

# UPGRADE DE BIOCOMBUSTÍVEIS USANDO HIDRODESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DE BENZALDEÍDO

Revista da Universidade Vale do Rio Verde  
ISSN: 1517-0276 / EISSN: 2236-5362  
Vol. 16 | n. 1 | Ano 2018

**Rafael Oliveira Paes de Lima**

Universidade Federal de São João Del Rei  
rafael.oliveira.paes.lima@gmail.com

**Maikel Laurence Maloncy**

The Hague University of Applied Sciences  
m.l.maloncy@hhs.nl

**Marcelo da Silva Batista**

Universidade Federal de São João Del Rei  
marcelobatista@ufsj.edu.br

## RESUMO

A reação de hidrodeseoxigenação (HDO) pode ser utilizada para remover o oxigênio de compostos presentes no bio-óleo, melhorando a qualidade do biocombustível. Neste trabalho foram preparados tungstatos de cobre e cobalto para serem avaliados como catalisadores na reação de HDO de benzaldeído. Benzaldeído foi utilizado como modelo de bio-óleo em HDO. Tungstatos de cobre e cobalto foram preparados por co-precipitação e caracterizados por DRX e TPR-H<sub>2</sub>. Os resultados mostraram a formação de tungstatos (CuWO<sub>4</sub>, CoWO<sub>4</sub>, Cu<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>WO<sub>4</sub>) e óxido de cobre, que foram reduzidos em temperaturas diferentes. CoWO<sub>4</sub> apresentou a maior atividade catalítica e a maior seletividade a tolueno e álcool benzílico. CuWO<sub>4</sub> e Cu<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>WO<sub>4</sub> apresentaram menores seletividades a álcool benzílico, e consequentemente, maior seletividade a HDO. De acordo com os produtos formados na reação são propostas três rotas para HDO de benzaldeído. Esses resultados mostram que os tungstatos de cobre e cobalto podem contribuir para upgrade de biocombustíveis via deseoxigenação do bio-óleo.

**Palavras-chave:** Biocombustível. Catalisador. Tungstatos. Hidrodeseoxigenação.

## UPGRADE OF BIOFUELS USING BENZALDEID CATALYTIC HYDRODESEROXYGENATION

## ABSTRACT

The reaction of hydrodeoxygenation (HDO) can be used to remove oxygen of substances in bio-oil and improve the quality of this biofuel. In this work were prepared copper and cobalt tungstates to be evaluated as catalysts for HDO of benzaldehyde. Benzaldehyde was used as model of bio-oil in HDO. Copper and cobalt tungstates were prepared by co-precipitation and characterized by XRD and H<sub>2</sub>-TPR. The results showed the formation of tungstates (CuWO<sub>4</sub>, CoWO<sub>4</sub>, Cu<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>WO<sub>4</sub>) and copper oxide, which were reduced at different temperatures. CoWO<sub>4</sub> showed the highest catalytic activity and the high selective to toluene and benzyl alcohol. CuWO<sub>4</sub> and Cu<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>WO<sub>4</sub> showed lower selectivity to benzyl alcohol, and consequently, the highest selective to HDO. According to the products formed in the reaction are proposed three routes for HDO benzaldehyde. These results show that the copper and cobalt tungstates can contribute to upgrade of biofuels by deoxygenation of bio-oil.

**Keywords:** Biofuel. Catalyst. Tungstates. Hydrodeoxygenation.

Recebido em: 30/09/2016 - Aprovado em: 15/01/2018 - Disponibilizado em: 15/07/2018

## INTRODUÇÃO

A dependência do petróleo importado e do gás natural é um risco a economia de vários países e reforça a necessidade de pesquisas sobre a produção de combustíveis alternativos e renováveis. Estratégias para a produção e utilização de novas fontes de energia são requeridas com a rapidez com que aumenta a demanda de energia, associada ao aumento da poluição ambiental e ao crescimento da economia global (BUTLER *et al*, 2011). Como alternativa, os biocombustíveis de primeira geração (bio-etanol e biodiesel) foram implantados, mas a eficiência de energia por unidade de terra é relativamente baixa. Por esta razão, novas pesquisas se concentram no desenvolvimento da segunda geração de biocombustíveis, que pode ser produzido a partir de outras fontes de biomassa, como resíduos agrícolas, madeira, etc. (JAYASINGHE; HAWBOLDT, 2012).

