aviação (KHAN, BONIFACIO, *et al.*, 2021).

1.2.4. Hidrólise Termocatalítica

O processo de CH converte triglicerídeos em combustíveis renováveis de aviação em condições supercríticas de altas pressões e temperaturas, na presença de água. O produto bruto obtido ao final do processo corresponde a uma mistura complexa de hidrocarbonetos, incluindo parafinas, isoparafinas, cicloparafinas, compostos aromáticos, além de ácidos orgânicos. Tanto a via HEFA quanto a CH baseiam-se na conversão de lipídeos a SAFs, compartilhando matérias-primas em comum. No processo CH, as mais utilizadas são óleo de soja, óleo de carinata e resíduos de gordura (ESWARAN, SUBRAMANIAM, *et al.*, 2021).

1.2.5. Alcohol-to-Jet

A rota tecnológica de produção de biocombustíveis de aviação *alcohol-to-jet* baseia-se na conversão de álcoois, tipicamente metanol, etanol e isobutanol, em querosene parafínico sintético. Entre as matérias-primas utilizadas, estão, principalmente, cana-de-açúcar e milho,

dos quais por fermentação podem ser obtidos os álcoois, e até mesmo resíduos de biomassa lignocelulósica. Dentre essas fontes, a biomassa lignocelulósica é aquela que apresenta maiores custos associados à produção em razão da maior complexidade tecnológica, enquanto a geração de SPK a partir de cana-de-açúcar é a melhor opção com base na perspectiva financeira (YAO, STAPLES, *et al.*, 2017).

A escolha do álcool empregado no processo pode apresentar influência nas etapas, resultando em vantagens ou desvantagens específicas, em especial quanto aos hidrocarbonetos formados e sua distribuição. O isobutanol, álcool C₄, apresenta como vantagem o maior esqueleto carbônico, requerendo menos etapas de acoplamento C-C para a formação de hidrocarbonetos de cadeia longa, impactando nos custos gerais da rota. Contudo, álcoois de menores cadeias carbônicas, como o etanol, resultam na formação de produtos mais homogêneos (PETERS, ALVES e ONWUDILI, 2023).

Há três etapas no processo ATJ: desidratação, oligomerização e hidrogenação, ilustradas na Figura 2.

Figura 2 - Etapas do processo *alcohol-to-jet*



Fonte: Adaptado de GELEYNSE, S. The Alcohol-to-Jet Conversion Pathway for Drop-In Biofuels: Techno-Economic. 2018

Na etapa de desidratação, ocorre a formação dos alcenos correspondentes e água pela remoção dos grupos hidroxilas. Trata-se de uma etapa dependente da temperatura, em que os produtos são formados preferencialmente entre 180 °C e 300 °C (LEE, SZANYI e KWAK, 2017). Os alcenos são unidos uns aos outros pela formação de ligações simples carbono-carbono na etapa de oligomerização. Em geral, são obtidas cadeias com número par de carbonos, mas podem ocorrer fragmentações durante o processo, resultando em cadeias de número ímpar. As condições reacionais incluem temperaturas em cerca de 300 °C e pressões na faixa de 1 a 35 bar (ABED, MOHAMED, *et al.*, 2024). Por fim, as insaturações são eliminadas pela hidrogenação da mistura, gerando alcanos na faixa do querosene parafínico sintético. Adicionalmente, pode-se haver uma etapa adicional de fracionamento, tendo em vista converter

produtos fora da faixa de átomos de carbono pretendida para um tamanho de cadeia carbônica que atenda aos requisitos da ASTM para aplicação como combustíveis (VOß, BUBE e KALTSCHMITT, 2017).

1.3. Catalisadores utilizados na rota *alcohol-to-jet*

Nos processos *alcohol-to-jet*, em geral, são utilizados catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Dentre os homogêneos, destacam-se os catalisadores do tipo Ziegler-Natta, em especial na etapa de oligomerização para crescimento da cadeia carbônica. Os catalisadores heterogêneos apresentam como vantagem a maior seletividade, além da facilidade de recuperação e reuso, que os tornam interessantes para aplicações sustentáveis (SHAHBEIK, PENG, *et al.*, 2022).

Para a etapa de desidratação são utilizadas uma variedade de catalisadores heterogêneos, com especial destaque para aqueles baseados em zeólitas e alumina. Dentre as vantagens dos catalisadores de Al_2O_3 estão a capacidade de melhor controle da composição e da distribuição dos produtos formados com a variação de parâmetros como temperatura e acidez do catalisador (WU, LIU, *et al.*, 2019). Além dos catalisadores de alumina, materiais mesoporosos baseados em zircônia mostram bom desempenho na reação de desidratação do etanol para a formação de eteno devido à presença de sítios ativos ácidos (TABASSUM e ALI, 2021).

Catalisadores heterogêneos de metais de transição são estudados para a reação de oligomerização do etileno a olefinas, como níquel, ródio e paládio. Dentre esses metais, o níquel mostra-se favorável ao se considerar as relações custo-benefício entre produtividade, seletividade, estabilidade catalítica e o menor custo, o que o torna favorável para aplicações industriais. Suportes de níquel favoráveis para a reação incluem materiais mesoporosos com sítios ácidos, incluindo alumina, zeólitas, aluminossilicatos amorfos e *Metal Organic Frameworks* (MOFs) (KONINCKX, MENDES, *et al.*, 2021). A conversão das olefinas em hidrocarbonetos é feita por hidrogenação com catalisadores de níquel suportados em sílica-alumina (BOYMANS, GANJKHANLOU, *et al.*, 2023).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntese dos catalisadores de NiAl e CuZr

A síntese dos catalisadores de NiAl e CuZr foi realizada pelo método de coprecipitação a partir de precursores de nitrato, visando obter materiais de composição 10% em massa dos metais.

Para a síntese do catalisador de níquel-alumina foi preparada uma solução aquosa de 25 mL contendo 1,4870 g de nitrato de níquel hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 19,8676 g de nitrato de alumínio nonahidratado, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Esta solução foi adicionada gota a gota por 1 h a 100 mL de água destilada em um béquer sob agitação e temperatura ambiente, controlando o pH pela adição de NaOH 2 mol/L e mantendo-o constante e igual a 10.

A síntese do catalisador de cobre-zircônia foi realizada nas mesmas condições, utilizando-se uma solução precursora contendo 1,1421 g de nitrato de cobre trihidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, e 5,0668 g de oxinitrato de zircônia, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$.

Após o término da adição da solução dos metais, o sistema foi agitado por mais 15 min e então foi deixado em repouso por 30 minutos para a decantação dos precipitados formados, os quais foram lavados com água destilada e filtrados em funil de Büchner.

Os materiais foram secos em estufa a 70 °C por 24 h e depois macerados e peneirados em padrão MESH 65. Foram então calcinados a 400 °C por 3h, com rampa de temperatura igual a 10 °C/min.

2.2. Caracterização dos catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores de NiAl e CuZr foram utilizadas as técnicas de análise termogravimétrica (TGA), temperatura programada de redução (TPR), difratometria de raios X (DRX) e fisissorção de N_2 , tendo em vista elucidar a estrutura e avaliar as características físico-químicas dos materiais sintetizados. Os materiais pós-reação a 300 °C também foram caracterizados por técnicas de TGA, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier de reflexão difusa (DRIFTS) e análise elementar para identificação de resíduos formados durante a reação.

As análises de TGA foram conduzidas utilizando-se um aparelho Mettler Toledo TGA/DSC Star System, sob fluxo de ar, numa faixa de temperatura compreendendo a temperatura ambiente até 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com o objetivo de

verificar a decomposição térmica dos materiais ainda não calcinados com base na avaliação da perda de massa e, assim, determinar a temperatura de calcinação adequada para as amostras, sendo as mesmas condições utilizadas para caracterizar os catalisadores pós-reação.

As análises de TPR foram realizadas para os catalisadores calcinados utilizando-se um equipamento de fluxo Micrometrics ChemiSorb 2750 com detector por condutividade térmica (TCD) para a investigação da capacidade de redução dos metais Ni e Cu nas amostras. Antes da análise propriamente dita, as amostras foram tratadas com fluxo de Ar a 25 mL/min em 200 °C. As medições foram conduzidas para 100 mg dos catalisadores sob fluxo de 25 mL/min de uma mistura de H₂ e Ar num intervalo de temperatura variando desde a temperatura ambiente até 800 °C e rampa de 10 °C/min. A partir dos dados obtidos, foi calculado o consumo de hidrogênio para cada catalisador com base na deconvolução dos perfis e das áreas de cada região de redução.

A caracterização por DRX foi feita num equipamento Bruker D8 Advance, com radiação Cu-K e ângulo de varredura de 5 a 100° numa velocidade de 10°/min visando a obtenção de informações a respeito da estrutura cristalográfica dos catalisadores sintetizados.

A análise de fisissorção de N₂ foi realizada utilizando-se um equipamento Quanta Chrome Nova-1000, sendo anteriormente degasadas a 200 °C por 24 h para a eliminação de possíveis impurezas presentes nos poros. As isotermas utilizadas e o cálculo da área superficial foram realizados empregando-se o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET). A distribuição do diâmetro de poros foi calculada com base no modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

A análise de infravermelho dos catalisadores pós-reação foi feita no modo DRIFTS (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Spectroscopy*), utilizando-se um aparelho Shimadzu IRPrestige-21 na faixa de números de onda do infravermelho de 4000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹.

