

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TEGNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARÍLIA RAMALHO DE FIGUEIREDO DOS SANTOS MORAES

PIRÓLISE CATALÍTICA DE BIOMASSA VEGETAL PARA PRODUÇÃO
DE BIOCOMBUSTÍVEIS

RECIFE
2017

MARÍLIA RAMALHO DE FIGUEIREDO DOS SANTOS MORAES

**PIRÓLISE CATALÍTICA DE BIOMASSA VEGETAL PARA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Orientadora: Prof^ª. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

RECIFE
2017

M827p Moraes, Marília Ramalho de Figueiredo dos Santos.
Pirólise catalítica de biomassa vegetal para produção de biocombustíveis
/ Marília Ramalho de Figueiredo dos Santos Moraes. - 2017.
102 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.
Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.
Inclui Referências.

1. Engenharia química. 2. Pirólise rápida. 3. *Switchgrass*. 4. Ácido
oleico. 5. Ácido *mirístico*. 6. Níquel. 7. Catalisador heterogêneo. I.
Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. (Orientador). II. Barbosa, *Celmy*
Maria Bezerra de Menezes. (Orientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-396

MARÍLIA RAMALHO DE FIGUEIREDO DOS SANTOS MORAES

**PIRÓLISE CATALÍTICA DE BIOMASSA VEGETAL PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS**

Tese submetida ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos.

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais.

Aprovado em: 14/08/2017.

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Orientador acadêmico)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Orientador acadêmico)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador científico externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luiz Stragevitch (Examinador científico interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha (Examinador científico interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Bolsista PNPD Santiago Arias Henao (Examinador científico externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Sebastião José de Melo (Examinador científico externo)
Universidade Federal de Pernambuco

À Agildo e Neide, meus pais, por todo amor e dedicação na minha formação pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de estar concluindo mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais, Agildo e Neide, que apesar do amargo sabor da saudade, sempre apoiaram e incentivaram todos os planos da filha sonhadora.

Ao meu orientador, professor José Geraldo Pacheco Filho, por me receber inicialmente como pesquisadora, e em seguida como aluna de doutorado no seu laboratório. Obrigada pela confiança, pelo respeito e pela compreensão nos 6 anos em que trabalhamos juntos.

Ao meu orientador Roger Fréty, por todos os ensinamentos, bons conselhos, motivação, paciência, incentivo e amizade.

À minha orientadora, professora Celmy Barbosa, pelo apoio, motivação e amizade desde o início dessa jornada.

Ao professor Sebastião José de Melo, do Departamento de Antibióticos, pela contribuição no entendimento de mecanismos de reação.

Ao meu namorado Saulo, pelo apoio, cumplicidade, carinho e paciência nessa turbulenta e incrível fase em que nos encontramos.

Pelos 6 anos que integrei a equipe Lateclim, sou muito grata aos colegas e amigos: Ênio Bruce, Fernando Dias, Renata Santos, Rosely Queiroz, Arquimedes Coutinho, Ialy, Kaline, Kallindy, Camila Teixeira, Jacicleide Andrade, Lenivaldo Valério, Ana Paula Arcanjo, Ana Paula Sena, Jhonatan Douglas, Erick Lira, Isaque, Jackson Afonso, Shyrlane Veras e Wira Rodrigues.

Aos amigos Julia Barbosa, Sibéria Caroline e Juan Felipe pelo apoio e amizade.

À Vilckma, Jean Heliton e à Professora Celmy por fazerem do PRH-28 ser referência na formação profissional dos discentes.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, CETENE, pela contribuição na caracterização dos catalisadores.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) e a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Ao PRH-28/ANP/PETROBRAS por financiar meu doutorado ao longo de quatro anos.

Não tenha medo, pois estou contigo.
Não fique ansioso, pois eu sou o seu Deus. Vou fortalecê-lo, sim, vou ajudá-lo. Vou segurá-lo firmemente com a minha mão direita de justiça.
(Isaías 41:10)

RESUMO

As mudanças climáticas poderão causar impactos severos sobre o meio ambiente e às pessoas, a menos que as emissões de carbono fóssil sejam mitigadas de forma acentuada. A atual economia de energia baseada no combustível fóssil deve ser substituída por energias renováveis e biocombustíveis. A biomassa lignocelulósica e os óleos residuais são matérias-primas potenciais para a produção de combustível renovável devido a sua disponibilidade significativa e pelo fato de não competir com a produção de alimentos. O presente trabalho teve por objetivo estudar a pirólise catalítica de biomassa lignocelulósica (switchgrass *in natura*) e também de compostos modelo de biomassa oleaginosa (ácido mirístico e ácido oleico), visando a produção de biocombustíveis. O foco principal foi investigar a influência da presença de catalisadores nos produtos da pirólise, obtendo um rendimento semi-quantitativo de grupos de compostos oxigenados e hidrocarbonetos. Os catalisadores foram produzidos usando o método de impregnação úmida de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), na concentração de 10%, obtendo catalisadores com óxido de níquel suportado sobre materiais de diferentes acidez Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e ZSM-5. Também foram feitos testes usando somente os suportes para comparar os rendimentos em hidrocarbonetos na presença e na ausência do NiO. A caracterização dos catalisadores foi feita por meio de DRX, BET, TPR e TG. A razão mássica biomassa:catalisador foi de 10:1 no caso das biomassas lignocelulósicas, e de 10:1 nas biomassas oleaginosas. As reações de pirólise foram feitas usando um micropirolisador acoplado a um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas (Py-GCMS), por 15s, com uma taxa de aquecimento de $1000\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ e sob fluxo de hélio. Os resultados mostram que a pirólise do switchgrass puro produziu álcoois, aldeídos, cetonas, entre outros. Comparando com a SiO_2 , a pirólise sobre Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a HZSM-5 reduziu de forma significativa a produção de compostos fenólicos e oxigenados, e aumentaram a produção de hidrocarbonetos aromáticos principalmente na HZSM-5. Na pirólise do ácido mirístico sobre $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e NiO/SiO_2 , foi produzida uma alta quantidade de 1-olefinas lineares, contendo produtos desoxigenados do tipo poli-olefinas e aromáticos. A presença de ácidos carboxílicos mostra que a quebra da cadeia carbônica ocorreu paralelamente às reações de descarboxilação e descaboxilação, na presença de Ni/SiO_2 . Na pirólise do ácido oleico, os principais produtos obtidos com NiO/SiO_2 foram 1-alcenos, enquanto que os principais produtos obtidos com $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram isômeros de alcenos e aromáticos.

Palavras-chave: Pirólise rápida. Switchgrass. Ácido oleico. Ácido mirístico. Níquel. Catalisador heterogêneo.

ABSTRACT

Climate change may cause severe impacts on the environment and people unless fossil carbon emissions are cut sharply. The current fossil fuel-based economy must be replaced by renewable energy and biofuels. Lignocellulosic biomass and waste oils are potential raw materials for renewable fuel production because of their significant availability and the fact that they do not compete with food production. The objective of the present work was to study the catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass (switchgrass *in natura*) and model compounds of oleaginous biomass (myristic acid and oleic acid), aiming the production of biofuels. The main focus was to investigate the influence of the presence of catalysts in the pyrolysis products, obtaining a semi-quantitative yield of groups of oxygenated compounds and hydrocarbons. Catalysts were produced using the wet impregnation method of nickel nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), at a concentration of 10%, obtaining catalysts with nickel oxide supported on materials of different acidity Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and ZSM-5. Experiments were also performed using only the supports to compare yields of hydrocarbons in the presence and absence of NiO. The characterization of the catalysts was performed by XRD, BET, TPR and TG. The biomass:catalyst mass ratio was 10:1 in the case of lignocellulosic biomass, and 10:1 in the oleaginous biomasses. The pyrolysis reactions were carried out using a micro-pyrolyzer coupled to a gas chromatograph with mass spectrometer (Py-GC/MS), for 15s, with a heating rate of $1000\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ and under helium flow. The results show that pyrolysis of the switchgrass produced alcohol, aldehydes, ketones, and among others. Compared with SiO_2 , pyrolysis over Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and HZSM-5 significantly reduced the production of phenolic and oxygenated compounds, and increased the production of aromatic hydrocarbons mainly on HZSM-5. In the pyrolysis of myristic acid on $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and NiO/SiO_2 , a high amount of linear 1-olefins was produced, containing deoxygenated poly-olefin and aromatic products. The presence of carboxylic acids shows that the breakdown of the carbon chain occurred parallel to the decarbonylation and decarboxylation reactions in the presence of NiO/SiO_2 . In the pyrolysis of oleic acid, the main products obtained with NiO/SiO_2 were 1-alkenes, while the main products obtained with $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ were alkenes and aromatic isomers.

Keywords: Fast pyrolysis. Switchgrass. Oleic acid. Myristic acid. Nickel. Heterogeneous catalyst.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da celulose.....	22
Figura 2 - Estrutura molecular parcial da celulose tendo como unidades repetitivas o monômero de glicose e o dímero de glicose que é a unidade de celobiose	23
Figura 3 - Representação esquemática da hemicelulose	23
Figura 4 - Representação esquemática da lignina	24
Figura 5 - Precursores primários da lignina a) álcool coniferílico; b) álcool sinapílico e c) álcool cumarílico	24
Figura 6 - Estrutura da sacarose	25
Figura 7 - Estrutura da amilose	26
Figura 8 - Mecanismo de transferência de hidrogênio γ	30
Figura 9 - Mecanismo de transferência de hidrogênio β	30
Figura 10 - Rotas da reação de desoxigenação a) reação de descarboxilação; b) reação de descarbonilação	31
Figura 11 - Procedimento para teste de acidez dos materiais preparados	43
Figura 12 - Sistema Py-GC/MS para pirólise.....	45
Figura 13 - Difrátogramas de raios-X da SiO_2 , $\text{NiO/SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ após a calcinação à 650°C e o NiO/SiO_2 , $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ após a redução por TPR à 800°C	47
Figura 14 - Curvas de: a) TG; b) DTG e c) DTA, sob atmosfera de ar sintético para o nitrato de níquel puro, e impregnado em ambas SiO_2 e Al_2O_3 , até 600°C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$)	50
Figura 15 - Curvas de: a) TG e b) DTG do AO e AO adsorvido em NiO/SiO_2 e $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$, até 600°C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$).....	52
Figura 16 - Curvas de DTG do AM puro e AM adsorvido em NiO/SiO_2 e $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$	53
Figura 17 - Cromatogramas de íons totais mostrando os produtos da pirólise rápida do: a) ácido oleico puro (AO), b) adsorvido em ambos NiO/SiO_2 , e c) $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$	55
Figura 18 - Cromatograma de íons totais entre os tempos de retenção 5 – 25 minutos, com os sproditos das pirólises rápidas do AO puro (a), e AO adsorvido em NiO/SiO_2 e $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$. Os principais compostos (b) são: (1) octeno, (2) <i>n</i> -noneno, (3) 1-noneno, (4) 1-deceno, (5) 1-undeceno, (6) (<i>E</i>)-2-undeceno, (7) 1,4-undecadieno, (8) 1-dodeceno, (9) 6-dodecino.....	56
Figura 19 - Cromatogramas de íons totais mostrando os produtos da pirólise rápida do ácido mirístico	62

Figura 20 - Termogravimetria (TG), termogravimetria diferencial (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) do capim energia puro	68
Figura 21 - Curvas de DTG com o capim energia puro, e com o capim energia na presença dos catalisadores TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(20)$ e HZSM-5	69
Figura 22 - Rendimento quantitativo da massa (%) dos grupos químicos pirolíticos para capim energia puro a 550 °C e 650 °C	71
Figura 23 - Rendimento quantitativo em massa (%) dos grupos químicos pirolíticos para o capim energia pré-misturado com catalisadores (catalisador:biomassa = 10:1) a 550 °C	74
Figura 24 - Rendimento quantitativo em massa (%) dos grupos químicos pirolíticos para o capim energia pré-misturado com catalisadores (catalisador:biomassa = 10:1) a 650 °C	75
Figura 25 - Rendimento quantitativo em massa % de produtos pirolíticos para o capim energia puro e o catalisador sobre o capim energia (catalisador:biomassa = 10:1) a 550 °C	79
Figura 26 - Rendimento quantitativo em massa % de produtos pirolíticos para o capim energia puro e o catalisador sobre o capim (catalisador:biomassa = 10:1) a 650 °C	79
Figura 27 - Pirogramas do capim com o catalisador sobre o capim, 550 °C (catalisador:biomassa = 10:1)	80
Figura 28 - Pirogramas do capim com o catalisador sobre o capim, a 650 °C (catalisador:biomassa = 10:1)	81
Figura 29 - Rendimento quantitativo em massa % do gases não-condensáveis para capim puro e com o catalisador sobre o capim (catalisador:biomassa = 10:1) a 550 °C	83
Figura 30 - Rendimento quantitativo em massa % do gases não-condensáveis para capim puro e do catalisador sobre o capim (catalisador:biomassa = 10:1) a 650 °C	83
Figura 31 - Mecanismos	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ácidos graxos presentes nos óleos vegetais	28
Tabela 2 - Catalisadores e suportes preparados para estudos de pirólise catalítica de biomassas capim e/ou ácidos graxos.....	41
Tabela 3 - Temperatura de redução de NiO à Ni ⁰ por TPR, tamanho de cristalito do NiO ou Ni ⁰ , área superficial específica e acidez do NiO/SiO ₂ e NiO/Al ₂ O ₃	48
Tabela 4 - Percentagem de perda de massa na decomposição do nitrato de níquel puro e suportado em SiO ₂ e Al ₂ O ₃ , pelas curvas de TG.....	51
Tabela 5 - Distribuição geral dos compostos analisados no fim da pirólise do AO puro, e AO adsorvido em ambos NiO/SiO ₂ e NiO/Al ₂ O ₃	56
Tabela 6 - Percentagem em área dos produtos desoxigenados formados durante a pirólise rápida do AO puro e adsorvido em NiO/SiO ₂ e NiO/Al ₂ O ₃	56
Tabela 7 - Compostos principais formados durante a pirólise do AO sobre o NiO/Al ₂ O ₃ e NiO/SiO ₂	58
Tabela 8 - Percentagem em área de alquilbenzenos formados durante a pirólise rápida do AO, e AO adsorvido em NiO/SiO ₂ e NiO/Al ₂ O ₃ , relativo à função do número de carbonos.....	59
Tabela 9 - Distribuição de 1-alcenos formados durante a pirólise rápida do AO, e AO adsorvido em NiO/SiO ₂ e NiO/Al ₂ O ₃	60
Tabela 10 - Distribuição semiquantitativa (% área para dados de GC-MS), de produtos familiares obtidos para pirólise rápida a 650°C de ácido mirístico adsorvido em NiO/SiO ₂ e NiO/Al ₂ O ₃	63
Tabela 11 - Distribuição dos compostos principais (% área), formados durante a pirólise do ácido mirístico adsorvido no NiO/SiO ₂ e NiO/Al ₂ O ₃	63
Tabela 12 - Distribuição do número de carbonos nas 1-monoolefinas (% área), formados durante a pirólise rápida do ácido mirístico sobre o NiO/SiO ₂ e NiO/Al ₂ O ₃	65
Tabela 13 - Área específica, acidez e temperatura de dessorção de piridina dos catalisadores	67
Tabela 14 - Temperatura máxima e quantidade relativa para cada intervalo de perda de massa para o capim energia puro e na presença dos catalisadores.....	69
Tabela 15 - Rendimento quantitativo da massa (%) dos grupos químicos pirolíticos para capim energia puro, e para o capim misturado aos catalisadores, na proporção de catalisador:biomassa = 10:1, a 550 °C.....	72