A tecnologia de pirólise rápida da biomassa é um método econômico e vantajoso de obter combustível líquido a pressão atmosférica, podendo transformar resíduos de biomassa em bio-óleo em grande escala. O bio-óleo apresenta alta densidade energética de energia limpa com baixíssimo conteúdo de compostos de enxofre e nitrogênio (ROCHA *et al*, 2005). No entanto, o bio-óleo possui grande quantidade de compostos oxigenados (10-40%) e de água (10-30%), acidez (pH=2-4), instabilidade e incompatibilidade com os padrões de combustíveis oriundos do petróleo, como a gasolina e o diesel. A baixa qualidade do bio-óleo é causada principalmente pela grande quantidade de compostos oxigenados, sendo

necessário o desenvolvimento de tecnologias de upgrade. O processo catalítico de hidroxigenação (HDO) é o mais eficiente para remoção de compostos oxigenados do bio-óleo, mas a grande diversidade desses compostos dificulta o estudo de catalisadores para este processo (MORTENSEN *et al*, 2011).

Os compostos modelos mais utilizados para avaliação de catalisadores no processo de HDO são: benzaldeído, anisole, cresol e fenol (HE; WANG, 2012; BUI *et al*, 2011; TAVARES *et al*, 2014). Benzaldeído se destaca principalmente devido à sua estrutura simples, sendo comumente usado como modelo no estudo de catalisadores para HDO (PROCHÁZKOVÁ *et al*, 2007). Os catalisadores suportados contendo metais nobres (Ru, Rh, Pd, Pt) são ativos e mais estudado para HDO, mas o alto custo desses metais faz desses catalisadores pouco atraentes. Como alternativa, os tungstatos de cobre ( $\text{CuWO}_4$ ) e cobalto ( $\text{CoWO}_4$ ), que têm custo muito menor poderia ser avaliado na reação de HDO de benzaldeído. Recentemente, tungstatos têm sido utilizados como catalisador para a fotodegradação, produção de hidrogênio e oxidação seletiva de álcoois (PÉREZ *et al*, 2012; CASTILLO *et al*, 2013; KARIMI *et al*, 2014). A preparação de tungstatos usando o método de coprecipitação é considerado como uma via versátil e eficaz devido ao baixo custo, simplicidade, eficiência e grande potencial para a produção em grande escala (NAIK; SALKER, 2009).

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo contribuir para o upgrade de bio-óleo, a partir do estudo da hidroxigenação (HDO) de benzaldeído (utilizado como compostos modelo do bio-óleo)

sobre catalisadores  $\text{CuWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$  e  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ , em reator batelada.

## MÉTODOS

### Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores  $\text{CuWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$  e  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$  foram preparados pelo método de co-precipitação. Na preparação das amostras foram adicionados 50 mL de solução aquosa de cloreto de cobre e/ou nitrato de cobalto II, de concentração 0,2 mol/L, sobre a solução de tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) e o pH previamente ajustado (pH=9,0) com solução de 1 mol/L de NaOH. A mistura estequiométrica ( $M^{+2}/\text{WO}_4^{-2}=1$ ) foi homogeneizada com agitação magnética e o pH controlado. Após uma hora, o tungstato de cobre e/ou cobalto precipitado foi separado por filtração e lavado com água destilada para remoção de sais de sódio. O sólido foi secado em estufa a 110 °C e calcinado a 750 °C em mufla, durante 5 h, com aquecimento de 10 °C/min.