A análise elementar foi realizada com um analisador elementar ThermoScientific Flashmart para a identificação de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

2.3. Testes catalíticos

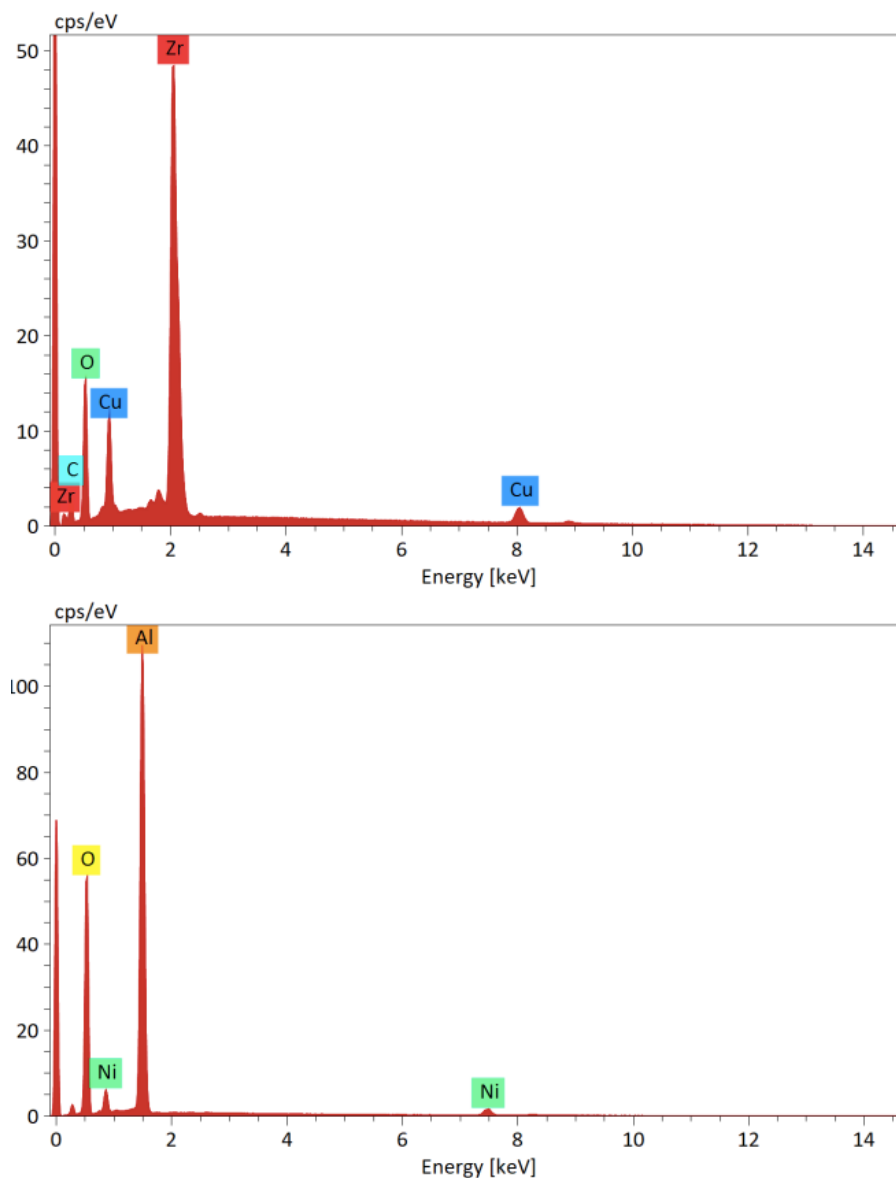
Os testes catalíticos foram realizados num reator em batelada do tipo Parr. As reações ocorreram nas temperaturas de 200 °C e 300 °C utilizando 200 mg dos catalisadores, tendo como reagentes o etanol e hidrogênio, na proporção molar C₂H₅OH:H₂ de 1:0,5. Para isso, injetou-se 2 mL de etanol líquido no reator, preenchendo com um volume de 420 mL de H₂. Desse modo, a pressão registrada na reação ocorreu de maneira endógena, sendo resultado do próprio sistema reacional.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Espectroscopia de Dispersão de Energia por Raios X

A técnica analítica de EDS baseia-se na detecção característica dos raios X emitidos por átomos excitados por um feixe de elétrons, permitindo a identificação semi-quantitativa de elementos presentes em uma amostra e sua proporção relativa (XU, ZHANG, *et al.*, 2016). A aplicação da técnica permitiu a obtenção de importantes informações a respeito da composição química da superfície dos catalisadores e, consequentemente do sucesso da síntese, além de estimar a proporção entre a fase ativa e o suporte. Os espectros são apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Gráfico de EDX para CuZr (acima) e NiAl (abaixo)



Os resultados confirmam apenas a presença dos elementos esperados nas amostras, não identificando-se nenhum tipo de contaminante. A presença de oxigênio elevado sugere a formação dos óxidos pretendidos, o que é compatível com a calcinação a 400 °C, promovendo a oxidação.

Além disso, a composição em porcentagem mássica determinada pela técnica está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Porcentagem mássica dos elementos constituintes dos catalisadores determinada por EDX

CuZr			
Elemento	% em massa (teórica)	% em massa (experimental)	Erro absoluto (%)
CuO	10,00	13,36	0,90
ZrO₂	90,00	86,64	4,11
NiAl			
Elemento	% em massa (teórica)	% em massa (experimental)	Erro absoluto (%)
NiO	10,00	12,81	0,71
Al₂O₃	90,00	87,19	3,99

Os resultados de porcentagem em massa na Tabela 1 se aproximam do valor esperado de 10% para a fase ativa, indicando que a síntese dos catalisadores foi bem-sucedida. As pequenas variações podem ser atribuídas à natureza semi-quantitativa da técnica, possíveis perdas ou redistribuições, no entanto não são significativas.

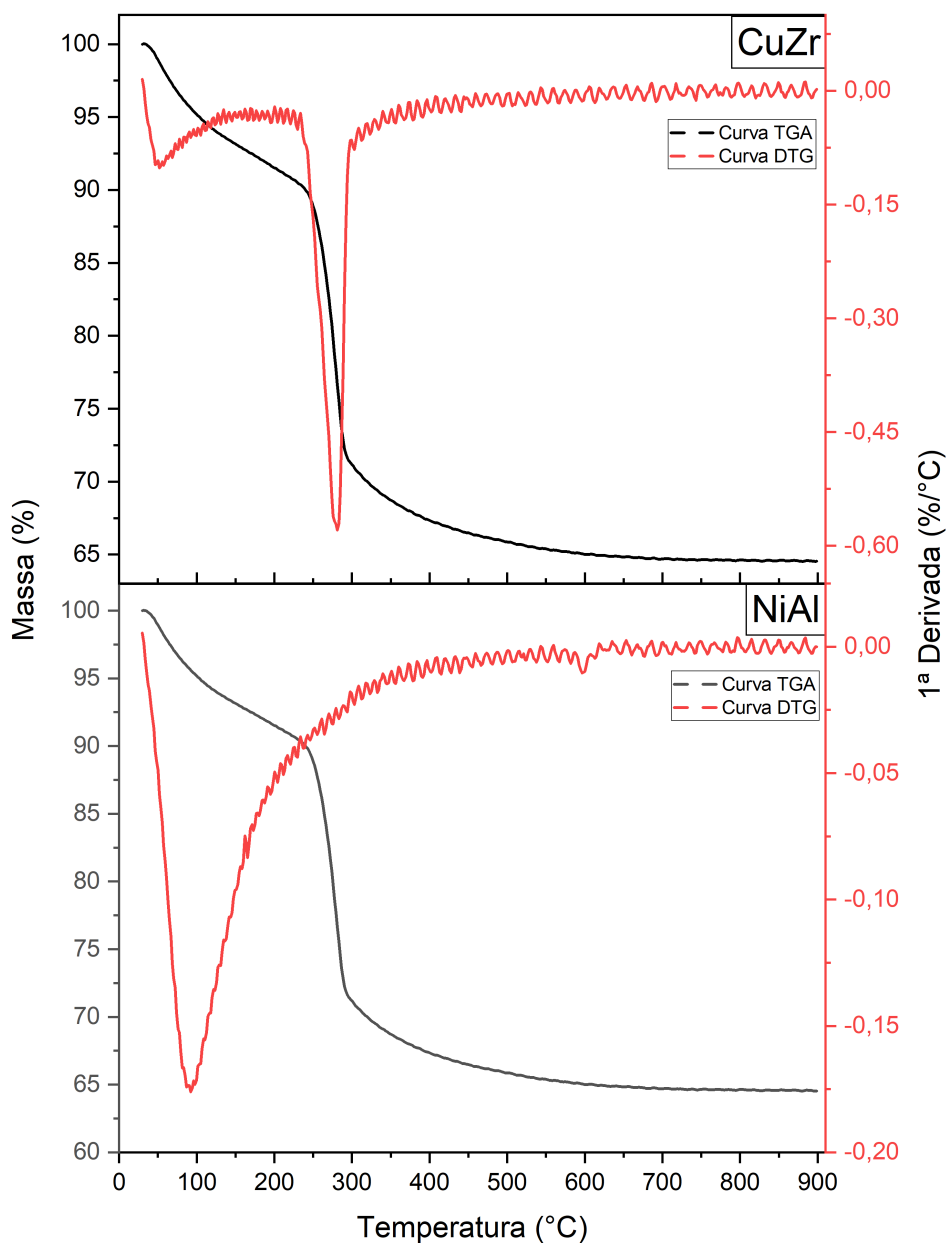
3.2. Análise Termogravimétrica

Os gráficos de TGA obtidos pela análise dos catalisadores recém-preparados estão exibidos na Figura 4 e apresentam as curvas de perda de massa em função da temperatura, representadas pelas linhas em preto, e as curvas de termogravimetria derivativa (DTG) geradas pela aplicação da primeira derivada, representadas pelas linhas em vermelho.