Tabela 16 - Rendimento quantitativo da massa (%) dos grupos químicos pirolíticos para capim energia puro, e para o capim energia misturado aos catalisadores, na proporção de catalisador:biomassa = 10:1, a 650 °C 73

Tabela 17 - Rendimento quantitativo em massa % de produtos pirolíticos para o capim energia puro e capim energia com o catalisador sobre a biomassa (catalisador:biomassa = 10:1) a 550 °C..... 76

Tabela 18 - Rendimento quantitativo em massa % de produtos pirolíticos para o capim energia puro e capim energia com o catalisador sobre a biomassa(catalisador:biomassa = 10:1) a 650 °C 77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AH - Hidrocarboneto aromático

AM – Ácido mirístico

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AO – Ácido oleico

BDO - óleo biodegradável

BGO - bio-gasolina

BET - Brunauer, Emmett, Teller-5

CAs - Carvões ativados

DCO - Descarboxilação

DRX - Difração de raio-X

DTA - Análise térmica diferencial

DTG - Análise termogravimétrica

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

FFAs - Ácidos graxos livres

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho

GC/MS - Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa

HDO - Hidrodesoxigenação

H-ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil – 5

IEA - Agência Internacional de Energia

ITEP - Instituto Tecnológico de Pernambuco

K - Kelvin

MCM - Mobil Composition Matter

MFI - Mordenite Framework Inverted

MME - Ministério de Minas e Energia

NO_x - óxido de nitrogênio

NZA - Zeólita natural ativada

PO - Óleo pirolítico

PRH - Programa de Recursos Humanos da Petrobras

Py-GCMS - Pirolisador acoplado a um cromatógrafo a gás e espectrômetro de massas

SBA – Santa Barbara Amorphous

SG – Capim energia (switchgrass)

t – Tempo (min)

T – Temperatura (°C)

TG – Termogravimetria

TPR –Redução à temperatura programada

WCO – óleo de cozinha residual

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE	20
2.1	ENERGIAS RENOVÁVEIS	20
2.2	BIOMASSA	21
2.2.1	Composição química da biomassa lignocelulósica	22
2.2.1.1	<i>Celulose</i>	22
2.2.1.2	<i>Hemicelulose</i>	23
2.2.1.3	<i>Lignina</i>	23
2.2.2	Matérias-primas de biomassa	25
2.2.2.1	<i>Vegetais não lenhosos</i>	25
2.2.2.2	<i>Vegetais lenhosos</i>	26
2.2.2.3	<i>Resíduos orgânicos</i>	27
2.2.2.4	<i>Óleos vegetais</i>	27
2.2.3	Conversão da biomassa em biocombustível	29
2.2.3.1	<i>Pirólise Rápida</i>	32
2.2.3.2	<i>Pirólise Catalítica</i>	33
2.2.4	Produtos da pirólise - Bio-óleo	33
2.2.5	Catalisadores usados em pirólise catalítica	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	MATERIAIS	40
3.2	MÉTODOS	40
3.2.1	Preparação de catalisadores	40
3.2.1.1	<i>Catalisadores suportados e suportes tratados</i>	40
3.2.1.2	<i>Preparação da zeólita HZSM-5</i>	41
3.2.1.3	<i>Preparação da amostra para TG</i>	42
3.2.2	Técnicas de caracterização dos catalisadores	42
3.2.2.1	<i>Difração de raios-X</i>	42
3.2.2.2	<i>Área específica</i>	42
3.2.2.3	<i>Redução à Temperatura-Programada</i>	42
3.2.2.4	<i>Acidez via TG</i>	43
3.2.2.5	<i>Análise Termogravimétrica</i>	43

3.2.3 Testes de pirólise da biomassa e dos ácidos graxos modelo	44
3.2.3.1 <i>Preparo das misturas ácido graxo/catalisador</i>	44
3.2.3.2 <i>Pirólise rápida dos ácidos graxos, utilizando um pirolisador acoplado à um cromatógrafo a gás, associado à um espectrômetro de massas (Py-GC/MS)</i>	44
3.2.3.3 <i>Pirólise rápida do capim energia, utilizando um pirolisador acoplado à um cromatógrafo a gás, associado à um espectrômetro de massas (Py-GC/MS)</i>	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	47
4.2 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA, TAMANHO DE CRISTALITO, ÁREA ESPECÍFICA E ACIDEZ	48
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS CATALISADORES	49
4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS ÁCIDOS GRAXOS PUROS E IMPREGNADOS NO CATALISADOR	52
4.4.1 Ácido oleico puro e sobre catalisadores	52
4.4.2 Ácido mirístico puro e sobre catalisadores	53
4.5 PIRÓLISE RÁPIDA DO ÁCIDO OLEICO PURO E ADSORVIDO NO CATALISADOR NiO/SUPORTE	54
4.6 PIRÓLISE RÁPIDA DO ÁCIDO MIRÍSTICO PURO E ADSORVIDO NO CATALISADOR NiO/SUPORTE	62
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES UTILIZADOS NAS PIRÓLISES COM CAPIM	67
4.7.1 Área específica, acidez e temperatura máxima de dessorção da piridina	67
4.7.2 Análise termogravimétrica do capim puro e do capim misturado aos catalisadores	70
4.8 PIRÓLISE RÁPIDA DO CAPIM PURO, E MISTURADO AO CATALISADOR	70
4.8.1 Influência da temperatura na pirólise rápida do capim	71
4.8.2 Grupos químicos das pirólises rápidas do capim pré-misturado com catalisador	74
4.8.3 Pirólise catalítica rápida do capim usando o catalisador sobre a biomassa	78
4.8.4 Mecanismos de formação de aromáticos na presença de catalisadores ácidos	84
5 CONCLUSÕES	86
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

O petróleo, principal fonte utilizada na geração de energia, é um recurso não renovável e uma fonte geradora de poluição, afetando a qualidade de vida das pessoas e o meio ambiente. A necessidade de se criar uma cadeia produtiva sustentável de energia, motivam pesquisas de novas fontes de energias renováveis visando a uma complementação ou mesmo substituição dos combustíveis fósseis, tais como o biodiesel, bioetanol e bio-óleo (VOLOSHIN *et al.*, 2016).

Os biocombustíveis vêm se tornando uma opção favorável para substituir, os combustíveis fósseis, destacando-se entre eles, principalmente, o biodiesel que pode ser usado em veículo com motor diesel e é um combustível que emite menos poluentes que o diesel. Sua fabricação ocorre a partir de fontes renováveis ricas em óleos de origem vegetal ou animal (KHALIL *et al.*, 2013).

A principal fonte para gerar energia da biomassa lignocelulósica está nos resíduos agrícolas e agroindustriais, que podem ser usados como fonte de matéria-prima não comestível, para obtenção de biocombustíveis, destacando-se o bagaço e a palha de cana-de-açúcar, a palha da soja, casca de arroz, podas das árvores, tortas de oleaginosas, dentre outras (MA *et al.*, 2012).

Alguns esforços têm sido feitos no Brasil para avaliar o potencial econômico das biomassas disponíveis como fontes de matérias-primas renováveis para uso e desenvolvimento de uma química sustentável (CCEG, 2010). A grande diversidade de cultivos no Brasil torna-o um país de grande potencial para produção de bioenergia (GOLDEMBERG, 2009).

O Brasil, atualmente comercializa os biocombustíveis líquidos como bio-etanol e o biodiesel, possuindo uma posição de destaque no mundo devido ao seu grande potencial de produção de etanol e à diversidade para a produção de possíveis oleaginosas e consequentemente biocombustíveis. A produção nacional de biodiesel alcançou 3,94 bilhões de litros em 2015, crescimento de 15% em relação a 2014, conforme dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis –ANP. (ANP, 2016).

O processo de produção de etanol gera resíduos que na maior parte são queimados nas caldeiras com alto teor de umidade. Esses resíduos da cadeia da indústria da cana-de-açúcar e outros resíduos agrícolas e agroindustriais poderiam ter um aproveitamento energético mais eficiente com menos impacto ambiental, como no caso da conversão do resíduo de bagaço e palha em biocombustível (AHMED, GUPTA, 2012).

Por outro lado, a utilização de resíduos de óleos comestíveis e óleos não comestíveis vem atraindo pesquisas para que sejam utilizados como matéria-prima de produção de biodiesel. As propriedades físicas e químicas dos resíduos de óleos comestíveis residuais são

quase semelhantes aos óleos comestíveis virgens. Mas o teor de ácidos graxos livres nos óleos comestíveis de residuais geralmente é mais (DEMIRBAS, 2009).

Existem várias tecnologias utilizadas para aproveitamento da biomassa e resíduos da biomassa em biocombustível. Atualmente, os principais processos de obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais são transesterificação (para produção de biodiesel) e pirólise (produzindo bio-óleo e outros produtos). Os processos de pirólise podem ser classificados em lentos, rápidos, ultra-rápidos, catalíticos e à vácuo. A pirólise catalítica é uma promissora rota de conversão termoquímica da biomassa em biocombustível (MENDES *et al.*, 2016).

O bio-óleo de pirólise pode ser usado diretamente ou após um processo de purificação posterior, em caldeiras, motores diesel ou turbinas. É considerado como um combustível alternativo ecológico devido às menores emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) e/ou deóxidos de enxofre (SO_x) em comparação com os combustíveis fósseis quando queimados (HUILING *et al.*, 2013).

O processo de pirólise rápida se baseia na decomposição ou craqueamento térmico da biomassa, transformando-a em compostos de cadeias menores. Os produtos obtidos se dividem em gasoso, bio-óleo líquido e bio-carvão (TRANTAFYLLIDIS, 2013). Dada à complexidade desse processo, a influência dos parâmetros operacionais no rendimento e qualidade dos produtos pirólise precisa ser investigada para cada tipo de matéria-prima utilizada (QU *et al.*, 2011; SMETS *et al.*, 2011).

A literatura relata a presença de grande quantidade de compostos oxigenados no bio-óleo que interferem negativamente na sua qualidade. Esses compostos conferem baixa viscosidade, corrosividade e são termicamente instáveis (MEESUK *et al.*, 2011).

Visando reduzir o teor desses compostos oxigenados no bio-óleo, vários catalisadores zeolíticos como HZSM-5, zeólita Y, zeólita-beta e ferrierita, e catalisadores mesoporosos como MFI, Al-MCM-41 e SBA-15, têm sido aplicados na melhora da qualidade do bio-óleo (LEE *et al.*, 2014). A SBA-15 é conhecida por ter poros ordenados no formato hexagonal, paredes grossas, tamanho de poros entre 5 e 30 nm, alta estabilidade hidrotérmica sendo um material mesoporoso que pode melhorar a qualidade do bio-óleo (LEE *et al.*, 2011; MOCHIZUKI *et al.*, 2013).

Alguns catalisadores que possuem em sua composição metais de transição podem auxiliar na desoxigenação destes produtos. Catalisadores de níquel favorecem a desoxigenação à compostos aromáticos e alifáticos (DUNDICH, 2010). Contudo, há a necessidade de apresentar um estudo sistemático da influência do níquel impregnado em diferentes tipos de

suportes, sobre os produtos da pirólise rápida de biomassa lignocelulósica e de oleaginosas. O $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é um exemplo de catalisador que possui alta atividade na desoxigenação, e confere um alto rendimento em hidrocarbonetos ao bio-óleo produzido (KWON, 2011).