### Caracterização dos Catalisadores

As amostras  $\text{CuWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$  e  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$  foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ ). A formação de tungstatos de cobre e cobalto foi verificada por DRX, comparando as posições dos picos com difratogramas publicados na literatura. As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Shimadzu 6000 com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com 30 KV, 15 mA e radiação  $\text{CuK}\alpha$ . A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2°(2 $\theta$ )/min, com variação do ângulo na faixa de

10° a 80°(2 $\theta$ ). As análises de TPR- $\text{H}_2$  foram realizadas em um equipamento SAMP3 (Termolab equipamentos Ltda, Brasil) com fluxo de 30 mL/min de uma mistura de 2%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### Avaliação Catalítica

A atividade dos catalisadores  $\text{CuWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$  e  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$  foi avaliada na reação de HDO de benzaldeído a 220 °C e 12 atm. O reator batelada de aço inox de 280 mL foi submetido a uma purga com  $\text{H}_2$ . Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos a 900 °C, utilizando um fluxo de 30 mL/min de uma mistura de 2%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em cada reação, a massa de catalisador e o benzaldeído foram adicionados ao reator juntamente com o n-dodecano (diluyente) na quantidade de 100 mg de catalisador/4,00 g de benzaldeído/15,00 g de n-dodecano. O n-dodecano foi selecionado como diluyente devido ao seu ponto de ebulição elevado ( $\approx 216^\circ\text{C}$ ) e boa estabilidade química, podendo ser recuperado, após a reação, através de destilação simples. As reações tiveram duração de 6 horas e foram realizadas em uma Unidade Multipropósito, instalada no laboratório de reatores do DEQUI/CAP/UFSJ. Os produtos líquidos foram analisados em um cromatógrafo a gás GC Agilent (modelo 7820), com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar DB-1 (30 m x 0,320 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ).

A conversão (X) e a seletividade (S) a tolueno (T), benzeno (B), ciclohexano (CH), álcool benzílico (AB) e a reação de HDO foram calculados de acordo com as equações 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

$$X(\%) = \frac{\sum \text{mols de produto}}{\sum \text{mols de benzaldeído} + \sum \text{mols de produto}} \times 100 \quad (1)$$

$$S(T) = \frac{\sum \text{mols de tolueno}}{\sum \text{mols de produto}} \times 100 \quad (2)$$

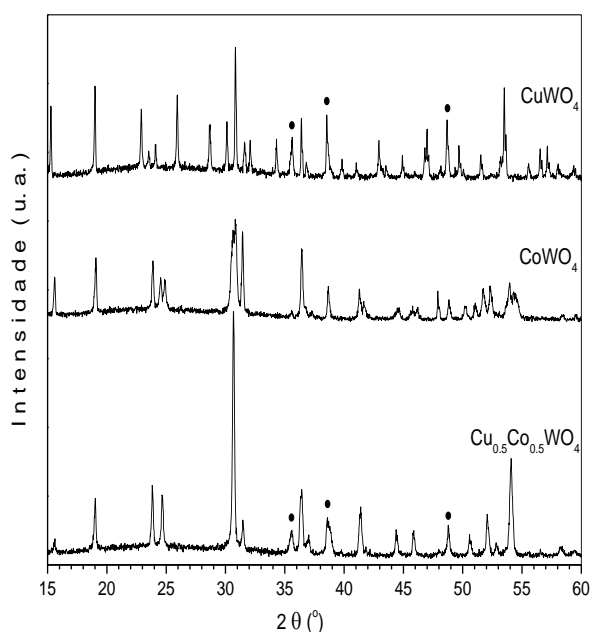
$$S(B + CH) = \frac{\sum \text{mols benzeno} + \text{mols ciclohexano}}{\sum \text{mols de produto}} \times 100 \quad (3)$$

$$S(AB) = \frac{\sum \text{mols de álcool benzílico}}{\sum \text{mols de produto}} \times 100 \quad (4)$$

$$S(HDO) = \frac{\sum \text{mols tolueno} + \text{benzeno} + \text{ciclohexano}}{\sum \text{mols de produto}} \times 100 \quad (5)$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