A aplicação da primeira derivada teve por objetivo a identificação precisa dos pontos de inflexão das curvas de TGA, auxiliando na observação e distinção dos fenômenos de perda de massa.

A interpretação dos perfis térmicos experimentais foi realizada por meio da comparação com dados previamente reportados na literatura para materiais semelhantes, tendo em vista a atribuição dos eventos de perda de massa.

Figura 4 - Curvas TGA e DTG para os catalisadores recém-preparados



A análise termogravimétrica do precipitado precursor do catalisador NiAl revela uma primeira perda de massa entre 25 e 100 °C resultante da liberação de água adsorvida na

superfície do material, bem como parte da água de hidratação fracamente ligada aos hidróxidos metálicos (SAADATKHAH, GARCIA, *et al.*, 2020).

Já a perda de massa que se inicia de forma acentuada em 250 °C pode ser atribuída à perda dos grupos hidroxila das espécies de hidróxidos de níquel formadas no precipitado, resultando na formação do óxido de níquel, NiO. A perda de massa experimental registrada foi de 17,5%, em contraste com a perda teórica de 19,4%. Tal diferença pode ser explicada pela oxidação de pequenas quantidades de Ni²⁺ para estados de oxidação superiores (WANG, XU, *et al.*, 2006).

Quanto à amostra de CuZr, tem-se um evento de perda de massa acentuada que ocorre de 50 a 300 °C, referentes à perda de água adsorvida e ligada bem como à desidroxilação das espécies de hidróxido de cobre, resultando na formação do óxido de cobre, CuO. A perda de massa registrada experimentalmente foi de 22,5 %, enquanto a teórica é de 18,5%. A diferença para maiores valores dos dados experimentais pode ser explicada em razão da remoção parcial de oxigênio da estrutura precursora (AZAMUDDIN, ABDULLAH e NOR, 2021).

Desse modo, com base nos resultados da análise termogravimétrica, determinou-se a temperatura de calcinação adequada para as amostras em 400 °C, visto que até essa temperatura os precipitados precursores já deram origem às respectivas misturas de óxidos, apresentando estabilidade térmica.

3.3.Temperatura Programada de Redução

Os resultados da análise de TPR para os catalisadores calcinados a 400 °C estão exibidos na Figura 5.

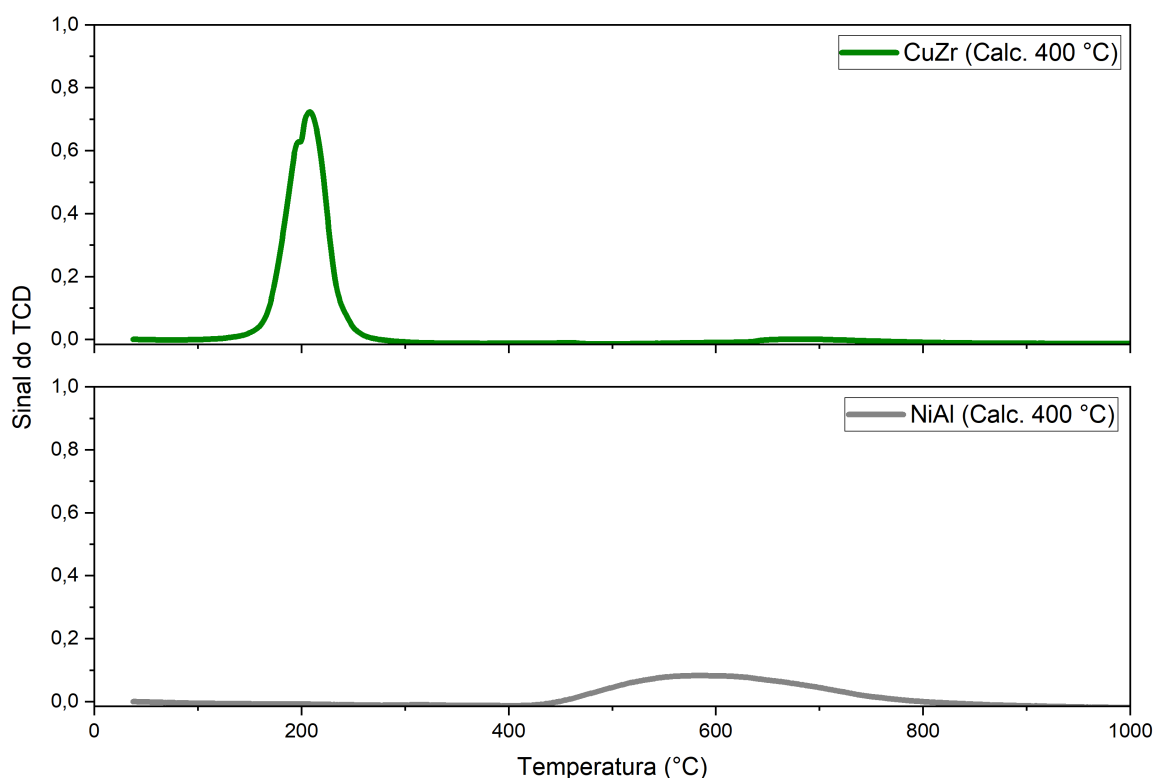
O gráfico superior, representado pela linha em verde, refere-se ao catalisador de CuZr, enquanto que a o inferior, representado pela linha em cinza, corresponde ao material de NiAl.

Por meio do emprego da técnica, investigou-se o perfil de redutibilidade dos catalisadores calcinados. Os picos obtidos no gráfico de TPR representam os eventos de redução dos elementos metálicos nas espécies de óxidos presentes na superfície do catalisador. A posição e intensidade dos picos está diretamente associada à facilidade de redução e à quantidade de espécies redutíveis da amostra.

Além disso, o perfil gerado reflete características específicas das espécies presentes, permitindo a identificação quantitativa de estados de oxidação e inferir informações diretamente associadas ao desempenho catalítico do material (MOULIJN, VAN LEEUWEN e VAN SANTEN, 1993).

Diferentes espécies de cobre podem ser encontradas na superfície de suportes de catalisadores heterogêneos, com base nas características e propriedades da superfície, bem como na quantidade de cobre depositada. Assim, podem ser encontradas desde espécies iônicas isoladas de Cu^{2+} com forte interação com o suporte ou dispersas formando aglomerados na superfície. Ainda há a possibilidade de se apresentarem na forma de partículas de CuO altamente dispersas ou então formando grandes agregados do óxido metálico (LABAKI, LAMONIER, *et al.*, 2005).

Figura 5 - Curvas de TPR para os catalisadores calcinados



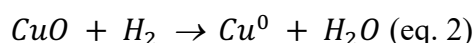
Para a amostra de CuZr calcinada em 400 °C, observa-se um pico de redução intenso e bem definido em 205 °C. Essa temperatura de redução é típica de espécies de CuO facilmente redutíveis com boa interação metal-suporte (JEONG, NA, *et al.*, 2015). Há também um pico discreto deslocado para maior valor de temperatura, 700 °C, indicativo da presença de pequena parcela de espécies de CuO na forma *bulk* (ZHOU, YU, *et al.*, 1999).

Quanto ao TPR de materiais de níquel-alumina, tem-se que podem ser encontradas faixas de temperaturas de redução características das espécies presentes e de sua interação com o suporte. Assim, as espécies redutíveis presentes podem variar desde NiO interagindo

fracamente com o suporte até espécies de NiOx com forte interação e até mesmo aluminato de níquel, NiAl₂O₄, ocorrendo em maiores temperaturas (CHO, AN, *et al.*, 2016).

O perfil de redução do catalisador de NiAl obtido experimentalmente apresenta um pico largo e de menor intensidade centrado em 585 °C. Esse resultado é compatível com a redução de espécies de óxido de níquel que apresentam forte interação com o suporte (CHO, AN, *et al.*, 2016).

Considerando-se o consumo de hidrogênio medido para as duas amostras, tem-se também a determinação da porcentagem de redução dos catalisadores. Esses valores encontram-se exibidos na Tabela 2. Com base nos perfis observados, tem-se que os processos de redução majoritários envolvem reações químicas de conversão dos óxidos dos metais para suas respectivas formas metálicas, como demonstrado pelas equações:



A análise quantitativa do consumo de hidrogênio reforça as diferenças observadas quanto às temperaturas de redução e perfil do TPR. A alta porcentagem de redução do CuZr, 92,12%, evidencia a elevada quantidade de espécies redutíveis acessíveis, em contraste com a menor taxa de redução do NiAl, 45,85%, devido à maior resistência à redução e menor quantidade de espécies redutíveis disponíveis.