Tendo por base essas informações, o objetivo deste trabalho foi estudar a pirólise térmica e catalítica do capim energia, e dos compostos modelos de ácidos graxos (ácido oleico e ácido mirístico), sobre suportes e catalisadores de níquel suportado em materiais com diferentes tamanhos de poros e diferentes acidez. Foram utilizados os suportes micro- e mesoporosos alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), sílica-alumina amorfa ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) e a zeólita H-ZSM-5 para pirólise rápida do capim, e dois suportes impregnados com níquel $\text{NiO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 .

Para atingir esse objetivo, este trabalho foi conduzido de acordo com os seguintes objetivos específicos:

1. Impregnar o níquel sobre os suportes Al_2O_3 , SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$;
2. Caracterizar físico-quimicamente catalisadores e de suportes através das técnicas de análise termogravimétrica (ATG), determinação de área superficial específica (BET), difração de raios-X (DRX), redução à temperatura programada (TPR) e acidez;
3. Realizar a pirólise térmica da biomassa capim e de compostos modelos de ácidos graxos, visando à obtenção de bio-óleo como precursor de biocombustíveis;
4. Realizar a pirólise catalítica da biomassa capim e de compostos modelos de ácidos graxos, visando à obtenção de bio-óleo como precursor de biocombustíveis;

2 REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE

2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

Combustíveis fósseis são oriundos de fontes não renováveis de energia e quando queimados para produzir energia emitem gases poluentes que são lançados na atmosfera, causando diversos problemas ambientais como o aquecimento global (CO_2) e chuvas ácidas (SO_x e NO_x). Dessa forma, afetam direta ou indiretamente a qualidade de vida das pessoas e a preservação do meio ambiente (WANG, 2015).

O impacto ambiental causado pelos combustíveis fósseis tem incentivado sobre iniciativas para a utilização de energias alternativas para resolver os problemas energéticos e ambientais atuais decorrentes da utilização de energia fóssil (LI *et al.*, 2016).

Esses fatos, em conjunto com a legislação cada vez mais rígida concernente à qualidade dos combustíveis e à necessidade de se criar uma cadeia produtiva sustentável de energia, motivam pesquisas de novas fontes de energias renováveis como, por exemplo, os biocombustíveis, visando a uma complementação ou mesmo substituição dos combustíveis fósseis (ANP, 2016).

Segundo informações da Agência Internacional de Energia (IEA), impulsionado por um apoio político contínuo, as energias renováveis vão representar metade da geração adicional a nível mundial, ultrapassando o carvão por volta de 2030, tornando-se a maior fonte de energia (IAE, 2011).

O conceito de fontes renováveis levou a uma mudança para a valorização da biomassa como alternativa para garantir o fornecimento de energia e produtos químicos. A utilização de biomassa como substituto das matérias-primas fósseis e a geração desses produtos químicos se destaca em vista de sua estrutura carbônica (MIRABELLA, CASTELLANI, SALA, 2014). Essa fonte energética é renovável, pois a sua decomposição libera CO_2 na atmosfera, que, durante seu ciclo, é transformado em carboidratos, através da fotossíntese realizada pelas plantas. Nesse sentido, a utilização da biomassa, desde que controlada, não agride o meio ambiente, visto que a composição da atmosfera não é alterada de forma significativa.

O Brasil tem aproveitado seu potencial de produção agrícola e florestal para a utilização de energia renovável. O país apresenta atualmente quase 50% de sua matriz energética proveniente de fontes renováveis, sendo 15,2% correspondente à hidroeletricidade e 32% a diversos tipos de biomassa (MME, 2015). Nesse contexto, a utilização de resíduos lignocelulósicos para a produção de bioenergia pode ser uma boa alternativa, destinando

materiais potencialmente poluidores do meio ambiente para a geração de energia e, consequentemente, de renda (MACHADO, 2011 e 2012).

O estudo de fontes de energia que possam substituir parcialmente e gradativamente o petróleo intensificou-se nos últimos anos, e os biocombustíveis têm alcançado grande destaque. O biodiesel, uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, está entre os biocombustíveis que estão sendo melhorados, podendo ser transformados em frações que respondem tão bem quanto o diesel. Biodiesel é o nome dado a ésteres alquílicos de ácidos graxos desde que atendam certos parâmetros de qualidade (ANP, 2016).

O uso do biodiesel vem sendo cada vez mais recomendado como um substituto parcial para diesel de petróleo e a biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima potencial para produção de biodiesel, derivado da transesterificação de triglicerídeos. Outro biocombustível renovável promissor é o bio-óleo também originado de biomassa, que a partir de processo de conversão térmica, é um material líquido altamente oxigenado que tem grande valor agregado.

2.2 BIOMASSA

Dentre os recursos energéticos renováveis, o aproveitamento da biomassa, em suas mais variadas formas (sólida, líquida e gasosa), tem sido muito estudado como alternativa para produção de biocombustíveis, mais limpos que os combustíveis produzidos a partir do petróleo. A biomassa é um material constituído principalmente de substâncias de origem orgânica, ou seja, de animais e vegetais (SOUZA; SORDI; OLIVA, 2002).

Kamm *et al.* (2006) definem biomassa como a matéria orgânica disponível em base renovável. Biomassa é toda matéria orgânica de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de calor, seja para uso térmico industrial, geração de eletricidade e/ou que pode ser transformada em outras formas de energias sólidas (carvão vegetal, briquetes), líquidas (etanol, biodiesel) e gasosas (biogás de lixo).

A biomassa vegetal é a principal fonte de materiais renováveis na natureza, sendo matéria-prima para a produção de bioenergia e outros produtos de interesse industrial. A biomassa vegetal; e em particular, materiais lignocelulósicos, estão disponíveis em grandes quantidades e a baixo custo. São gerados através de práticas agrícolas e florestais, indústrias de celulose, de madeira e outras agroindústrias (MA *et al.*, 2012). Entre as principais vantagens da biomassa estão: baixo custo de operação; facilidade de armazenamento e transporte; proporciona o reaproveitamento dos resíduos; fonte energética renovável e limpa; emite menos gases poluentes (CCEG, 2010).

2.2.1 Composição química da biomassa lignocelulósica

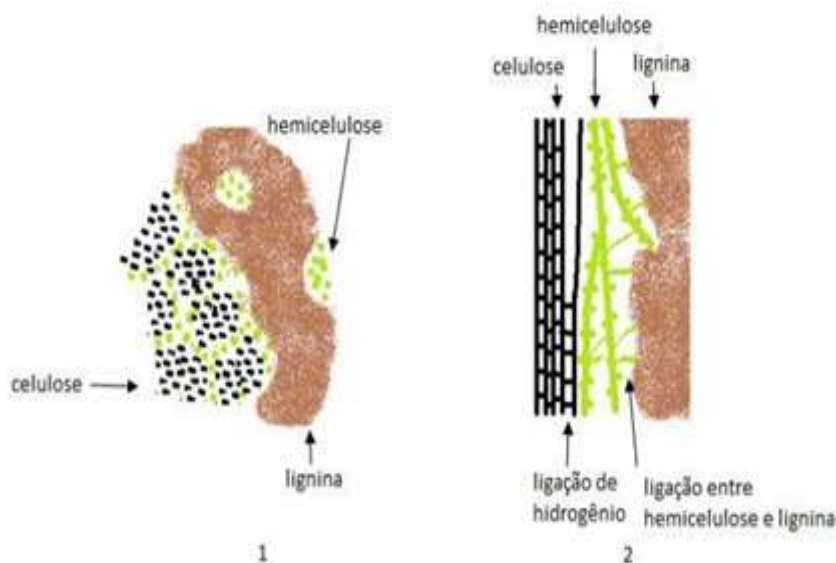
A composição química da biomassa lignocelulósica é de 40-50% de celulose, 20-40% de hemicelulose, 10-25% de lignina (STEFANIDIS *et al.*, 2014).

Abbasi (2010) cita que além de quantidades variáveis de celulose, hemicelulose e lignina, a biomassa apresenta ainda pequenas quantidades de outros produtos orgânicos e inorgânicos (extrativos), sendo estes responsáveis pelo desenvolvimento de processos para produção de combustíveis e produtos químicos e, por isso, a biomassa vegetal é considerada como resíduo lignocelulósico.

2.2.1.1 Celulose

A estrutura da celulose (Figura 1) é revestida pela hemicelulose e lignina, que de forma natural impedem a degradação enzimática e microbiana. Para um melhor entendimento da complexidade dessas estruturas, é primordial o conhecimento de suas respectivas características (CANILHA *et al.*, 2011).

Figura 1 - Estrutura da celulose.

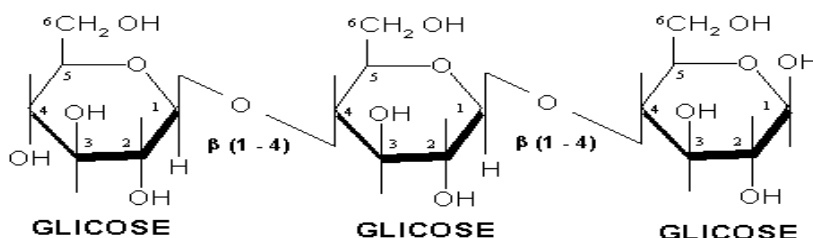


Fonte: Barros, 2017.

A celulose é o componente de maior importância dentro da parede celular (primária e secundária) e corresponde 40% da reserva de carbono existente e encontrada em todas as plantas (MORA-PALE, 2011). A parede celular primária é composta por 15-30% de massa (desidratada), por outro lado, na parede celular secundária corresponde a 40%, no qual é vista na forma de microfibrilas. As microfibrilas são formadas por várias unidades de celulose,

conectadas umas às outras em toda sua extensão por ligações de hidrogênio (Figura 2), (BRODEUR *et al.*, 2011).

Figura 2 - Estrutura molecular parcial da celulose tendo como unidades repetitivas o monômero de glicose e o dímero de glicose que é a unidade de celobiose.



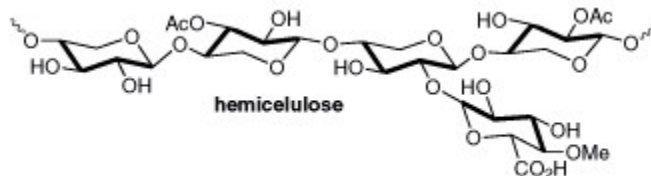
Fonte: Adaptado de Silberberg (2008).

Gambarato (2010), afirma que alto poder de resistência da celulose a tratamentos químicos e biológicos, é devido às ligações de hidrogênio as quais são responsáveis pela manutenção da rede cristalina.

2.2.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses ou polioses são polissacarídeos complexos compostos por distintas unidades de açúcares. Suas estruturas são similares às da celulose e possuem ramificações que melhoram a estabilidade e flexibilidade do agregado (SARKAR *et. al.*, 2012). Comparada à celulose, a hemicelulose é mais susceptível à hidrólise ácida, devido ao caráter amorfo destes polissacarídeos (BALAT *et al.*, 2008). Sua estrutura parcial é representada na Figura 3.

Figura 3 - Representação esquemática da hemicelulose



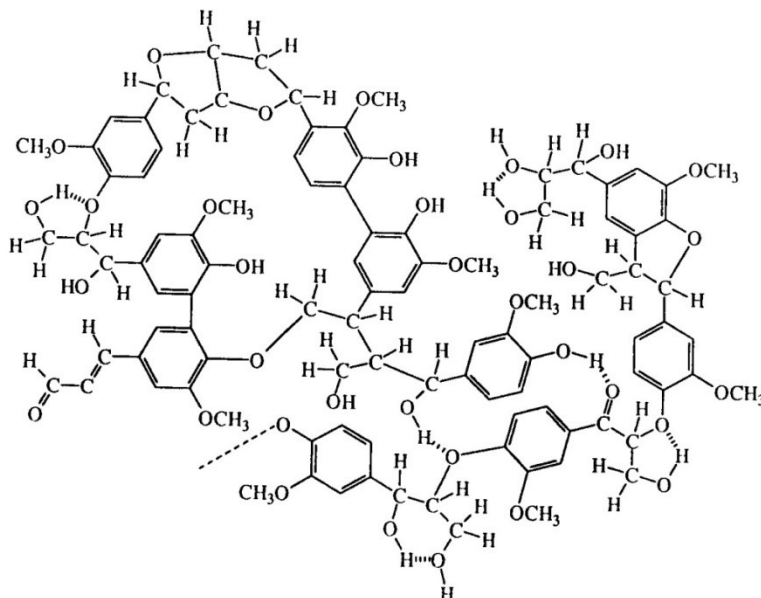
Fonte: adaptado de Ferreira (2009).

2.2.1.3 Lignina

A lignina é uma macromolécula tridimensional, amorfa e com muitas ramificações, podendo ser encontrada em larga escala tanto na lamela média, quanto na parede celular secundária das plantas, porém, numa quantidade menor, conforme Fasanella (2008). Sua estrutura é composta por um sistema aromático com unidades fenilpropânico (unidade C-9), substituídas e conectadas através de diferentes tipos de ligações, por exemplo: tipo éter

(hidroxilas primárias e secundárias, carbonilas, carboxilas, ésteres e ligações etilênicas), ou carbono-carbono (Figura 4) (RAMIRES, 2010).