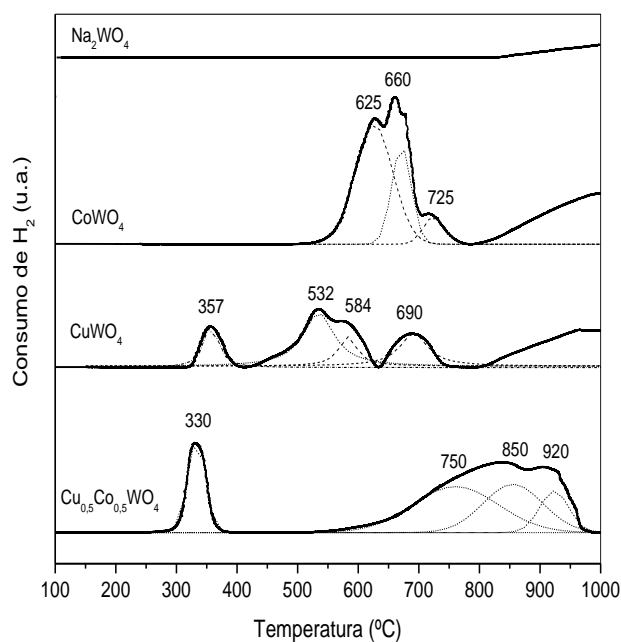
Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores  $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{CuWO}_4$  e  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ . Esses catalisadores apresentaram picos característicos dos tungstatos de cobalto (PDF 72-0479) e de cobre (PDF 73-1823) e também do tungstato bimetálico de cobre e cobalto (X'PERT, 2006; NAIK; SALKER, 2009).



**Figura 1** - DRX dos catalisadores  $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{CuWO}_4$  e  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ . (●) Picos referentes ao óxido de cobre. **Fonte:** os autores.

O difratograma de  $\text{CoWO}_4$  não mostra a formação de óxido de cobalto, indicando uma única fase de tungstato de cobalto. Por outro lado, o difratograma do catalisador  $\text{CuWO}_4$  mostra a formação de tungstato de cobre, mas a maior intensidade dos picos em  $2\theta = 35,6^\circ$ ,  $38,7^\circ$  e  $48,6^\circ$  no padrão de difração sugere sobreposição de picos e a formação de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ). No catalisador  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$  também foi observado picos atribuídos ao óxido de cobre.

Na Figura 2 são apresentados os perfis de TPR- $\text{H}_2$  dos catalisadores  $\text{CuWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$  e  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$  e, também, de uma amostra de tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) usada como referência. Como se pode observar, a amostra de tungstato de sódio só começa a se reduzir em temperaturas acima de  $850^\circ\text{C}$ , que pode ser atribuído à redução de W (VI) a W (IV). Consequentemente, os picos observados abaixo dessa temperatura foram atribuídos à redução de diferentes espécies de cobre e de cobalto.



**Figura 2** – TPR-H<sub>2</sub> dos catalisadores CoWO<sub>4</sub>, CuWO<sub>4</sub> e Cu<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>WO<sub>4</sub> e, da amostra Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> usada como referência. **Fonte:** os autores.

Na Figura 2 pode-se observar que o catalisador CuWO<sub>4</sub> apresenta um pico consumo de H<sub>2</sub> a 350 °C, correspondente à redução de CuO a Cu<sup>0</sup>, e os outros picos de redução que aparecem a 532, 584 e 690 °C são atribuídos à redução do cobre na estrutura do CuWO<sub>4</sub> (HUO *et al*, 2014). O óxido de cobre foi formado durante a calcinação dos catalisadores, e também foi detectado por DRX (Figura 1). A redução de CuO é mais fácil do que a redução de CuWO<sub>4</sub>, e devido as forças de interação entre Cu-WO<sub>x</sub> a redução do cobre requer temperaturas mais elevadas.

O catalisador CoWO<sub>4</sub> apresenta picos de consumo de H<sub>2</sub> entre 500 e 800 °C (Figura 2). Os picos de redução observados a 625, 660 e 725 °C indicam a redução do cobalto em interação Co-WO<sub>x</sub>, conseqüentemente mais difícil de reduzir. Esses picos de consumo de H<sub>2</sub> podem ser atribuídos à redução de Co<sup>+2</sup> para Co<sup>0</sup> (HERRERA; RESASCO, 2003).