Tabela 2 - Consumo de hidrogênio medido para as amostras

Amostra	Consumo de H ₂ Total (mmol)	% de Redução
CuZr	0,18	92,12
NiAl	0,09	45,85

3.4. Difratometria de raios X

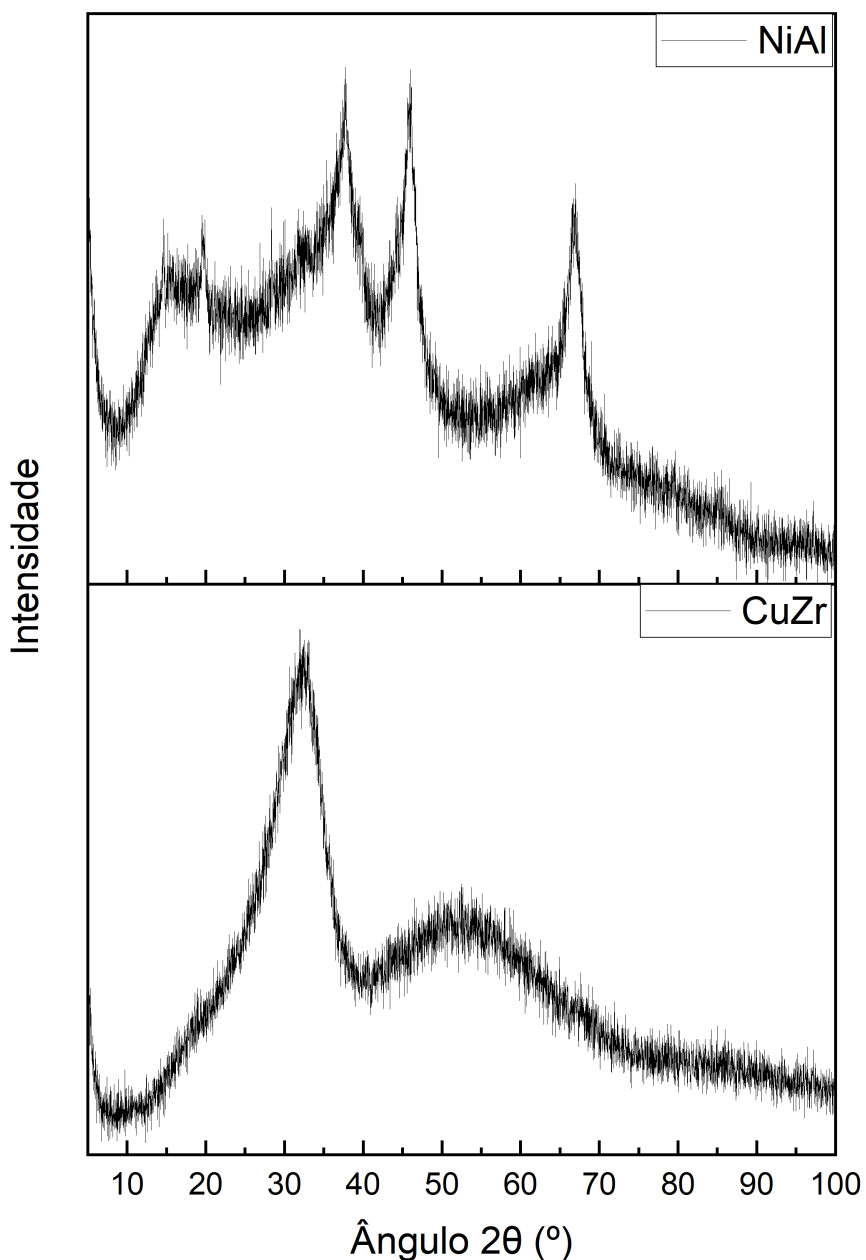
Os resultados dos perfis de difração de raios X para os catalisadores estão exibidos na Figura 6.

O uso da técnica teve como objetivo a observação das fases de óxidos metálicos formadas pelo processo de calcinação dos materiais recém-preparados e seu grau de

cristalinidade, auxiliando na compreensão das propriedades estruturais que podem influenciar no desempenho catalítico.

Para a atribuição dos picos a diferentes fases formadas foram utilizados *software* Profex e sua base de dados, além da comparação com padrões reportados na literatura.

Figura 6 - Difratomogramas dos catalisadores



O difratograma do catalisador de CuZr apresenta picos de difração alargados, sugerindo cristalinidade moderada por conta de contribuição de fases amorfas ou semicristalinas. O primeiro pico é centrado em $32,04^\circ$ e apresenta uma ampla faixa de alargamento, provavelmente

resultado da sobreposição de múltiplos picos, com contribuições das fases monoclinica e tetragonal de ZrO_2 , além de CuO .

A fase monoclinica de ZrO_2 é caracterizada por ângulos de difração 2θ em $24,2^\circ$, $28,2^\circ$ e $31,5^\circ$, enquanto a fase tetragonal apresenta reflexões típicas em $30,16^\circ$, $34,46^\circ$ e $35,30^\circ$. Além disso, o óxido de cobre apresenta um pico principal em $35,5^\circ$, possivelmente contribuindo para o alargamento do padrão observado na amostra (SIDDIQUI, PARRA, *et al.*, 2018).

O segundo pico, por sua vez, está centrado em $52,31^\circ$, e também apresenta um perfil difuso, provavelmente por conta da sobreposição de picos de ZrO_2 monoclinica e tetragonal, tipicamente encontradas em $55,65^\circ$ e $50,37^\circ$, respectivamente (CHARY, GUGGILLA, *et al.*, 2007).

A ausência de picos nítidos e isolados sugere que o material não apresenta uma estrutura ordenada, sendo formado por uma combinação de porções amorfas e de baixo grau de cristalinidade.

Quanto aos materiais de níquel suportados em alumina, tem-se que a dispersão da fase de óxido metálico é fortemente influenciada pela temperatura de calcinação. Em temperaturas mais elevadas, geralmente ocorre a aglomeração de partículas de NiO , reduzindo o grau de dispersão metálica (ZHANG, WEI, *et al.*, 2019).

No difratograma do catalisador de NiAl , distinguem-se três picos cristalográficos ocorrendo em valores de ângulos 2θ iguais a $37,72^\circ$, $45,98^\circ$ e $66,99^\circ$. Esses sinais são mais estreitos e bem definidos em comparação aos observados para o catalisador de cobre-zircônia, evidenciando uma maior cristalinidade do material. O pico em $37,72^\circ$ é indicativo da presença de fase de NiO , enquanto ambos os picos em $45,98^\circ$ e $66,99^\circ$ são característicos da fase de Al_2O_3 (CHO, AN, *et al.*, 2016). Desse modo, constata-se, junto aos resultados de TPR, que a temperatura de calcinação da amostra a 400°C foi suficiente para promover a formação das fases pretendidas, sem prejuízo do grau de dispersão do óxido.

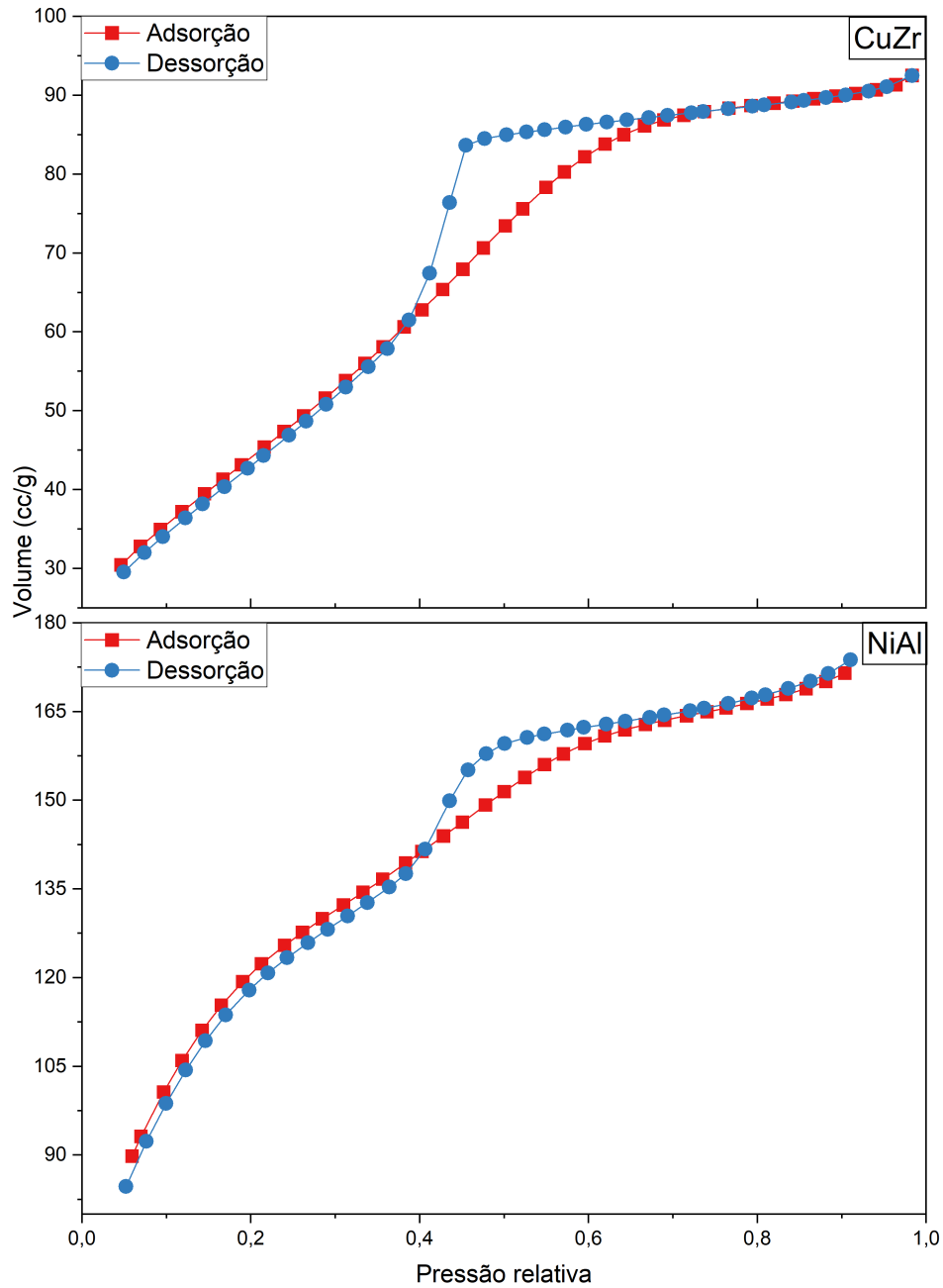
3.5. Fisissorção de N_2

Os resultados obtidos pela análise de fisissorção de N_2 são apresentados na Figura 7, mostrando o perfil das isotermas de adsorção e dessorção para cada material.