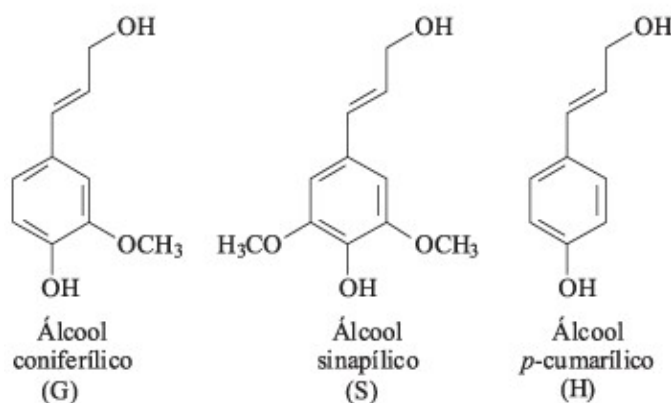
Figura 4 - Representação esquemática da lignina.



Fonte: adaptado de Fengel; Wegener (1989).

Hendriks e Zeeman (2009) acreditam que a lignina é integrada a partir da condensação oxidativa dos seguintes monômeros: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. A representação molecular desses monômeros é exposta na Figura 5.

Figura 5 - Precursores primários da lignina: a) álcool coniferílico; b) álcool sinapílico e c) álcool cumarílico.



Fonte: adaptado de Barbosa (2008).

No desenvolvimento celular, a lignina é o último componente a fazer parte da parede, envolvendo as microfibrilas celulósicas e acarretando numa maior resistência mecânica das plantas (MARABEZI, 2009). E mais, a lignina é extremamente importante no transporte de

água e nutrientes das plantas e proteção dos tecidos vegetais da degradação química e/ou biológica (CANILHA *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2008).

2.2.2 Matérias-primas de biomassa

Uma matéria orgânica é classificada como biomassa se puder ser transformada em energia (energia mecânica, térmica ou elétrica) (ANEEL, 2008).

As principais matérias-primas da biomassa lignocelulósica são colheitas de safras agrícolas, resíduos urbanos, resíduos agrícolas e resíduos florestais. Milho e cana-de-açúcar são as duas safras agrícolas mais importantes utilizadas para a produção de biocombustíveis (REN *et al.*, 2014). As fontes de biomassa serão separadas em três principais grupos: vegetais não lenhosos; vegetais lenhosos; e resíduos orgânicos.

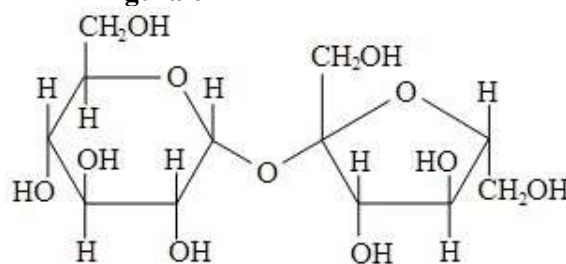
2.2.2.1 Vegetais não lenhosos

Os vegetais não lenhosos são aqueles produzidos a partir de cultivos anuais, e são classificados de acordo com sua principal substância de armazenamento de energia.

Esta categoria possui maior teor de umidade, quando comparado com os vegetais lenhosos, e seu uso em geral exige inicialmente uma conversão em outro produto energético mais adequado. Como exemplo tem-se a cana-de-açúcar, cujo valor energético está associado ao conteúdo de celulose, amido, açúcares e lipídeos, que por sua vez, determinam o tipo de produto energético que se pode obter.

Dentro do grupo de vegetais não lenhosos, há cinco principais grupos que se diferenciam com relação ao tecido de armazenamento: sacarídeos; celulósicos, amiláceas, oleaginosas, e aquáticas (VIEIRA, 2010). No grupo dos sacarídeos encontra-se a sacarose, produzida a partir de uma molécula de glicose e uma de frutose (Figura 6). Esses açúcares geralmente são utilizados para fermentação e produção de etanol.

Figura 6 - Estrutura da sacarose

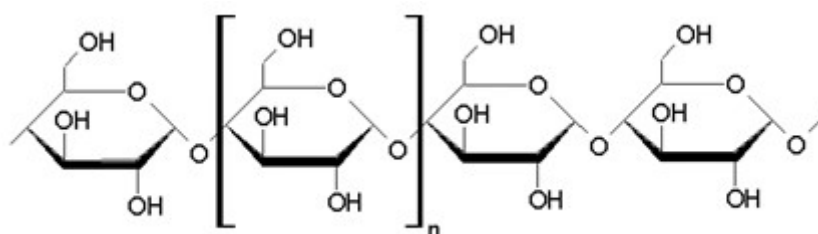


Fonte: Fengel; Wegener (1989).

No grupo celulósico, a celulose é um dos constituintes principais da parede celular de todos os vegetais. No entanto, outros vegetais que não possuem como tecido de reserva a sacarose, amido ou óleo, são contemplados sendo de utilidade energética somente sua estrutura morfológica. Nesse grupo pode ser citado como exemplo o capim-elefante e o capim energia.

O terceiro grupo é representado pelos amiláceos, vegetais que possuem como tecido de armazenamento o amido (Figura 7), complexos, que devem ser transformados para obtenção de açúcares mais simples para fermentação, citando-se como exemplos o milho, a mandioca e a batata-doce.

Figura 7 - Estrutura da amilose.



Fonte: Fengel; Wegener (1989).

No grupo das oleaginosas estão os vegetais que possuem óleos e gorduras que podem ser extraídos através de processos adequados. Os óleos extraídos são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), que na temperatura de 20 °C exibem aspecto líquido. As gorduras distinguem-se dos óleos por apresentar um aspecto sólido à temperatura de 20 °C. São formados predominantemente por triglicerídeos, compostos resultantes da condensação entre um glicerol e os ácidos graxos. Como exemplos têm-se o óleo de girassol, óleo de soja e óleo de mamona.

Finalmente, no grupo aquáticos existem as plantas aquáticas que possuem potencial para geração de energia, tendo como exemplos as algas e microalgas.

2.2.2.2 Vegetais lenhosos

Nessa classe estão os vegetais que produzem madeira como tecido de suporte e destacam-se as florestas plantadas. Do ponto de vista energético, essa produção de madeira faz com que, por meio de processos e tecnologias específicos, haja a disponibilidade de conversão de energia.

2.2.2.3 Resíduos orgânicos

Nessa categoria estão os diversos subprodutos das atividades agrícolas (subprodutos florestais, palha, poda, bagaços), agropecuárias (biogás de dejetos de bovinos, suínos e aves), agroindustriais (indústria agro-alimentar e agropecuária), efluentes domésticos e resíduos sólidos urbanos (lixo orgânico de uma maneira geral), como resíduos lignocelulósicos que podem ser utilizados como combustíveis (VIEIRA, 2010).

O Brasil produziu 78,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos, no ano de 2014, nos quais praticamente 1/3 constituía biomassa lignocelulósica podendo ser utilizada para produção de energia (ABRELPE, 2014).

A principal fonte para gerar energia da biomassa está nos resíduos. A energia é obtida através da combustão da lenha, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos florestais, resíduos agrícolas, casca de arroz, excrementos de animais, entre outras matérias orgânicas.

Segundo Filho (2018), existem diversos motivos para a biomassa ter se revigorado a partir de 1992. Um dos fatores foi o avanço da tecnologia relativa à conversão da biomassa, apresentando hoje baixo custo e maior eficiência em sua conversão, diferentemente do que acontecera anteriormente. A segunda razão é o setor agrícola estar produzindo cada vez mais quantidades excedentes de alimentos e, conseqüentemente de seus rejeitos. Esta situação levou a uma política de redução dos excedentes, reduzindo conseqüentemente os passivos ambientais causados pelos rejeitos. O terceiro estímulo trata-se da mudança climática, devido aos níveis elevados de emissões de gases com efeito de estufa (CO_2 , CH_4 , entre outros), o qual tornou-se um grande estímulo às energias renováveis em geral.

A biomassa também possui muito baixo teor de enxofre, que é amigável com o meio ambiente (MEI *et al.*, 2016).

2.2.2.4 Óleos vegetais

Os óleos vegetais são gorduras(ou lipídeos) extraídas das plantas, quase que exclusivamente a partir das sementes. Os óleos são formados por triacilgliceróis (que é a união de três ácidos graxos a uma molécula de glicerol) e, devido a essa natureza química apolar, são insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos (RODRIGUES, 2011).

Os óleos vegetais são considerados líquidos que são extraídos das frutas e sementes de plantas. Diversas fontes podem servir de matéria-prima para a sua extração destacando-se: azeite de oliva, óleo de abacate, óleo de amêndoas, óleo de andiroba, óleo de buriti, óleo de castanha do Pará, óleo de chia, óleo de coco babaçu, óleo de copaíba, óleo de gérmen de trigo,

óleo de licuri, óleo de macadâmia, óleo de macaúba, óleo de mamona rícino, óleo de palma, óleo de pêssego, óleo de semente de uva, dentre outros (MIRABELLA, 2014).

Os ácidos graxos são compostos de carbono e hidrogênio contendo numa das suas extremidades um grupo carboxílico e variam de acordo com o número de carbonos e com a posição da insaturação (GONZALES *et al.*, 2008; SILVA, 2010; RODRIGUES, 2011).

Os óleos vegetais diferem um dos outros pelo tipo de ácidos graxos que constituem sua molécula. Os ácidos graxos são facilmente obtidos a partir da quebra do óleo em glicerol e três moléculas de ácido, no qual se tem a variação do grau de insaturação e do tamanho da cadeia. Os principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.

Nome Comum	Nomenclatura	Estrutura	Fórmula Molecular
Laurítico	Dodecanóico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Esteárico	Octadecanóico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Oléico	9-cis-Octadecanóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Ricinoleico	12-Hidroxi-9-cis-Octadecenóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
Linoleico	9,12-cis-octadecadienóico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	9,12,15-cis-Octadecatrienóico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Araquidônico	Eicosanóico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Beénico	Docosonóico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Erúico	13-cis-Docosenóico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Lignocérico	Tetracosanóico	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂

Fonte: Adaptado de Triantafyllidis *et al.*, 2013.

A utilização de óleos vegetais como uma das variantes energéticas da biomassa vem sendo pesquisada cada vez mais (MIRABELLA, 2014). A cada dia aumenta o interesse de empresas e governos pela busca de viabilidade econômica para os produtos, sub-produtos e resíduos dos processos produtivos, diminuindo os impactos no meio ambiente, estimulando a não-geração de resíduos, a reciclagem de matérias-primas e/ou subprodutos e evitando a geração de passivos ambientais, no conceito de tecnologias limpas.

Dessa forma, a reciclagem de resíduos agrícolas e agro-industriais vem ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque os resíduos representam "matérias primas"

de baixo custo, mas, principalmente, porque os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais altos (MIRANDA, 2015).

Os principais óleos vegetais comestíveis são soja, canola, palma, girassol, farelo de arroz, azeitona, óleos de cártamo, milho, coco e amêndoa. Foi relatado que o óleo de palma representa 33% da produção mundial de óleos vegetais comestíveis, seguido do óleo de soja com 27% (GUI, LEE, BHATIA, 2008).

O uso de óleos comestíveis como matéria-prima para a produção de biodiesel leva a uma discussão do ponto de vista de seu uso como alimento (DHAWANE, KUMAR, HALDER, 2016). Além disso, o alto custo dos óleos comestíveis, devido ao custo total do processo, da matéria-prima e da formação do glicerol, torna sua comercialização em larga escala inviável (KULKARNI, 2006).

A utilização de resíduos de óleos comestíveis e de óleos não comestíveis vem atraindo pesquisas para que sejam utilizados como um matéria-prima de produção de biodiesel. As propriedades físicas e químicas dos resíduos de óleos comestíveis são semelhantes aos óleos comestíveis virgens. Mas o teor de ácidos graxos livres (FFAs) nos óleos residuais são mais elevados (DEMIRBAS, 2009). Um maior teor de ácidos graxos pode levar a reações laterais indesejadas, como a saponificação, levando a cuidados extras nas reações de transesterificação (MAHESH, 2015).

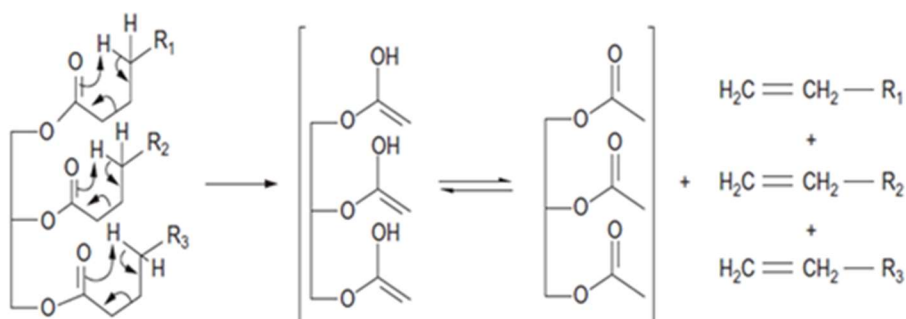
2.2.3 Conversão da biomassa em biocombustível

Existem várias tecnologias utilizadas para aproveitamento da biomassa em biocombustível. Cada uma origina produtos diferentes e está em um nível diferente do ponto de vista tecnológico. As técnicas mais importantes para conversão da biomassa são: queima direta, queima com cogeração, craqueamento, digestão anaeróbia, fermentação, gaseificação, hidrólise, liquefação, transesterificação e pirólise. Os processos de transesterificação e pirólise vêm se destacando na preparação de biodiesel (FERREIRA, 2009).