Para o catalisador Cu<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>WO<sub>4</sub> foi observado um pico de consumo de H<sub>2</sub> a 330 °C correspondente à redução de CuO a Cu<sup>0</sup>, como relatado no catalisador CuWO<sub>4</sub>, e outros picos de redução em 750, 850 e 920 °C, atribuídos à redução de cobre e de cobalto junto com a redução do próprio tungstato. Esses picos foram deslocados para temperaturas mais elevada em comparação com CuWO<sub>4</sub> e CoWO<sub>4</sub> provavelmente devido à forças de interação que dificultam a redução do cobre e do cobalto.

Na Tabela 1 são apresentadas a conversão e a seletividade aos produtos obtidos na reação de HDO de benzaldeído sobre os catalisadores CuWO<sub>4</sub>, CoWO<sub>4</sub> e Cu<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>WO<sub>4</sub>. A conversão está relacionada ao percentual de benzaldeído convertido em produtos e a seletividade relaciona a porcentagem de cada produto em relação ao total de produtos formados. A seletividade da reação de HDO relaciona a porcentagem de compostos desoxigenados (benzeno, ciclohexano e tolueno) em relação ao total de produtos. Os testes catalíticos foram repetidos e os valores de conversão e de seletividade podem variar em ± 5%, indicando uma boa reprodutibilidade dos dados experimentais. Como pode ser observado na Tabela 1, o catalisador CoWO<sub>4</sub> (55,8%) apresentou a maior conversão, seguido por Cu<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>WO<sub>4</sub> (41,3%) e CuWO<sub>4</sub> (34,8%). A alta atividade de catalisadores contendo cobalto nas reações de HDO também foi observada por outros autores na literatura (MORTENSEN *et al*, 2011; BUI *et al*, 2011). De acordo com BUI *et al* (2011), a introdução de cobalto na estrutura de catalisadores promove melhorias da atividade na reação de HDO.

**Tabela 1** – Hidrodesoxigenação de benzaldeído sobre catalisadores  $\text{CuWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$  e  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ .

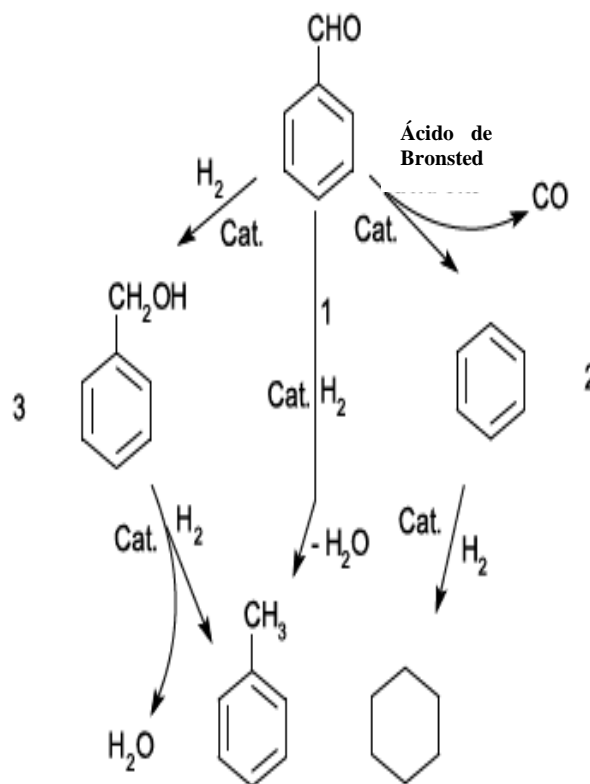
Dados da Reação	$\text{CuWO}_4$	$\text{CoWO}_4$	$\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$
X(%)	34,8	55,8	41,3
S (T)	65,1	76,4	59,5
S (B+CH)	31,8	13,2	36,5
S (AB)	3,1	10,4	4,0
S (HDO)	96,9	89,6	96,1

Fonte: os autores.