Com a técnica foi possível determinar a área superficial dos catalisadores, além de obter informações sobre sua porosidade, avaliando a distribuição e o tamanho médio dos poros. A partir da isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, foi possível aplicar o modelo BET

para o cálculo da área de superfície, enquanto a distribuição e o tamanho médio dos poros foram estimados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Figura 7 - Isotermas de adsorção e dessorção para os catalisadores



A avaliação dessas características texturais é de grande importância para aplicações catalíticas, já que influenciam diretamente em importantes propriedades e no desempenho geral do catalisador, tendo em vista que o aumento da área de superfície favorece uma maior disponibilidade de sítios ativos (BERNARD, STELMACHOWSKI, *et al.*, 2021). Além disso,

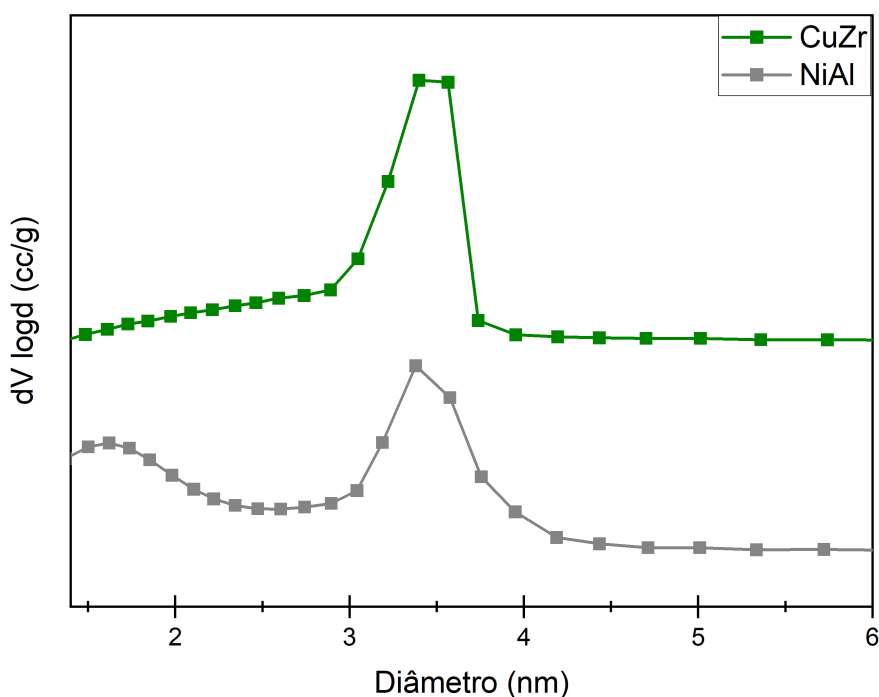
a distribuição de poros, seu tamanho e forma desempenham ampla influência sobre as propriedades catalíticas, destacando-se como parâmetros relevantes para a caracterização e comparação de diferentes materiais. Segundo a classificação da IUPAC, são classificados como microporos os poros com diâmetro inferior a 2 nm, mesoporos aqueles com diâmetro entre 2 e 50 nm, e macroporos aqueles materiais cujo diâmetro de poro é superior a 50 nm (MAYS, 2007).

Ambas as isotermas podem ser caracterizadas como tipo IV, apresentando uma porção inicial da curva associada à adsorção em mono e multicamadas, com saturação em alta faixa de valores p/p^0 , além da histerese característica. A formação das histereses é atribuída a condensação capilar em estruturas mesoporosas e podem apresentar diferentes formatos, as quais estão relacionadas a estruturas específicas de poros. (MORRIS, 2011).

No caso, ambas as estruturas apresentam histereses do tipo H2, característica de óxidos inorgânicos porosos, revelando aglomerados de poros não uniformes cilíndricos ou esferoidais, sendo estreitos em sua porção inicial, mas com alargamento no corpo (LEOFANTI, PADOVAN, *et al.*, 1998).

A Figura 8 exibe os gráficos de distribuição de poros pelo modelo BJH. De acordo com a análise das curvas, observa-se que ambos os catalisadores são mesoporosos, com o diâmetro de partícula semelhante para ambas as amostras.

Figura 8 - Distribuição de poros pelo modelo BJH para os catalisadores



A área de superfície foi calculada de acordo com o modelo BET, aplicado para sólidos mesoporosos, considerando um processo de adsorção em múltiplas camadas. Os valores de área superficial para ambos os catalisadores estão exibidos na Tabela 3, assim como o volume e diâmetro dos poros.

Tabela 3 - Área superficial BET, diâmetro e volume de poros dos catalisadores

Material	Diâmetro Poros (nm)	Volume Poros (cc/g)	Área Superficial BET (m ² /g)
CuZr	3,5	0,156	166
NiAl	3,4	0,256	435

Apesar de apresentarem diâmetro de mesoporos semelhantes, o catalisador de níquel-alumina apresenta volume de poros e área superficial específica BET significativamente maiores do que o de cobre-zircônia.

A temperatura de calcinação é um dos principais fatores que afetam a área superficial de catalisadores de cobre suportados em zircônia, ocorrendo a aglomeração e sinterização de partículas em temperaturas elevadas superiores a 500 °C, com significativa redução da área superficial, além de comprometer a dispersão de cobre e a interação metal-suporte (WU, SUN, *et al.*, 2003).

A área superficial específica, S_{BET} , obtida experimentalmente para o catalisador de CuZr foi de 166 m²/g, em concordância com valores encontrados na literatura para materiais similares. Esse valor indica que a síntese realizada e a temperatura de 400 °C escolhida para a calcinação favoreceram a formação de uma estrutura porosa sem prejuízo devido à sinterização das partículas.

A estrutura porosa de catalisadores de níquel-alumina é afetada pelo método de síntese, sendo o método de coprecipitação aquele que, em geral, resulta em maiores valores de área superficial (NIKOLOPOULOS, KOGKOS, *et al.*, 2023). Além disso, a relação da área superficial com a temperatura de calcinação da amostra obedece à mesma lógica que o material de cobre-zircônia, diminuindo em temperaturas mais elevadas.

O valor experimental obtido para a área superficial BET da amostra de NiAl foi de 435 m²/g. Esse valor é consideravelmente maior do que resultados reportados na literatura para materiais similares sintetizados por coprecipitação, os quais são encontrados na faixa de 200 m²/g, assemelhando-se mais a resultados para aerogéis, na faixa de 400 m²/g (KROMPIEC, MROWIEC-BIALON, *et al.*).

3.6. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos com o objetivo de avaliar a atividade catalítica dos materiais de CuZr e NiAl na conversão direta do etanol em hidrocarbonetos de maior massa molar visando a potencial aplicação na produção de combustíveis sustentáveis de aviação.

Antes das reações os catalisadores de CuZr e NiAl foram reduzidos, respectivamente, em 205 °C e 585 °C sob fluxo de H₂, sendo as temperaturas de redução determinadas pelo TPR.

As reações ocorreram em condições endógenas de pressão. Após a introdução do hidrogênio no sistema, a pressão foi determinada exclusivamente pelo aquecimento e produtos formados ao longo da reação, permitindo acompanhar o desenvolvimento natural da pressão durante o processo. Os valores de pressões finais e iniciais estão apresentados na Tabela 4.

Diferentemente das abordagens tradicionais empregando rotas em etapas, investigou-se a viabilidade da conversão direta do etanol em um único estágio, como forma de promover a simplificação e redução de custos operacionais do processo.

A atividade catalítica foi avaliada considerando-se como parâmetros a conversão do etanol e a seletividade para os produtos formados como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Conversão de etanol e seletividade de produtos para as reações sem e com catalisadores nas temperaturas de 200 °C e 300 °C

Amostra	Pressão	Pressão	Conversão							
	inicial (bar)	final (bar)	EtOH (%)	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	CH ₄	CO	C ₆ +
Branco 200 °C	29	30	3,46	75,26	2,00	-	-	3,33	1,11	18,30
Branco 300 °C	30	30	62,2	82,32	11,19	4,30	2,19	-	-	-
NiAl 200 °C	26	22	31,90	6,57	3,60	5,76	-	80,88	3,19	-
NiAl 300 °C	40	44	99,6	23,36	-	3,06	-	73,58	-	-
CuZr 200 °C	22	20	10,93	10,73	17,98	30,46	11,11	4,93	-	24,79
CuZr 300 °C	39	42	68,6	35,43	30,99	26,90	-	1,71	-	4,97

Os parâmetros de conversão de etanol e seletividade para os produtos são expressos pelas equações:

$$\text{Conversão de etanol} = \frac{n^{\circ} \text{ mols etanol que reage}}{n^{\circ} \text{ mols etanol inicial}} \quad (\text{eq. 3})$$

$$\text{Seletividade} = \frac{n^{\circ} \text{ mols de determinado produto}}{n^{\circ} \text{ mols totais dos produtos formados}} \quad (\text{eq. 4})$$

A partir dos dados da Tabela 4, é possível verificar a significativa influência da temperatura de reação e dos catalisadores na conversão do etanol e seletividade dos produtos.