A transesterificação é um processo químico em que óleos e gorduras reagem com um produto intermediário ativo (metóxido de sódio ou etóxido de sódio), oriundo da reação entre álcoois (metanol ou etanol) e uma base (hidróxido de sódio ou de potássio). Os produtos dessa reação química são a glicerina e uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos (biodiesel). O biodiesel tem características físico-químicas muito semelhantes às do óleo diesel e, portanto, pode ser usado em motores de combustão interna, de uso veicular ou estacionário (ANEEL, 2008).

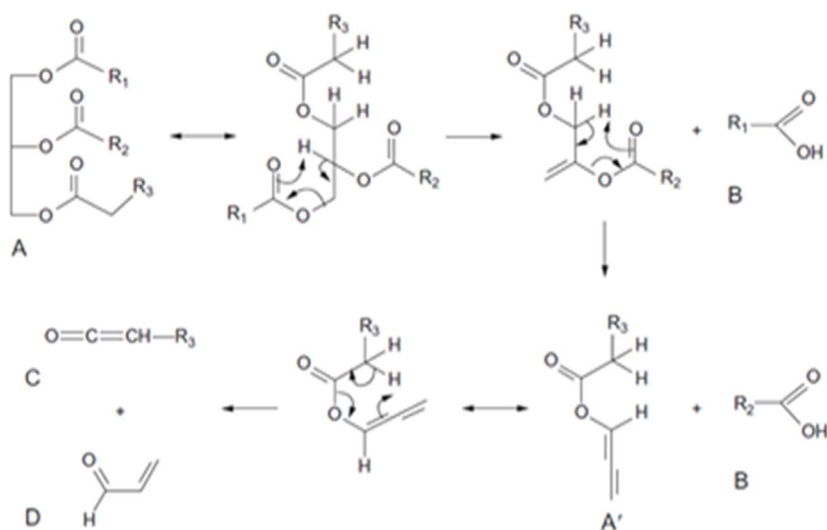
A conversão de óleos vegetais produz ácidos graxos que perdem CO ou CO₂, para gerar hidrocarbonetos semelhantes aos de origem do refino do petróleo quando submetidos a processo de craqueamento térmico, craqueamento termocatalítico ou hidrocrackeamento catalítico, (GONZALES *et al.*, 2008). Segundo Triantafyllidis *et al.* (2013), o mecanismo pode ser dividido em duas rotas distintas, que podem ocorrer simultaneamente. No craqueamento primário ocorre a formação de ácidos graxos a partir da decomposição térmica e consequentemente quebra das ligações C–O, das moléculas de glicerol dos triglicerídeos, podendo ser explicado pela transferência de hidrogênios do tipo β e pela transferência de hidrogênios do tipo γ. Os mecanismos sugeridos estão apresentados nas Figuras 8 e 9.

Figura 8 - Mecanismo de transferência de hidrogênio γ.



Fonte: Triantafyllidis *et al.*, 2013.

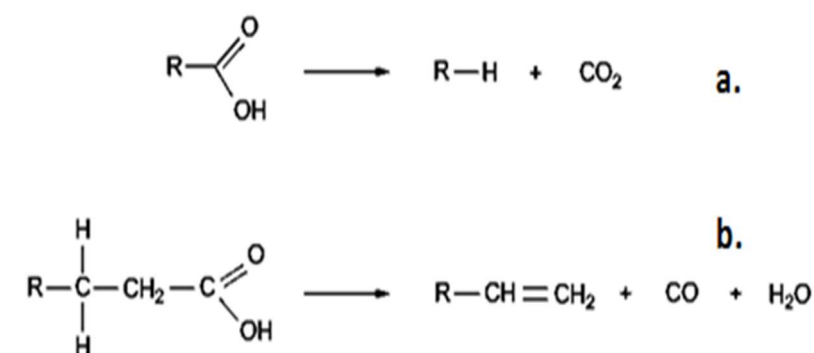
Figura 9 - Mecanismo de transferência de hidrogênioβ.



Fonte: Triantafyllidis *et al.*, 2013.

Outra etapa é evidenciada pela ocorrência da reação de desoxigenação que pode ser subdividida em duas diferentes reações, a reação de descarboxilação e reação de descarbonilação, onde ocorre a formação de hidrocarbonetos lineares saturados ou insaturados com uma cadeia carbônica menor do que a cadeia original. A descarbonilação (Figura 10.b) é caracterizada pela formação de olefinas a partir da remoção do grupo carbonila e consequente formação de água e monóxido de carbono como subproduto. Na reação de descarboxilação o grupo carboxílico dá formação a um hidrocarboneto parafínico e CO₂ (Figura 10.a) (FRETY *et al.*, 2011; TRIANTAFYLLIDIS *et al.*, 2013).

Figura 10 - Rotas da reação de desoxigenação **a.** reação de descarboxilação e **b.** reação de descarbonilação.



Fonte: Triantafyllidis *et al.*, 2013.

A pirólise ou carbonização é o mais simples e mais antigo processo de conversão de um combustível em outro de melhor qualidade. O processo consiste em aquecer o material original (normalmente entre 300 °C e 500 °C), na “quase ausência” de ar, até que o material volátil seja retirado. A pirólise térmica opera em altas temperaturas (500 a 700 °C), e produz em grande parte gases e produtos que contenham hidrocarbonetos de cadeia linear (CESAR, BATALHA, ZOPELARI, 2013). A pirólise termocatalítica ocorre em temperaturas mais baixas, 450 °C. A presença do catalisador não só reduz as temperaturas da reação mas também permite a obtenção de frações específicas (gás, gasolina ou óleo diesel), devido à sua propriedade seletiva. O nível de acidez, a porosidade do material e outros fatores contribuem para a seletividade dos catalisadores (STEFANIDIS, 2014).

Ramya *et al.* (2012) estudaram a produção de biocombustíveis, através de craqueamento catalítico de óleo de pinhão manso utilizando o catalisador AIMCM-41, e obtiveram como produtos, hidrocarbonetos menores que C18. Assim, o catalisador AIMCM-41 (Si/Al=18) foi considerado um catalisador ativo, pois converteu 65% do óleo de pinhão manso produzindo 39% de bio-óleo.

2.2.3.1 Pirólise Rápida

Em 1966 foi publicada a primeira descrição do sistema totalmente acoplado Py-GCMS, usando um pirolisador de Ponto de Curie acoplado à cromatógrafo em fase gasosa e a um espectrômetro de massas (VALLMIN *et al.*, 1966). Contudo, apenas em 1979, com o advento da coluna capilar de sílica fundida, observou-se um grande progresso no uso dessa técnica.

A pirólise analítica é extensivamente utilizada, particularmente a técnica Py-GCMS (pirolisador acoplado a um cromatógrafo a gás e a um espectrômetro de massas), em que a caracterização das amostras é feita com análises separativas dos pirolisados on-line (JAMES, 2012).

A pirólise pode ser definida como a decomposição térmica do material orgânico através da aplicação de calor sem a adição de ar extra ou oxigênio. A pirólise ocorre tipicamente sob pressão e temperaturas de operação acima de 430 °C. Difere da combustão na medida em que ocorre na ausência de ar e, portanto, não ocorre oxidação (ISAHAK, 2012).

Trata-se de um processo onde ocorre uma ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto pela ação do calor em um ambiente com pouco ou nenhum oxigênio formando subprodutos úteis de decomposição térmica, tais como óleo de pirólise, um tipo de combustível sintético e vários gases que são utilizados em processos industriais (CASTRO, 2010).

A pirólise reduz impacto ambiental devido à baixa emissão de gases e a reutilização de resíduos agrícolas e industriais (KIM *et al.*, 2013). As sementes de oleaginosas são uma matéria-prima adequada para produção de bio-óleo devido ao bom rendimento.

É uma promissora rota de conversão termoquímica, desempenhando um papel vital na conversão da biomassa (YANG, 2007; SHEN, 2010a e 2010b). Ela pode ser lenta, rápida, ultra-rápida, catalítica e à vácuo. Em cada uma destas se podem empregar reatores de leito fixo ou de leito fluidizado (MORAES, 2011).

Segundo Bridgwater (2012), os fatores essenciais para o processo de pirólise rápida visando a um maior rendimento de líquidos são: quando se tem altas taxas de aquecimento e taxas de transferência de calor muito elevadas na interface de reação da partícula da biomassa requer uma biomassa finamente moída, inferior a 3 mm, já que a biomassa tem baixa condutividade térmica; a temperatura da pirólise para as reações deve ser cuidadosamente controlado em torno de 500 °C para maximizar o rendimento de líquido. O líquido produzido da pirólise (bio-óleo) é geralmente de cor marrom-escuro e se aproxima da biomassa na composição elementar. É composto de uma mistura complexa de hidrocarbonetos oxigenados

contendo água vinda tanto da umidade da matéria-prima, quanto das reações ocorridas durante a pirólise.

2.2.3.2 Pirólise catalítica

A pirólise catalítica da biomassa tem sido estudada no intuito de obter um bio-óleo de alta qualidade, com baixo teor de compostos oxigenados. Catalisadores ácidos têm sido primariamente estudados na transformação do bio-óleo visando à redução no teor de oxigênio dessas moléculas. Um problema importante durante a reação de desoxigenação é a desativação desses catalisadores. O coqueamento dos catalisadores é atribuído à condensação de componentes fenólicos, especialmente de alto peso molecular (STEFANIDIS, 2013).

O uso de um catalisador durante a pirólise rápida não só pode melhorar a qualidade do bio-óleo, mas também aumentar seu rendimento. Portanto, um passo importante no sucesso da pirólise catalítica é a seleção do catalisador (YU, 2012).

Catalisadores heterogêneos são evidenciados na literatura como promotores na redução do teor de compostos oxigenados, e também com o aumento do teor de hidrocarbonetos. Muitos tipos têm sido testados na pirólise catalítica da biomassa, incluindo a ZSM-5, zeólita beta, Y, mordenita, AlMCM-41, SBA-15, MFI e sílica alumina (ZHANG, 2010).

2.2.4 Produtos da pirólise - Bio-óleo

O bio-óleo é uma mistura complexa que consiste de uma centena de compostos orgânicos, que incluem principalmente álcoois, ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas e fenóis derivados oligoméricos da lignina. É fato que as propriedades do óleo proveniente do petróleo pesado são significativamente diferentes do bio-óleo proveniente do processo de pirólise da biomassa. Por exemplo, o poder calorífico do bio-óleo proveniente da pirólise da casca de arroz e da madeira é de 16-19 MJ/kg, cerca de quase 50% do óleo proveniente do petróleo (40 MJ/kg) (ZHANG, 2010).

A composição química do bio-óleo está diretamente relacionada às suas propriedades. Por exemplo, um alto teor de ácidos carboxílicos leva a um alto valor de ácido que resulta em corrosão de peças metálicas. Um alto nível de compostos nitrogenados conduz à emissão de NO_x quando queimados, enquanto o alto nível de compostos oxigenados e o conteúdo de umidade produzem um baixo poder calorífico. A melhoria da qualidade do bio-óleo ocorre através de duas vias principais: hidredesoxigenação (HDO) e craqueamento catalítico. O processo HDO é realizado em atmosfera de hidrogênio (H₂), e alta pressão resultando em

produtos de bio-óleo de alta qualidade equivalentes aos do petróleo bruto (FIGUEIREDO, 2007).

Segundo Qiang *et al.*, (2009), as propriedades do bio-óleo geralmente incluem altas quantidades de água, oxigenados, cinzas e sólidos, baixos valores de pH, alta viscosidade, instabilidade química e térmica, baixo poder calorífico, fraca ignição e propriedades de combustão. Por exemplo, altas quantidades de oxigenados levam a instabilidade térmica, que dificulta na estabilidade durante armazenagem do bio-óleo, e alta acidez. Entretanto, aldeídos e fenóis no bio-óleo são instáveis, insaturados e facilmente formam macromoléculas por polimerização, principalmente em condições ácidas, que aumentam a viscosidade e diminuem a fluidez.

Apesar destas deficiências nas propriedades deste biocombustível, o bio-óleo também possui propriedades bastante promissoras como menor toxicidade, boa lubricidade e maior biodegradabilidade em relação aos combustíveis derivados do petróleo. Com isso, se fazem necessárias melhorias na qualidade do bio-óleo para que se torne viável a sua aplicação como líquido combustível (COSTA, 1999).

Então, o uso direto de bio-óleo como combustível convencional ou matéria-prima química apresenta vários desafios devido à sua alta viscosidade, baixo poder calorífico, corrosividade e instabilidade (KATAGI *et al.*, 2011; BIRADAR *et al.*, 2014). Para superar essas dificuldades, a utilização de um catalisador na produção do bio-óleo é amplamente praticada.

2.2.5 Catalisadores usados em pirólise catalítica

Os catalisadores são compostos capazes de acelerar e melhorar uma reação, pois os mesmos diminuem a energia de ativação necessária para que a reação ocorra e de acordo com suas propriedades como acidez, porosidade, cristalinidade, entre outros, influenciam na obtenção de produtos desejados.

Os suportes podem influenciar nas propriedades dos catalisadores. O suporte tem a função de aumentar a dispersão da fase ativa, de modificar os processos de ativação, de limitar a sinterização da fase ativa, de modificar as propriedades eletrônicas das partículas metálicas (SILVA *et al.*, 2008). Os suportes também ajudam a concentrar as espécies reativas e a adsorver, em partes, os possíveis venenos de uma carga.

Nos processos catalíticos, o níquel é muito utilizado, tendo a capacidade de quebrar ligações O-H, O-C, C-H e C-C. Para os processos de hidrocrackeamento, faz-se necessário o uso de catalisadores de níquel suportado, pois além das características do níquel, a presença de

sítios específicos do suporte permite ao catalisador ter um aumento na atividade, seletividade e estabilidade (RODRIGUES, 2011).