O catalisador  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$  possui em sua estrutura tanto o cobalto quanto o cobre, em proporção estequiométrica, e conseqüentemente, sua atividade apresentou valor intermediário (41,3%) entre a atividade dos catalisadores  $\text{CoWO}_4$  e  $\text{CuWO}_4$ . Na Tabela 1, analisando as seletividades verifica-se que o tolueno foi o principal produto da reação de HDO, e  $\text{CoWO}_4$  foi o catalisador que apresentou a maior seletividade a tolueno (76,4%). De acordo com Procházková *et al* (2007), na reação de hidrodesoxigenação de benzaldeído o tolueno é o produto majoritário. Os catalisadores de cobre e/ou cobalto são altamente ativos em reações de HDO e os produtos formados indicam a ocorrência de descarbonilação, hidrogenação e hidrogenólise (AUSAVASUKHI *et al*, 2009). Os catalisadores de tungstato reduzidos com  $\text{H}_2$  apresentam como fase ativa  $\text{Cu}^0$  e/ou  $\text{Co}^0$ , e também  $\text{H}_x\text{WO}_{3-z}$  ( $x=0,9-1,3$ ), que são importantes para a formação de vacâncias e de sítios ácidos de Bronsted (HE; WANG, 2012). Essa nova classe de catalisadores heterogêneos para HDO de benzaldeído apresenta um mecanismo similar ao ciclo de Mars-van Krevelen (THIBODEAU *et al*, 2010).

De acordo com os produtos observados na Tabela 1, nas condições de temperatura e

pressão utilizadas nesse trabalho, pode ser proposto o mecanismo de reações representadas na Figura 3. Nessa figura são mostradas as reações de HDO de benzaldeído, dividida em três rotas, de acordo com os produtos formados. Na rota 1 o benzaldeído é adsorvido sobre a vacância do catalisador, formando uma ligação metal-oxigênio, em seguida a quebra da ligação carbono-oxigênio e a formação direta de tolueno.



**Figura 3** – Representação das reações de HDO sobre o catalisador. Fonte: os autores.

Na rota 2, o benzeno é formado através da descarbonilação do benzaldeído, formando CO gasoso. O benzeno formado ainda pode reagir com H<sub>2</sub>, formando ciclohexano. Na rota 3, o benzaldeído reage com H<sub>2</sub> para formar o álcool benzílico. Na sequência, o álcool benzílico reage novamente com H<sub>2</sub> e forma finalmente tolueno, havendo eliminação de água.

Observe que o benzeno é produzido por descarbonilação direta sobre os locais ácidos de Brønsted. O tolueno é produzido por hidrogenólise direta da via C=O ou via hidrogenação-hidrogenólise com álcool benzílico como intermediário, sobre catalisador bifuncional (função metálica para hidrogenação e presença de prótons ácidos para desidratação). A HDO de benzaldeído pode teoricamente também prosseguir através da transformação do grupo carbonilo em metano (desalquilação de tolueno) ou CO (descarbonilação). No entanto, a reação de desalquilação à formação de benzeno é insignificante em comparação com a descarbonilação (AUSAVASUKHI *et al*, 2009).

Em geral, os catalisadores CuWO<sub>4</sub> Cu<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>WO<sub>4</sub> apresentaram altas seletividades para HDO, 96,9% e 96,1%, respectivamente. Assim, esses dois catalisadores são os que mais favorecem a formação de compostos desoxigenados. Esses resultados mostram que os tungstatos de cobre e cobalto podem contribuir para upgrade de biocombustíveis via desoxigenação do bio-óleo.

## CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, nas condições experimentais utilizadas, pode-se

concluir que na preparação dos tungstatos contendo cobre ocorre também a formação de óxido de cobre. O perfil de redução dos tungstatos mostrou a presença de diferentes espécies de cobre e cobalto. Os resultados mostraram que os tungstatos de cobre e cobalto apresentam atividade na reação de hidrodeseoxigenação de benzaldeído. Nessa reação foi observada a formação de tolueno, álcool benzílico, benzeno e ciclohexano. CoWO<sub>4</sub> apresentou a maior atividade catalítica e a maior seletividade a tolueno e álcool benzílico. CuWO<sub>4</sub> e Cu<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>WO<sub>4</sub> apresentaram as menores seletividades a álcool benzílico, e consequentemente, maior seletividade a HDO.

## AGRADECIMENTOS

Rafael Oliveira Paes de Lima agradece à FAPEMIG pela bolsa de Iniciação Científica. Ao apoio financeiro do projeto CAPES/BRANETEC 009/2012.