Tratando-se de uma reação termocatalítica, as reações em branco tiveram a finalidade de identificar as transformações térmicas em condições reacionais sem a interferência catalítica dos materiais sintetizados. A comparação com o branco é essencial para distinguir o real efeito dos catalisadores, especialmente considerando as diferenças estruturais e composicionais dos materiais testados (GRIM, RAVIKUMAR, *et al.*, 2022).

Em relação à conversão do etanol, observa-se um aumento significativo no seu valor na temperatura de 300 °C em comparação ao branco 200 °C, com o mesmo padrão se estendendo às reações com catalisadores. Isso sugere que em temperaturas menores a energia térmica é insuficiente para promover de forma significativa a reação de desidratação do etanol, visto que é uma reação endotérmica (LIU, LIAO, *et al.*, 2024).

Quanto à seletividade, ambas as reações do branco geraram CO₂ como produto majoritário, mas com a reação de 300 °C favorecendo hidrocarbonetos leves C₂ e C₃. Apesar da indicação de cadeias carbônicas C₆₊ na reação a 200 °C, a baixa taxa de conversão (3,46%), torna estes valores pouco expressivos.

O catalisador de NiAl foi o que apresentou taxas de conversão mais elevadas quando comparadas com as demais nas mesmas condições de temperatura. Em ambas as reações com este catalisador, houve a formação de CH₄ como produto majoritário e o aumento da temperatura não favoreceu a formação de intermediários de interesse, mas promoveu maior formação de CO₂. A predominância de metano pode ser explicada pela atividade do níquel na hidrogenação de espécies intermediárias, como CO e CO₂, concorrendo com as reações de oligomerização e impedindo o crescimento das cadeias (MEDINA, AMELL, *et al.*, 2025).

Já o catalisador de CuZr mostrou seletividade para produtos de interesse em ambas as temperaturas, os quais se enquadram na faixa do querosene parafínico sintético com potencial

aplicação como combustível sustentável de aviação. Na temperatura de 200 °C, houve a formação de hidrocarbonetos líquidos C_{6+} como produtos majoritários, sugerindo o papel dos sítios de cobre na formação de ligações C-C (CORDON, ZHANG, *et al.*, 2022). Em 300 °C tem-se um equilíbrio entre as quantidades formadas de CO_2 e intermediários leves como eteno e propeno, sendo possível observar a presença em menor quantidade de produtos C_{6+} , cuja formação é limitada pela ocorrência de múltiplas rotas reacionais concorrentes favorecidas pelo aumento de temperatura. A maior formação de CO_2 sugere competição com rotas de fragmentação das cadeias e reforma do etanol (ŚLIWA e SAMSON, 2021),

3.7. TGA pós-reação

Realizou-se a análise termogravimétrica dos catalisadores após os testes reacionais na temperatura de 300 °C com o objetivo de identificar possíveis produtos ou resíduos, como coque, adsorvidos na superfície dos catalisadores pós-reação, que configuram fatores críticos na avaliação da desativação e reutilização dos catalisadores.

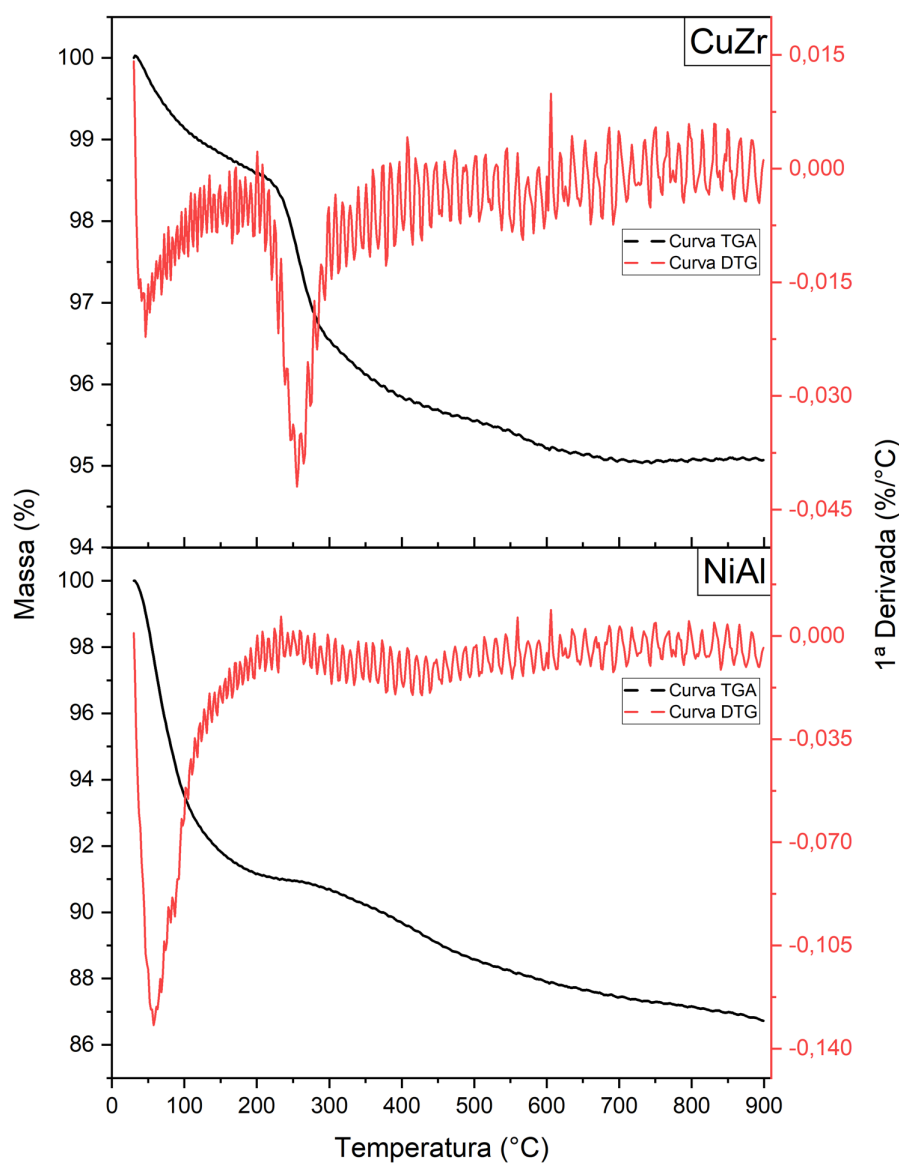
A Figura 9 exhibe o perfil de decomposição térmica apresentado pelos catalisadores após as reações.

No caso do catalisador de NiAl pós-reação, observa-se uma perda de massa inicial até 200 °C em decorrência da dessorção térmica de água, etanol como reagente e alguns produtos voláteis. A perda pronunciada é resultado da formação de água como subproduto da desidratação do etanol. A perda progressiva e gradual em temperaturas mais elevadas que se segue até 800 °C pode ser atribuída à presença de compostos carbonáceos, com a formação de coque durante o processo reacional. A faixa de menor temperatura entre 200 e 400 °C está associada à presença de carbono amorfo, α -C, enquanto que acima disso é indicativo da presença de carbono filamentoso, β -C, mais estruturado e termicamente estável. Este tipo é mais comum de sistemas catalíticos baseados em níquel e está associado à desativação catalítica pelo bloqueio de sítios ativos com a deposição de estruturas fibrosas (AL-SWAI, OSMAN e ABDULLAH, 2017).

Para o catalisador de CuZr, a primeira região de perda de massa até 200 °C também é devido à remoção de água e outras substâncias voláteis. Já a segunda região, de 200 °C a 400 °C está relacionada a dessorção de resíduos carbonáceos amorfos, como produtos adsorvidos, principalmente compostos alifáticos de alta massa molecular. Acima dessa região, a perda de massa pode ser atribuída a compostos carbonáceos filamentosos, no entanto não ocorreu de

forma significativa, sugerindo que não houve significativa deposição desse tipo de carbono (SIMÓN, ROSAS, *et al.*, 2013).