Alguns suportes como alumina (Al_2O_3) e sílica-alumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), tem um papel importante na reação, pois suas características ácidas conseguem junto ao metal desenvolver um catalisador bifuncional (OLIVEIRA, 2008).

No caso das reações de craqueamento catalítico os catalisadores de sítios ácidos, como a Al_2O_3 , são seletivos para reações de ciclização e isomerização da cadeia carbônica, obtendo hidrocarbonetos semelhantes à gasolina (GOLDEMBERG, 2004).

Estudos sobre catalisadores para uso em pirólise catalítica rápida vem sendo intensificados nos últimos anos. Inicialmente, as zeólitas foram amplamente estudadas como catalisadores, uma vez que são eficazes na conversão de compostos altamente oxigenados para hidrocarbonetos aromáticos. O uso de catalisadores ZSM-5, Al-MCM-41, Al-MSU-F ou MI-575 em pirólise de biomassa resultou em níveis mais elevados de hidrocarbonetos aromáticos e níveis mais baixos de produtos oxigenados derivados de lignina (MURATA *et al.*, 2012).

A zeólita H-ZSM-5 e a b-zeólita utilizadas como catalisadores na pirólise rápida de resíduos de pinhão manso, resultaram na formação de mais de 90% de produtos aromáticos. Além disso, a comparação de várias zeólitas sintetizadas e comercialmente disponíveis foi realizada usando um reator semi-contínuo. Verificou-se um rendimento em hidrocarbonetos máximo de 16% em peso com catalisadores ZSM-5 de Ni, Co, Fe e Ga substituídos (STUART, 2013).

A ZSM-12 é uma zeólita microporosa e sua primeira síntese foi realizada por Rosinski e Rubin em 1974. A ZSM-12 tem um sistema unidimensional de anéis de 12-membros (12MR), num sistema de canais com abertura de poro de 5,7 x 6,1 Å. A forma ácida da ZSM-12 tem sido empregada com muito êxito na catálise em craqueamento, hidrocraqueamento e vários outros processos de refino de petróleo. A forma rica em alumínio da ZSM-12 seria particularmente útil nestes processos, devido à sua maior densidade de sítios ácidos e capacidade de transferir hidrogênio. Outras propriedades interessantes da ZSM-12 é o notável tempo de estabilidade para várias reações de conversão de hidrocarbonetos (GOPAL *et al.*, 2001).

A modificação dos catalisadores pela adição superficial de óxidos metálicos pode ser realizada por impregnação, que tem a vantagem de ter baixo custo de produção e são adequados para realizar a pirólise rápida da biomassa, gerando vapores, como o caso de catalisadores de cerâmica suportados (KAEWPENGKROW, ATONG, SRICHAROENCHAIKUL 2014a; KAEWPENGKROW, ATONG, SRICHAROENCHAIKUL, 2014b; LU *et al.*, 2010).

O uso de catalisadores mesoporosos também tem atraído muito interesse devido à sua potencial capacidade de converter compostos complexos grandes em produtos líquidos mais simples. Em particular, os mesoporos de carvões ativados (CAs) tem um papel importante na conversão efetiva de compostos de hidrocarbonetos pesados em frações mais leves (Wang *et al.*, 2016). Devido às suas estruturas altamente porosas, os CAs têm sido amplamente utilizados como suporte na preparação de catalisadores para a conversão de hidrocarbonetos pesados, uma vez que os mesoporos melhoram muito a dispersão de íons metálicos e também facilitam o transporte de moléculas reagentes (SHEN, GU, 2010; ZHANG *et al.*, 2010; TONG *et al.*, 2011).

Alguns catalisadores à base de metal de transição, incluindo os três metais nobres, Pt, Pd e Ru, e catalisadores à base de carvão ativado tem sido utilizados para reações de desoxigenação visando a transformação de compostos pesados em frações mais leves (KAEWPENGKROW, ATONG, SRICHAROENCHAikul, 2014b).

Utilizando como biomassa o tronco, casca e as fibras da palma, Bahri (2012), realizou pirólises catalíticas conduzidas em um reator de pirólise utilizando 50 gramas de biomassa e 1,5 gramas do catalisador Ni/NZA, a uma temperatura de 320°C. Ele investigou o efeito da proporção de níquel/catalisador de 1, 3 e 5% p/p, respectivamente na zeólita natural ativada (NZA). O resultado máximo na produção de bio-óleo foi de 63,0% ocorrendo com o catalisador 3%Ni/NZA.

Thangalazhy-Gopakumar (2012), estudaram a pirólise catalítica de uma biomassa utilizando catalisadores metálicos (Ni, Co, Mo, e Pt), suportados na zeólita H⁺ ZSM-5. A reação aconteceu com alta pressão de H₂, variando na faixa de 100-400 psi, e foi observado um aumento significativo em hidrocarbonetos aromáticos quando comparado com apenas a zeólita a 400 psi. Em média, 42,5% em peso da biomassa foram convertidas em hidrocarbonetos.

Santos *et al.* (2015a) avaliaram o potencial das sementes de mangaba como nova matriz para a produção de bio-óleo. Os experimentos foram realizados com diferentes temperaturas (450 °C e 600 °C), massa de amostra (5 e 11 g) e aquecimento prévio (com ou sem), com as melhores condições em 600 °C, 11 g de sementes e aquecimento prévio do forno. A análise GC/MS identificou os ácidos carboxílicos e os hidrocarbonetos como os principais componentes, Além da presença de outros compostos, como furanos, fenóis, nitrilos, aldeídos, cetonas e amidas (WANG, 2013).

Desenvolvimentos recentes no campo da pirólise da lignina levaram a um interesse renovado na aplicação de catalisadores variados (por exemplo, metal inorgânico, metal de transição, metal nobre e zeólita), para evitar essas desvantagens. Entre vários materiais, a zeólita HZSM-5, é conhecida como excelente catalisador de desoxigenação para a produção de

bio-óleo com hidrocarbonetos de baixo teor de oxigênio, contendo aromáticos de valor agregado, tais como benzeno, tolueno e *p*-xileno (MURATA, 2012).

Kima *et al.* (2017) investigaram o efeito de vários parâmetros sobre a pirólise catalítica da lignina e a origem do hidrocarboneto aromático (AH) obtido usando HZSM-5 compostos por diferentes proporções molares de Si/Al (30-280). O benzeno, tolueno, etilbenzeno e *p*-xileno produzidos como principais espécies de AH, e outros fenólicos, bem como ácidos graxos também foram detectados como produtos de pirólise da lignina. A acidez de HZSM-5 foi inversamente proporcional à relação molar de Si/Al. O rendimento de AH aumentou proporcionalmente com o aumento da acidez do catalisador.

O aluminossilicato mesoporoso Al-MCM-41 pode ser considerado um catalisador para pirólise de biomassa com sua porosidade específica e propriedades ácidas (ampla área superficial, acidez moderada). O Al-MCM-41 puro ou combinado com a zeólita ZSM-5 são muito ativos no craqueamento catalítico do óleo de palma para a produção de gasolina. Os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis participam cada um, na pirólise da biomassa por meio de diferentes mecanismos (ILIOPOULOU, 2007).

A família de catalisadores mesoporosos do tipo SBA (Santa Barbara Amorphous), tem tamanho de poro na faixa entre 20 – 300 Å e blocos de copolímeros não-iônicos como agentes direcionadores de estrutura. A SBA-15 possui uma área superficial superior a 1000 m²/g com diâmetro de poro largo e uma alta espessura da parede do poro. A SBA-15 tem se mostrado promissora para a separação seletiva de moléculas de poros largos (KATIIYAR, 2006). A SBA-15 é um material mesoporoso hexagonal bidimensional com alta estabilidade hidrotérmica superior à do MCM-41 (LI, 2010).

Zafar *et al.* (2016) investigaram a interação de ácidos graxos com a calcita mineral marinha comum. Os testes de pirólise rápida foram conduzidas com amostras de calcita e ácido mirístico, e foram comparadas com experimentos semelhantes sobre ácido mirístico puro e sobre sais de um ácido graxo. A pirólise do ácido mirístico puro formou uma série de ácidos graxos não saturados e saturados de baixo peso molecular, um aldeído e uma série homóloga de cetonas saturadas e não saturadas. A abundância de hidrocarbonetos em relação às cetonas nos pirolisados correlacionou-se negativamente com a proporção de ácidos graxos adsorvidos à superfície da calcita.

Araújo *et al.* (2017) estudaram a influência do catalisador AlMCM-41 no processo de pirólise térmica e pirólise térmico-catalítica para transformar o óleo de girassol em biocombustível. Nesse estudo foram obtidas duas frações líquidas da pirólise térmica e térmico-catalítica do óleo de girassol: a primeira nomeada bio-óleo, que é uma mistura de

hidrocarbonetos semelhante ao diesel mineral; a segunda, que foi nomeada fração ácida, é composta principalmente de componentes de alta acidez. Foi observado por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GC/MS) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), que a proporção de ácido presente na fração de bio-óleo sem o catalisador é maior do que a proporção de ácidos na fração de bio-óleo com catalisador, o que indica que ocorreu a desoxigenação dos produtos. Assim, os pesquisadores concluíram que a presença do catalisador reduziu a produção de produtos ácidos, indicando aumento da descarbonilação/descarboxilação, melhorando assim a qualidade do bio-óleo obtido. A presença de sítios ácidos no catalisador AlMCM-41 foi eficaz para a pirólise do óleo.

Chang *et al.* (2017) realizaram estudo da pirólise rápida contínua de óleo de cozinha residual (WCO), em condições isotérmicas usando *pellets* de catalisador com um aglutinante (bentonita), carregado com 25% em peso de materiais ativos, incluindo: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 , NaOH e CaO. Os experimentos foram realizados em um pirolisador com temperaturas de pirólise variando de 450 °C à 550 °C. Foi obtido um baixo valor ácido ($\text{AV} < 0,5 \text{ mg KOH/g}$) óleos pirolíticos (PO). Testes realizados com 12 horas de duração, com estes catalisadores, mostraram que o CaO pode produzir um PO com um AV próximo a zero. As propriedades físicas do óleo de bio-gasolina (BGO) e do óleo biodegradável (BDO) quando separadas do PO quase atende às especificações da gasolina de petróleo comercial e diesel, exceto com relação ao índice de octanas do BGO (76). O uso dos outros catalisadores (Na_2CO_3 e NaOH) levou à formação de material semelhante ao sabão sugerindo que o CaO foi o catalisador mais adequado para a pirólise da WCO.

Kaewpengkrow, Atong e Sricharoenchaikul (2014b) investigaram o efeito do uso de vários catalisadores de óxidos metálicos suportados em carvão ativado, na pirólise de resíduos de pinhão manso. Um suporte de carvão ativado (CA) comercial, foi impregnado com sais dos metais Ce, Pd, Ru ou Ni, calcinados a 250°C, para produzir os catalisadores M/CA a 5% em peso, o que foram então avaliados quanto à sua capacidade de desoxigenação catalítica e seletividade para compostos desejáveis. Sem catalisador, os principais produtos foram vapor de ácidos graxos (60,74 %), enquanto compostos hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos foram apresentados em apenas 11,32 %. Os catalisadores reduziram os produtos contendo oxigênio (incluindo ácidos carboxílicos), sendo Ce/CA o mais efetivo catalisador. Aumentando a relação resíduos de pinhão manso e catalisador (pinhão manso/cat) à 1:10 aumentou o rendimento de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos na ordem de $\text{Ce/CA} > \text{CA} > \text{Pd/CA} > \text{Ni/CA}$, com a maior proporção total de hidrocarbonetos obtida sendo de 86,57%. Assim, esses catalisadores foram eficazes para a desoxigenação dos vapores de pirólise para formar hidrocarbonetos, com Ce/CA

com Pd/CA e Ni/CA como catalisadores promissores. O desempenho geral destes catalisadores foi aceitável e eles podem ser utilizados na produção do bio-óleo.

Soongprasit, Sricharoenchaikul e Atong (2017) realizaram estudos com resíduos de sementes de pimenta *Millettia* (*Pongamia*) que contém resíduos de óleo de 20% (p/p) após o processo de extração de óleo. A pirólise rápida do material foi realizada a 400 °C, 500 °C e 600 °C em um micro-pirolisador de batelada interligado a um cromatógrafo gasoso-espectrômetro de massa (Py-GC/MS). Os produtos pirolíticos continham um elevado nível de compostos oxigenados (34,1-66,5%) e nitrogenados, proporcionando propriedades de combustível precárias, como uma alta acidez e viscosidade.

Os pesquisadores introduziram então um catalisador zeolítico (USY) verificando que os compostos oxigenados sofreram reações de descarbonilação, descarboxilação, desidratação e conversão adicional em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Investigaram a influência da temperatura de reação e a relação biomassa:massa de catalisador e tamanho de partícula. O catalisador USY promoveu a formação de cadeias de hidrocarbonetos mais curtas por descarboxilação e desalquilação dos compostos alquilados. Assim, a partir dos resultados catalíticos, foi estabelecida a utilização de USY como um catalisador potencial na pirólise da biomassa utilizada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais necessários à realização dos experimentos, bem como o procedimento experimental que compreende as seguintes etapas: preparação dos catalisadores, caracterização físico-química dos materiais preparados e dos suportes por difração de raios-X, área superficial específica, redução à temperatura programada, acidez via TG e análise termogravimétrica, caracterização dos ácidos graxos via análise termogravimétrica, realização de reações de pirólises como método para avaliar catalisadores (e suportes) e caracterizar bio-óleos produzidos.