## REFERÊNCIAS

- AUSAVASUKHI, A.; SOOKNOI T.; RESASCO, D. E. Catalytic deoxygenation of benzaldehyde over gallium-modified ZSM-5 zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 1, p. 68-78, 2009.
- BUI, V. N., LAURENTI D., AFANASIEV P., GEANTET C. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3, 239-245, 2011.
- BUTLER, E.; DEVLIN, G. MEIER, D.; MCDONNELL, K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n.8, p. 4171-4186, 2011.
- CASTILLO, T. R.; GUTIÉRREZ, J. S.; ORTIZ A. L.; MARTÍNEZ, V. C. Global kinetic evaluation during the reduction of CoWO<sub>4</sub> with methane for the

production of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 28, p. 12519-12526, 2013.

HE, Z.; WANG, X. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. **Catalysis for Sustainable Energy**, 1, 28-52, 2012.

HERRERA, J. E.; RESASCO, D. E. Role of Co– W interaction in the selective growth of single-walled carbon nanotubes from CO disproportionation. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, n.16, p. 3738-3746, 2003.

HUO, C.; OUYANG, J.; YANG, H. CuO nanoparticles encapsulated inside Al-MCM-41 mesoporous materials via direct synthetic route. **Scientific Reports**, 4, 2014.

JAYASINGHE, P.; HAWBOLDT, K. A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 798-821, 2012.

KARIMI, B.; ROSTAMI, F. B.; KHORASANI, M.; ELHAMIFAR, D.; VALI, H. Selective oxidation of alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by tungstate ions ( $WO_4^-$ ) supported on periodic mesoporous organosilica with imidazolium frameworks (PMO-IL). **Tetrahedron**, v. 70, n. 36, p. 6114-6119, 2014.

MORTENSEN, P.M.; GRUNWALDT, J.-D.; JENSEN, P.A.; KNUDSEN, K.G.; JENSEN, A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1, p. 1-19, 2011.

NAIK, S. J.; SALKER, A.V. Mechanistic approach of CO oxidation over  $Cu_{1-x}Co_xWO_4$  system. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 6, p. 884-888, 2009.

PÉREZ, U. M. G.; CRUZ A. M.; PERAL, J. Transition metal tungstates synthesized by co-precipitation method: basic photocatalytic properties. **Electrochimica Acta**, v. 81, p. 227-232, 2012.

PROCHÁZKOVÁ, D.; ZÁMOSTNÝ, P.; BEJBLOVÁ, M.; CERVENÝ, L.; CEJKA. Hydrodeoxygenation of aldehydes catalyzed by supported palladium catalysts. **J. Applied Catalysis A**, 332(1), p. 56-64, 2007.

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; GÓMEZ, E. R.; CORTEZ, L. A. B. Tecnologia transforma resíduos em novos negócios: Bio-óleo obtido por pirólise rápida de palha e bagaço como fonte de combustível e produtos químicos. **ALCOOLbrás**, v. 95, p.88-91, 2005

TAVARES, E. C. G.; MALONCY, M. L.; BATISTA, M. S. Hydrodeoxygenation of Phenol on Beta Zeolite Catalysts. **J. Chem. Chem. Eng.**, v. 8, n. 12, p. 1098-1103, 2014.

THIBODEAU, T.J.; CANNEY, A.S.; DESISTOS, W.J.; WHEELER, M.C.; AMAR, F.G. FREDERICK, B.G. Composition of tungsten oxide bronzes active for hydrodeoxygenation. **Applied Catalysis A**, v. 388, n. 1, p. 86-95, 2010.

X'PERT HIGHSCORE PLUS SOLFWARE, PANalytical (2006).

---

**Rafael Oliveira Paes de Lima**

Engenheiro Químico, Universidade Federal de São João Del Rei.

---

---

**Maikel Laurence Maloncy**

Doutor em Engenharia Química, docente na The Hague University of Applied Sciences, The Netherlands.

---

---

**Marcelo da Silva Batista**

Doutor em Engenharia Química, docente na Universidade Federal de São João Del Rei.

---