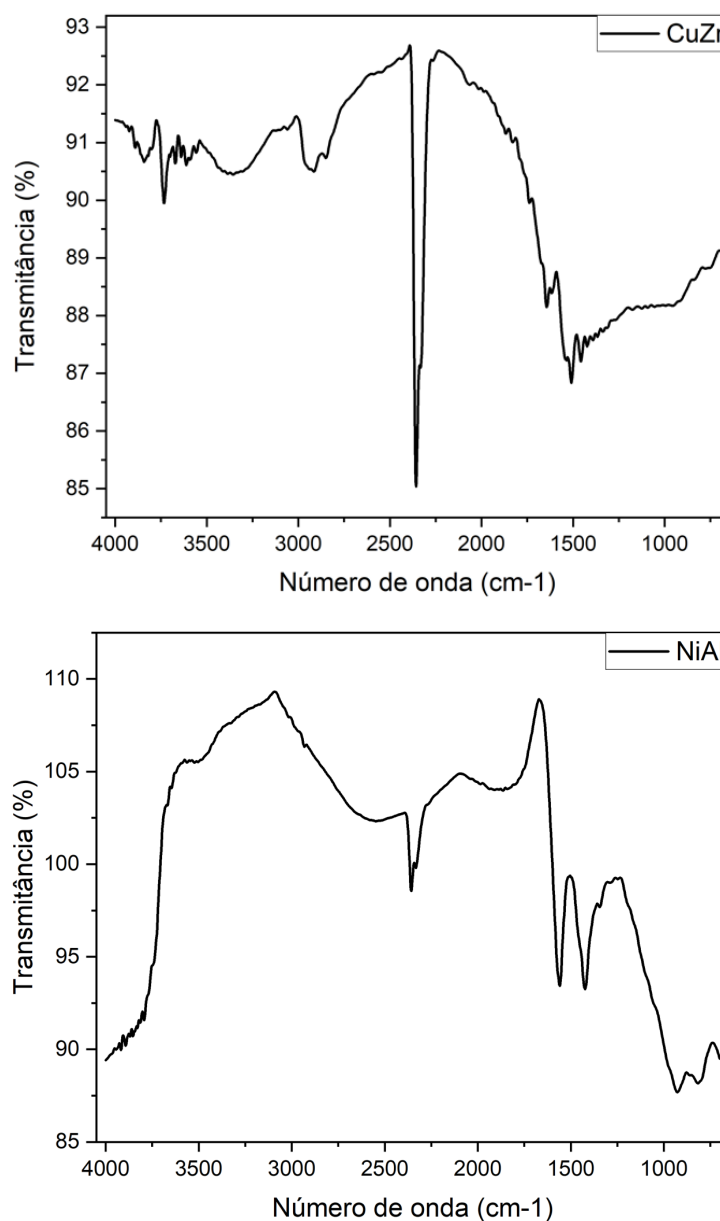
Figura 9 - Curvas TGA e DTG para os catalisadores pós-reação



3.8.DRIFTS

A técnica de DRIFTS foi utilizada complementarmente à análise dos matérias pós-reação para identificação de transformações ocorridas ao longo da reação e os resíduos formados. Os resultados estão exibidos na Figura 10.

Figura 10 - Espectro FTIR para os catalisadores pós-reação



Para o catalisador de CuZr, percebe-se a presença de grupos hidroxila pelo estiramento da ligação O-H em 3500 cm⁻¹ a 3200 cm⁻¹, indicando a presença de álcool residual não convertido no catalisador. As absorções em 3000 cm⁻¹ a 2900 cm⁻¹ correspondem às vibrações de estiramento da ligação C-H (LIU, CUI, *et al.*, 2020). Essas bandas estão associadas à formação de cadeias alquila de hidrocarbonetos saturados e deposição de coque na superfície do catalisador, o que está em concordância com o observado na análise termogravimétrica. Já o pico intenso em 2300 cm⁻¹ deve-se ao estiramento assimétrico característico das ligações de CO₂, indicando sua adsorção pelo catalisador, o que está em concordância com os testes catalíticos, em que foi produto majoritário.

Quanto ao catalisador de NiAl, também se observa a presença do estiramento da ligação O-H na mesma região do catalisador de CuZr, mais relacionada com a água adsorvida na superfície do catalisador, já que houve uma alta taxa de conversão de etanol pelo material de níquel. A presença de água adsorvida também é constatada pela banda de deformação angular da água em 1600 cm^{-1} (JOZANIKOHAN e ABARGHOOEI, 2020).

3.9. Análise Elementar

A análise elementar foi empregada juntamente com as outras técnicas de caracterização dos materiais pós-reação a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ para avaliar a formação de resíduos carbonáceos na superfície dos catalisadores metálicos. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados de análise elementar de carbono e hidrogênio para os catalisadores pós-reação

a	% ($m_{\text{carbono}}/m_{\text{amostra}}$)	% ($m_{\text{hidrogênio}}/m_{\text{amostra}}$)
CuZr	71,1	18,1
NiAl	37,8	49,3

Percebe-se que o catalisador de CuZr apresentou maior teor médio de carbono residual (71,1%) em sua superfície em comparação com NiAl (37,8%). Esse resultado pode estar correlacionado com o favorecimento da formação de cadeias carbônicas maiores pelo catalisador baseado em cobre, mas que tem como desvantagem o bloqueio dos poros, resultando numa menor conversão geral de etanol como observado nos testes catalíticos. Além disso, o teor de hidrogênio menor de 18,1 % para o material de cobre-zircônia sugere a presença de espécies orgânicas menos hidrogenadas, tal qual demonstrado pelos produtos reacionais, que incluem eteno e propeno. O maior grau de hidrogenação para NiAl deve-se à formação majoritária de um gás leve saturado, como o metano.

4. CONCLUSÕES

Os catalisadores de níquel suportado em alumina e cobre suportado em zircônia foram sintetizados com sucesso, como demonstrado pelas técnicas de caracterização empregadas. Foram observadas diferenças estruturais entre os dois tipos de catalisadores em razão da natureza e propriedade dos metais, além da interação com os suportes. Tais diferenças foram evidenciadas no comportamento reacional dos catalisadores com os testes catalíticos, os quais

demonstraram diferentes comportamentos quanto à taxa de conversão de reagentes e seletividade para os produtos formados.

Tratando-se de uma reação termocatalítica, em que apenas a temperatura já é capaz de favorecer a reação, observa-se o aumento da conversão de etanol com a maior temperatura, o que também impacta na seletividade considerando outras rotas competitivas. Desse modo, os catalisadores tem influência notável ao favorecer reações específicas.

Quanto ao catalisador de NiAl, este apresentou as maiores taxas de conversão de etanol, mas não favoreceu a formação de hidrocarbonetos de cadeia C_{6+} , desejáveis para a aplicação como combustíveis de aviação. Apesar da alta área superficial apresentada pelo material e a presença de sítios ácidos moderados, a reação foi direcionada para vias de quebra de cadeia, formando produtos leves como metano e dióxido de carbono. Essa limitada capacidade de promoção do acoplamento carbônico reflete-se nos resultados de TPR em que se percebe uma forte interação entre a fase metálica e o suporte mas com menor porcentagem de espécies metálicas dispersas acessíveis, comprometendo a disponibilidade de sítios catalíticos necessários para a formação de cadeias maiores.

Já o catalisador de CuZr, apesar da menor taxa de conversão de etanol mostrou seletividade para olefinas leves. Esse maior favorecimento é resultado da presença de sítios ácidos e básicos da zircônia combinada com a elevada dispersão das partículas de cobre na superfície do suporte e sua redutibilidade. Observou-se que o material foi capaz de promover as condições necessárias para a produção de compostos de interesse na faixa do querosene parafínico sintético.

Além disso, as análises dos materiais pós-reação indicaram a deposição de coque em ambos os catalisadores, impactando no desempenho reacional. No catalisador de NiAl, observou-se a presença de carbono filamentosos, enquanto que no de CuZr, tem-se a deposição de carbono amorfo. A maior deposição de carbono ocorreu no material de CuZr, como sugere a análise elementar, combinada com as técnicas de termogravimetria e DRIFTS.

Como perspectivas futuras, destaca-se a investigação da atividade catalítica dos materiais com suportes de sílica-alumina. Trata-se de um suporte de estrutura mesoporosa, alta área superficial específica e sítios ácidos. A utilização desse suporte pode contribuir para aumentar a dispersão metálica, melhorar a interação metal-suporte e modular a acidez dos sítios catalíticos, favorecendo a conversão e seletividade para querosene parafínico sintético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ŚLIWA, M.; AMSON, K. Steam reforming of ethanol over copper-zirconia based catalysts doped with Mn, Ni, Ga. **International Journal of Hydrogen Energy**, 46, n. 1, 2021. 555-564.
- ABED, O. et al. Ethylene Oligomerization: Unraveling the Roles of Ni Sites, Acid Sites, and Zeolite Pore Topology through Continuous and Pulsed Reactions. **ChemCatChem**, 16, n. 5, 2024. e202301220.
- ABURTO, J.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, E.; CASTILLO-LANDERO, A. Is Sustainable Aviation Fuel Production Through Hydroprocessing of Esters and Fatty Acids (HEFA) and Alcohol-to-Jet (ATJ) Technologies Feasible in Mexico? **Sustainability**, 17, 2025. 1584.
- AL-SWAI, B. M.; OSMAN, ; ABDULLAH,. Catalytic performance of Ni/MgO catalyst in methane dry reforming. **AIP Conference Proceedings**, 2017.
- AZAMUDDIN, M. F. A.; ABDULLAH, N.; NOR, N. M. Physicochemical Characteristics of Activated Carbon Impregnated with Different Type of Metal Oxide Nanoparticles towards Hydrogen Sulfide Removal. **IOP Conference Series Earth and Environmental Science**, 765., n. 1, 2021. 012030.
- BERNARD, P. et al. Demonstration of the Influence of Specific Surface Area on Reaction Rate in Heterogeneous Catalysis. **Journal of chemical education**, 98, n. 3, 2021. 935-940.
- BOYMANS, E. H. et al. Recent developments in the catalytic conversion of syngas to SAF, 2023.
- BUBE, S. et al. Kerosene production from power-based syngas – A technical comparison of the Fischer-Tropsch and methanol pathway. **Fuel**, 366, 2024. 131269.
- CHARY, K. V. R. et al. Characterization and Catalytic Functionalities of Copper Oxide Catalysts Supported on Zirconia. **The Journal of Physical Chemistry B**, 111, n. 3, 2007. 543-550.
- CHO, J. H. et al. Effect of an Alumina Phase on the Reductive Amination of 2-Propanol to Monoisopropylamine Over Ni/Al₂O₃. **Catalysis Letters**, 146, 2016. 811-819.
- COLLIS, J.; DUCH, K.; SCHOMAECKER, R. Techno-economic assessment of jet fuel production using the Fischer-Tropsch process from steel mill gas. **Frontiers in Energy Research**, 10, 2022. 1049229.
- CORDON, M. J. et al. Ethanol Conversion to C₄+ Olefins over Bimetallic Copper-AndLanthanum-Containing Beta Zeolite Catalysts. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 10, n. 18, 2022. 5702-5707.
- ESWARAN, S. et al. Techno-economic analysis of catalytic hydrothermolysis pathway for jet fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 151, 2021. 111516.