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho a biomassa utilizada foi o capim energia para estudo da pirólise catalítica e os ácidos oleico e mirístico, como modelo de ácido graxo.

Os suportes usados foram, respectivamente, a Al_2O_3 (Al_2O_3 de transição, marca Pural Sasol), a SiO_2 (sílica comercial marca Kali Chemie AF125), a zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ marca Sentex Industrial Ltda, em forma de pó.

3.2 MÉTODOS

Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação úmida. Este mesmo método foi utilizado para tratar os suportes. A zeólita HZSM-5 foi sintetizada a partir da zeólita comercial $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, que foi submetida a uma decomposição térmica liberando NH_3 e formando HZSM-5.

Os métodos de caracterização empregados visavam a estudar características estruturais e de acidez.

3.2.1 Preparação de catalisadores

3.2.1.1 Catalisadores suportados e suportes tratados

Para o desenvolvimento deste trabalho foram preparadas duas categorias de materiais: catalisadores metálicos suportados e suportes.

Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação úmida, partindo de uma solução aquosa do sal nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ da Merck PA), preparada a partir da quantidade calculada de sal para obter 10% de NiO incorporado. Inicialmente foram pesadas 10g de suporte SiO_2 e essa massa foi colocada em um balão de

fundo redondo, com capacidade de 250 mL e, em seguida, o volume da solução do sal de níquel (10 mL) foi adicionado ao balão que foi acoplado ao condensador do rota-evaporador, onde o sistema foi aquecido à temperatura de 110 °C, e mantido sob agitação por 2 horas. Após esse tempo, foi feito vácuo no sistema e o balão foi mantido sob rotação até secura.

O material seco foi misturado e separado em 2 frações, uma foi levada à estufa a 110 °C, a outra foi calcinada a 650 °C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, durante 1h, em ar.

O mesmo processo foi realizado para preparar o catalisador com o suporte Al₂O₃.

Para a preparação da segunda classe de materiais os mesmos suportes (SiO₂ e Al₂O₃) foram impregnados (separadamente), com água pura seguindo esse mesmo tratamento térmico.

3.2.1.2 Preparação da zeólita HZSM-5

A zeólita HZSM-5 foi preparada a partir da zeólita comercial NH₄ZSM-5 marca (Sentex Industrial Ltda), que foi seca em estufa a 110 °C durante 2 horas e posteriormente foi submetida a um tratamento térmico a 650 °C, durante três horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em fluxo de N₂, vazão de 100 mL min⁻¹. Após este passo, a zeólita amoniacal foi convertida na forma ácida HZSM-5. Antes da utilização, todos os catalisadores foram secos a 120 °C em atmosfera de ar estático durante 2 horas e calcinados a 650 °C durante 2 h a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Na Tabela 2 estão listados todos os catalisadores e suportes preparados.

Tabela 2 - Catalisadores e suportes preparados para estudos de pirólise catalítica de biomassas capim e/ou ácidos graxos.

Material preparado	Reação Pirólise da biomassa
SiO ₂	Capim energia
NiO/SiO ₂	Ácido oleico/ Ácido mirístico
Al ₂ O ₃	Capim energia
NiO/Al ₂ O ₃	Ácido oleico/ Ácido mirístico
TiO ₂	Capim energia
SiO ₂ Al ₂ O ₃ (20)	Capim energia
SiO ₂ Al ₂ O ₃ (40)	Capim energia
HZSM-5	Capim energia

3.2.1.3 Preparação da amostra para TG

A preparação da amostra para experiências de TG e pirólise foi realizada após a secagem do catalisador a 150°C, para eliminar a água adsorvida. Os catalisadores foram misturados, a temperatura ambiente, com 10% em peso de capim energia, por moagem manual. Em seguida, a mistura foi aquecida a 150 °C. Estas amostras foram referidas como capim/catalisador. A fim de simular o efeito de catalisadores na conversão de vapores que saem a partir da biomassa durante a pirólise rápida, outros ensaios foram realizados com amostras não pré-misturadas. Foi feita uma pilha de biomassa/catalisador: 150 µg de capim foram colocadas na parte inferior do recipiente de pirólise e 1500 µg de catalisador foram colocados no topo da biomassa para obter uma relação de massa de catalisador para biomassa de 10:1.

3.2.2 Técnicas de caracterização dos catalisadores

3.2.2.1 Difração de raios-X

Neste trabalho, as análises de difração de raios-X, foram realizadas em um difratômetro da marca Bruker no CETENE, equipado com um ânodo de Cu (λ Cu $K\alpha=1,5406$ Å) e um monocromador, com programação adequada para obtenção das distâncias interplanares e intensidades relativas. Os geradores de tensão e corrente foram ajustados para 40 kV e corrente de 20 mA, com filtro de Ni, respectivamente, utilizando-se uma faixa de varredura (2θ) de 5° a 90°, com velocidade de goniômetro de 2 °min⁻¹ com um passo de 0,02 graus.

3.2.2.2 Área específica

A área específica dos materiais preparados e comerciais foi determinada pelo método de adsorção/dessorção de N₂ (BET), em um equipamento Quantachrome NOVA-2000 a 77K (-196 °C), com adsorção de nitrogênio. As amostras foram pré-tratadas a 250 °C por 2 horas sob vácuo, antes da medição para remoção do excesso de umidade.

3.2.2.3 Redução à Temperatura-Programada

Redução do suporte NiO se deu usando um equipamento de TPR (redução à temperatura programada), com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ à 800 °C, usando uma mistura de H₂/argônio (1,5% em volume de H₂), com vazão de gás com taxa de 70 mL min⁻¹.

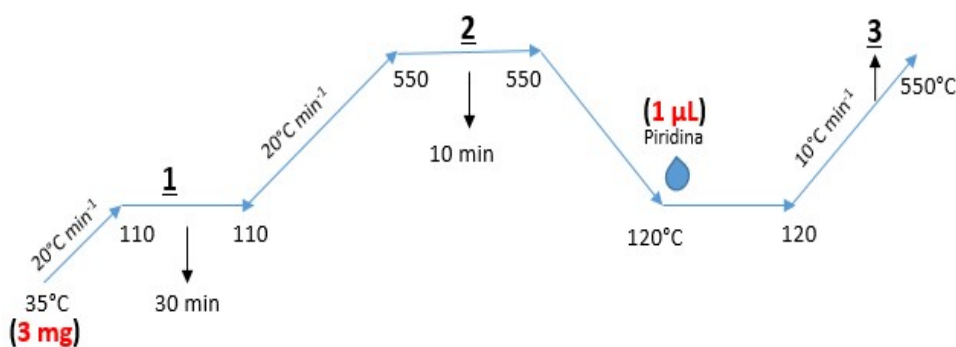
3.2.2.4 Acidez via TG

A acidez dos catalisadores foi determinada com a piridina como molécula sonda no equipamento TG da Perkin Elmer.

O passo a passo do método empregado na determinação da acidez total dos materiais (Figura 11):

- (1) Os catalisadores foram aquecidos até 110 °C, permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos para remoção da água adsorvida fisicamente fisissorvida;
- (2) Depois foram novamente aquecidos de 110 a 550 °C, a uma taxa de 20 °C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos, para que a água quimissorvida deixe a superfície do material;
- (3) Os catalisadores foram resfriados de 550 a 120 °C;
- (4) Neste momento ocorre a adição 1 µL da molécula sonda (piridina) a 120 °C, utilizando uma micropipeta, para completa saturação dos sítios ácidos. Em seguida, o sistema é mantido a 120 °C durante 60 minutos para remoção do excesso de piridina;
- (5) Os materiais foram novamente aquecidos de 120 a 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, para remoção da piridina quimissorvida e quantificação da variação de massa;
- (6) O processo foi concluído com o resfriamento das amostras de 550 a 30 °C.

Figura 11. Procedimento para teste de acidez dos materiais preparados.



3.2.2.5 Análise Termogravimétrica

Neste trabalho as misturas AO/NiO/SiO₂ e AO/NiO/Al₂O₃, foram caracterizadas por análise térmica diferencial/termogravimetria (DTA/TG) usando o equipamento da Perkin Elmer modelo STA 6000. Os experimentos foram conduzidos sob fluxo de ar sintético de 20 mL min⁻¹ entre 30 e 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.2.3 Testes de pirólise da biomassa e dos ácidos graxos modelo

3.2.3.1 Preparo das misturas ácido graxo/catalisador

Depois de serem secos à 150 °C, o NiO/SiO₂ e o NiO/Al₂O₃ foram misturados a uma pequena quantidade de ácido oleico (AO) e ácido mirístico (AM) puros, separadamente, em uma proporção em massa de 1mg de catalisador, para 0,1mg de ácido graxo, sob permanente agitação manual e seguida de completa dispersão do ácido graxo. Ao final desta “pseudo” impregnação, foram formadas misturas em ponto de pó. Essas misturas são referentes ao ácido/NiO/suporte. A alta razão catalisador:ácido pode ser explicada pela necessidade de avaliar os sítios ácidos do catalisador, e minimizar a influência da pirólise térmica.

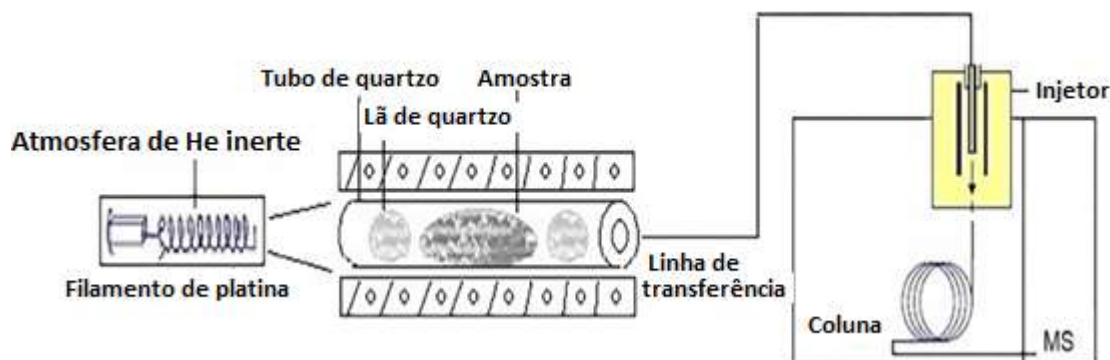
3.2.3.2 Pirólise rápida dos ácidos graxos, utilizando um pirolisador acoplado à um cromatografoa gás, associado a um espectrômetro de massas (Py-GC/MS)

As pirólises rápidas do AO e do AM adsorvidos em ambas as amostras de NiO/suporte, foram realizadas no micropirolisador Pyroprobe CDS-5200, acoplado a um sistema de análise *on-line* composto por um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas, modelo GC-MS QP 2010 Plus da Shimadzu, formando o sistema Py-GCMS.

O preparo do reator a ser colocado no pirolisador, se deu inicialmente colocando 1µg da mistura em pó de ácido/catalisador, em um tubo de quartzo (2 mm x 25 mm), onde a amostra é delimitada, em ambos os lados com lã de quartzo, formando uma espécie de leito para a mesma. O tubo de quartzo foi colocado dentro de uma resistência de platina aquecida. Iniciado o processo, o pirolisador foi aquecido rapidamente, chegando até a temperatura de 650 °C com um tempo de residência de 0,25 minuto, e taxa de aquecimento de 1000 °C min⁻¹, com vazão de hélio de 150 mLmin⁻¹.

Na programação do pirolisador, a interface ficou a temperatura inicial foi de 110 °C por 1 minuto, a qual aumentou para 275 °C e permaneceu por 4 minutos. A linha de transferência e a válvula do forno foram mantidas a 275 °C. Após a pirólise, os vapores e gases seguiram para o injetor através de uma linha de transferência aquecida à 170 °C, como mostrado na Figura 12.

Figura 12. Sistema Py-GCMS para pirólise.



No método de análise do GC-MS foi utilizada uma coluna DB-5MS, com espessura de $0,25\mu\text{m}$, 30m de comprimento e diâmetro de $0,25\text{mm}$, com temperatura inicial de $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, e assim permaneceu por 5 minutos, aumentando para $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de $4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, permanecendo por 10 minutos. A fonte de íons foi mantida a temperatura de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, a interface à $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a análise ocorreu no modo *scan*, adquirindo massas no intervalo de 30-400 m/z . O tratamento de dados foi realizado no software GCMS Solution, utilizando o índice de retenção para confirmar os compostos identificados pela biblioteca do MS.

3.2.3.3 Pirólise rápida do capim energia, utilizando um pirolisador acoplado a um cromatografo a gás, associado a um espectrômetro de massas (Py-GC/MS)

Foram preparadas as misturas de catalisadores e biomassa, em uma proporção de massa de 10:1. Experimentos de termogravimetria (TG- DTG) e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizados utilizando um equipamento da Perkin Elmer 6000 STA, na temperatura de até $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob um fluxo de N_2 de 20 mL min^{-1} . A massa do catalisador/biomassa da mistura foi de 2 mg. Dois experimentos diferentes foram realizados com capim puro, um com amostra de 0,2 mg para manter a mesma quantidade de biomassa durante TG e outro com 2 mg de amostra para limitar as diferenças nas taxas de transferência de calor entre tamanhos de amostra muito diferentes.