GAGLIARDI, A. et al. Ethanol to gasoline and sustainable aviation fuel precursors: an innovative cascade strategy over Zr-based multifunctional catalysts in the gas phase. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, 349, 2024. 123865.

GOH, B. H. H. et al. Recent advancements in catalytic conversion pathways for synthetic jet fuel produced from bioresources. **Energy Conversion and Management**, 251, 2022. 114974.

GRIM, R. G. et al. Electrifying the production of sustainable aviation fuel: the risks, economics, and environmental benefits of emerging pathways including CO₂⁺. **Energy & Environmental Science**, 15, n. 11, 2022. 4798-4812.

IATA. **IATA.org**, 2023. Disponível em: <<https://www.iata.org/contentassets/d13875e9ed784f75bac90f000760e998/saf-what-is-saf.pdf>>. Acesso em: 3 Maio 2023.

JEONG, D.-W. et al. A crucial role of CeO₂–ZrO₂ support for the low temperature water gas shift reaction over Cu–CeO₂–ZrO₂ catalysts. **Catalysis Science & Technology**, 5, n. 7, 2015. 3706-3713.

JOHN, S. U. et al. Catalytic Processes for Sustainable Aviation Fuel Production in Biorefineries, 2025.

JOZANIKOHAN, G.; ABARGHOOEI, N. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis for the clay mineralogy studies in a clastic reservoir. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, 12, n. 8, 2020. 2093-2106.

KHAN, M. A. H. et al. Investigation of Biofuel as a Potential Renewable Energy Source. **Atmosphere**, 12, 2021. 1289.

KONINCKX, E. et al. Ethylene oligomerization on nickel catalysts on a solid acid support: From New mechanistic insights to tunable bifunctionality. **Applied Catalysis A: General**, 624, 2021. 118296.

KROMPIEC, S. et al. Nickel–Alumina Composite Aerogel Catalysts with a High Nickel Load: A Novel Fast Sol–Gel Synthesis Procedure and Screening of Catalytic Properties. **Journal of non-crystalline solids**, 315, n. 3. 297-303.

LABAKI, M. et al. Thermal analysis and temperature-programmed reduction studies of copper–zirconium and copper–zirconium–yttrium compounds. **Thermochimica acta**, 427, n. 1-2, 2005. 193-200.

LAU, J. I. C. et al. Emerging technologies, policies and challenges toward implementing sustainable aviation fuel (SAF). **Biomass and Bioenergy**, 186, 2024. 107277.

LEE, J.; SZANYI, ; KWAK, J.. Ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: Effects of partial pressure and temperature. **Molecular Catalysis**, 434, 2017. 39-48.

LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis today**, 41, n. 1-3, 1998. 207-219.

LIU, Y. et al. In-Situ FT-IR Spectroscopy Investigation of CH₄ and CO₂ Reaction. **Catalysts**, 10, n. 1, 2020. 131.

LIU, Z. et al. Efficient production of jet-fuel precursors via one-pot dehydration-oligomerization of higher alcohols from upgrading of bioethanol. **Energy Conversion and Management**, 299, 2024. 117833.

MAYS, T. J. A new classification of pore sizes. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 160, 2007. 57-62.

MEDINA, O. E. et al. Comprehensive review of nickel-based catalysts advancements for CO₂ methanation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 207, 2025. 114926.

MISRA, P.; ALVAREZ-MAJMUTOV, A.; CHEN, J. Isomerization catalysts and technologies for biorefining: Opportunities for producing sustainable aviation fuels. **Fuel**, 351, 2023. 128994.

MORRIS, K. A. What is Hysteresis? **Applied Mechanics Reviews**, 64, 2011. 050801.

MOULIJN, J. A.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; VAN SANTEN, R. A. Chapter 11 - Temperature programmed reduction and sulphiding. In: **Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis**. [S.l.]: Elsevier, v. 79, 1993. p. 401-417.

NG, K. S.; FAROOQ, D.; YANG, A. Global biorenewable development strategies for sustainable aviation fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 150, 2021. 111502.

NIKOLOPOULOS, I. et al. Nickel—Alumina Catalysts for the Transformation of Vegetable Oils into Green Diesel: The Role of Preparation Method, Activation Temperature, and Reaction Conditions. **Nanomaterials**, 13, 2023. 616.

OKOLIE, J. A. et al. Multi-criteria decision analysis for the evaluation and screening of sustainable aviation fuel production pathways. **Iscience**, 26, 2023. 6.

PETERS, M. A.; ALVES, C. T.; ONWUDILI, J. A. A Review of Current and Emerging Production Technologies for Biomass-Derived Sustainable Aviation Fuels. **Energies**, 16, 2023. 6100.

RAMAN, R. et al. Aligning sustainable aviation fuel research with sustainable development goals: Trends and thematic analysis. **Energy Reports**, 12, 2024. 2642-2652.

SAADATKHAH, N. et al. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 98, 2020. 34-43.

SHAHBEIK, H. et al. Synthesis of liquid biofuels from biomass by hydrothermal gasification: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 167, 2022. 112833.

SHAHRIAR, M. F.; KHANAL, A. The current techno-economic, environmental, policy status and perspectives of sustainable aviation fuel (SAF). **Fuel**, 325, 2022. 124905.

SHARMA, A. et al. Production of higher hydrocarbon-pool from bio-ethanol for fuel applications. **Renewable Energy**, 219, 2023. 119498.

SIDDIQUI, H. et al. Studies of structural, optical, and electrical properties associated with defects in sodium-doped copper oxide (CuO/Na) nanostructures. **Journal of materials science**, 53, n. 12, 2018. 8826-8843.

SIMÓN, E. et al. Coke formation in copper catalyst during cyclohexanol dehydrogenation: Kinetic deactivation model and catalyst characterization. **Chemical engineering journal**, 214, 2013. 119-128.

SURESH, R. et al. An overview on light assisted techniques for waste-derived hydrogen fuel towards aviation industry. **Fuel**, 334, 2023. 126645.

TABASSUM, N.; ALI, S. S. A Review on Synthesis and Transformation of Ethanol into Olefins Using Various Catalysts. **Catalysis Surveys from Asia**, 2021. 1-20.

TEIXEIRA, A. T. et al. Process simulation and economic evaluation of the Alcohol-to-Jet production of sustainable aviation fuel in the Brazilian context. **Energy Conversion and Management**, 319, 2024. 118947.

UNDAVALLI, V. et al. Recent advancements in sustainable aviation fuels. **Progress in Aerospace Sciences**, 136, 2023. 100876.

VOß, S.; BUBE, S.; KALTSCHMITT, M. Aviation fuel production pathways from lignocellulosic biomass via alcohol intermediates – A technical analysis. **Fuel Communications**, 17, 2017. 100093.

WANG, D. et al. Purpose-Led Publishing, find out more. NiO nanorings and their unexpected catalytic property for CO oxidation. **Nanotechnology**, 17, n. 4, 2006. 979.

WATSON, M. J. et al. Sustainable aviation fuel technologies, costs, emissions, policies, and markets: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, 449, 2024. 141472.

WU, C. et al. Inverse ZrO₂/Cu as a highly efficient methanol synthesis catalyst from CO₂ hydrogenation. **Nature communications**, 11, n. 1, 2020. 5767.

WU, G. et al. The Nature of Cu/ZrO₂ catalyst: experimental and theoretical studies. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, 626, n. 1-3, 2003. 287-293.

WU, J. et al. Efficient Catalytic Dehydration of High-Concentration 1-Butanol with Zn-Mn-Co Modified γ -Al₂O₃ in Jet Fuel Production. **Catalysts**, 9, 2019. 93.

XU, G. et al. Thermodynamic database of multi-component Mg alloys and its application to solidification and heat treatment. **Journal of Magnesium and Alloys**, 4, n. 4, 2016. 249-264.

YAO, G. et al. Stochastic techno-economic analysis of alcohol-to-jet fuel production. **Biotechnology for Biofuels**, 10, 2017. 1-13.

ZHANG, Z. et al. Understanding correlation of the interaction between nickel and alumina with the catalytic behaviors in steam reforming and methanation. **Fuel**, 250, 2019. 176-193.

ZHOU, R.-X. et al. Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO₂ catalysts. **Applied Surface Science**, 148, n. 3-4, 1999. 263-270.