O rendimento de produtos voláteis (condensáveis e não condensáveis dos gases), e de sólidos (carvão e coque), produzidos na pirólise, foi estimado através das experiências termogravimétricas de biomassa pura ou a mistura de biomassa com o catalisador sob corrente de nitrogênio azoto $30\text{-}560\text{ }^{\circ}\text{C}$, para medir os voláteis produzidos, seguido por aquecimento sob ar $560\text{-}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ para medir o carvão e o coque.

Experimentos com pirólise rápida do capim energia Py/GCMS foram realizados num micro pirolisador Frontier PY-2020iD (temperatura máxima de 800 °C), ligado a um cromatógrafo a gás modelo GCMS-QP2010S da Shimadzu, usando um detector de espectrometria de massa. A biomassa ou catalisador/biomassa mistura pura foi colocado em um recipiente de pirólise feita a partir de aço desativado. O copo de pirólise foi colocado na câmara de pirólise com temperatura de 550°C e 650°C, respectivamente, sob atmosfera inerte de hélio. O tempo de residência foi de 18 s. Produtos condensáveis foram analisados após os vapores atingirem o injetor de GC (a 250°C, separação taxa 30:1), introduziu 60m x 0,25 milímetros x coluna de 0,25 um DB-1701 sob caudal de hélio a 1 mL min⁻¹ como gás transportador. A rampa de análise do GC começou a 45 °C e permaneceu durante 4 minutos, seguido por aquecimento a 3 °C min⁻¹ até 280 °C e, em seguida, mantido durante 20 minutos. A temperatura da interface de GC-MS foi de 290 °C, e da fonte de íons foi de 250 °C. O alcance do MS foi de 40-400 *m/z* no modo de varredura.

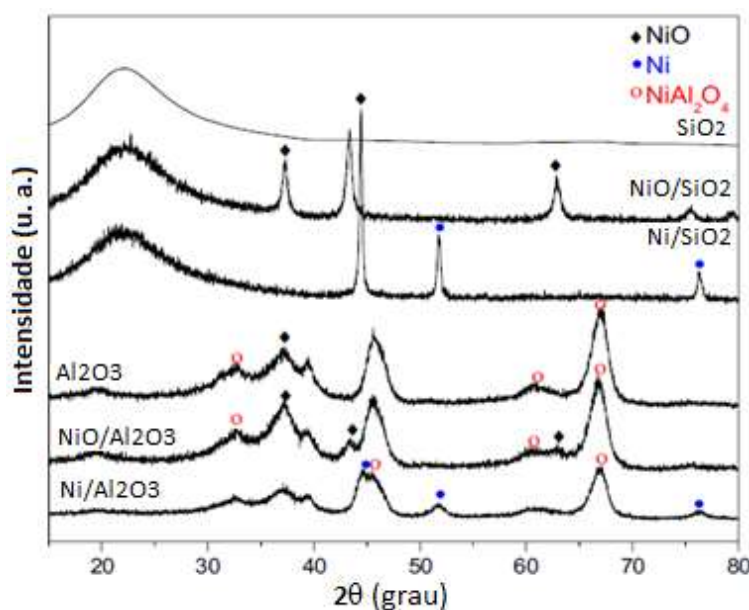
Os experimentos foram realizados em duplicata, e produtos de pirólise foram determinados por comparação de espectro de massa experimental à base de dados NIST.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na Figura 13 estão apresentados os difratogramas de raios-X para os catalisadores SiO_2 , NiO/SiO_2 , Ni/SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$.

Figura 13 - Difratogramas de raios-X da SiO_2 , NiO/SiO_2 , Ni/SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ após a calcinação à 650°C e o NiO/SiO_2 , $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ após a redução por TPR à 800°C .



Os resultados dos difratogramas do raios-X (Figura 13) dos catalisadores suportados em SiO_2 apresentam um pico largo em $2\theta = 22^\circ$, devido à estrutura quase amorfa de SiO_2 e picos de difração em $2\theta = 37^\circ$, 43° e 63° , típico em NiO conforme Music (2011). Picos de difração são atribuídos ao níquel metálico NiO ($2\theta = 45^\circ$, 52° e 76°), observadas após a TPR, e o pico amorfo da SiO_2 se mantém inalterado. Portanto, na SiO_2 , o NiO é obtido no final da calcinação a 650°C do nitrato de níquel suportado, e níquel metálico ao final da TPR. Na Figura 13, o difratograma da Al_2O_3 é comum as aluminas de transição. Os picos em $2\theta = 19^\circ$, 32° , 37° , 39° , 45° , 60° e 67° são similares aos descritos para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no trabalho de Santos (2000). Neste caso, os picos são devido a Al_2O_3 e NiO (parcialmente fundidos). Somente os picos de difração em 43° e 63° são claramente observados em $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$. Isto confirma que sobre a Al_2O_3 , o NiO também é obtido ao final da calcinação. Observa-se ainda, que a presença de aluminato de níquel (NiAl_2O_4), é relevante para análise do difratograma pois seus picos se sobrepõem aos picos característicos de Al_2O_3 de transição, de acordo com Nazemi (2012). Após o TPR, os

picos de Ni^0 estão presentes em $2\theta = 52^\circ$ e 76° . Com isso, embora o processo de redução do catalisador suportado em Al_2O_3 requeira alta temperatura sob as condições do TPR do que na redução do catalisador suportado na SiO_2 , a redução transforma principalmente NiO em Ni^0 em ambos os casos.

4.2 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA, TAMANHO DE CRISTALITO, ÁREA ESPECÍFICA E ACIDEZ

A Tabela 03 apresenta algumas propriedades dos catalisadores suportados, na sua forma oxidada e reduzida, como: intervalo de redução, tamanho médio de cristalito, área superficial específica e acidez.

Tabela 3 - Temperatura de redução de NiO à Ni^0 por TPR, tamanho de cristalito do NiO ou Ni^0 , área superficial específica e acidez do NiO/SiO_2 e $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$.

Catalisador	TPR ($^\circ\text{C}$)	Tamanho de cristalito do NiO ou Ni^0 (nm)	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Acidez (mmol piridina g^{-1})
NiO/SiO_2	-	22,1	308	0,06
$\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$	-	12,5	152	0,15
Ni/SiO_2	340 – 460	15,0	-	-
$\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$	440 – 750	9,0	-	-

Pela análise da Tabela 03 verifica-se que a redução do NiO/SiO_2 é completada à 460°C , enquanto que a redução do $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ é completada à 750°C .

A área superficial específica do NiO/SiO_2 é o dobro da área do $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$. A acidez do $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ (0,15 mmol de piridina g^{-1}) é quase três vezes maior do que a acidez do NiO/SiO_2 .

A baixa redutibilidade do NiO suportado é essencialmente devido as condições experimentais usadas, onde a pressão parcial de hidrogênio é baixa. Como a taxa de redução do níquel não suportado apresenta ordem de reação positiva quanto à pressão de hidrogênio, a baixa pressão usada nos experimentos com TPR favorece a redução do metal, permitindo interações durante a rampa de aquecimento, aumentando a temperatura no processo de redução. Essa temperatura pode afetar o estado final do níquel conforme trabalho de Ewans (1976).

A temperatura de redução do óxido de níquel na Al_2O_3 é maior do que na SiO_2 , sugerindo que a interação de NiO com Al_2O_3 é maior do que na SiO_2 . Foi observada a formação de NiAl_2O_4 , na interface entre a Al_2O_3 e as partículas de níquel suportadas, podendo

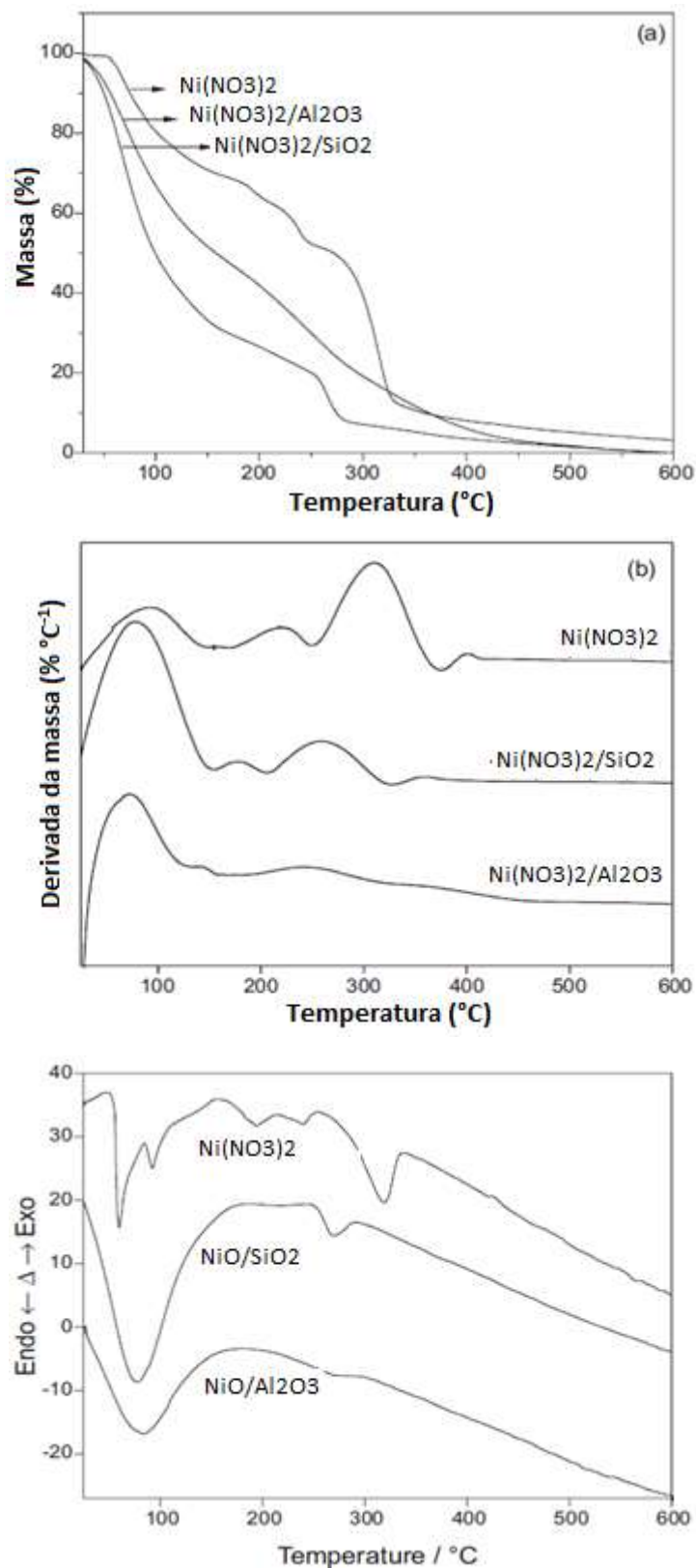
complementar a explicação da baixa redução do óxido de níquel suportado na Al_2O_3 . O tamanho de cristalito foi estimado em 15 nm para Ni^0/SiO_2 , e menor que 9 nm no caso de $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$, usando a Equação de Scherrer e os picos em $2\theta = 52^\circ$ e 76° (Tabela 01), baseado no trabalho de Langford (1978). Portanto, após a redução, o tamanho do cristal de Ni é diferente na SiO_2 e na Al_2O_3 , provavelmente como consequência das diferentes interações do NiO com ambos os suportes.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS CATALISADORES

A Figura 14 mostra as curvas de TG e termogravimetria derivada (DTG) obtidas durante a decomposição do nitrato de níquel hexahidratado puro ou impregnado em ambas SiO_2 e Al_2O_3 . A decomposição do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mostrou 4 perdas de massa, com as máximas em torno de 100, 180, 240 e 320°C . As 3 primeiras perdas foram atribuídas à perda de água, enquanto que o quarto evento foi caracterizado pela liberação de NO_x . Acima de 650°C , não houve mais perdas, sugerindo uma completa decomposição do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ em NiO. Em ambos os suportes, a primeira perda que ocorreu entre 150 e 170°C é atribuída a liberação de água do suporte.

As perdas variam de acordo com a natureza do material, onde uma clara perda de massa aparece somente no $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ suportado na SiO_2 , com a temperatura máxima em torno de 270°C . As outras etapas não ficaram bem esclarecidas. A Tabela 02 mostra as percentagens de perda de massa para decomposição do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ puro e suportado na SiO_2 e na Al_2O_3 , obtidas na TG. A Figura 11 e a Tabela 02 mostram que a temperatura de decomposição de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para perda de NO_x na seguinte ordem: $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO}/\text{SiO}_2$. Isso sugere que as interações de níquel com Al_2O_3 é maior que na SiO_2 .

Figura 14 - Curvas de: a) TG; b) DTG e c) DTA, sob atmosfera de ar sintético para o nitrato de níquel puro, e impregnado em ambas SiO_2 e Al_2O_3 , até 600 °C (10 °C min^{-1}).



As curvas de DTA na Figura 14 mostram algumas algumas similaridades com as curvas de DTG, onde todos os processos térmicos foram endotérmicos. Para o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, existem 5 picos principais, o primeiro com máximo em 50 °C devido tanto a um processo de fusão do sal hidratado, como também a perda da primeira molécula de água. O segundo, terceiro e quarto evento em torno de 100, 200 e 250 °C são essencialmente devido evaporação de água, e o quinto, com um máximo em torno de 320 °C é devido à eliminação do NO_x .

Para os materiais suportados, a primeira perda é devido à evaporação de água dos suportes, terminando esse processo à 180 °C. Os picos endotérmicos observados em torno de 270 °C para ambos precursores de níquel suportado em SiO_2 e Al_2O_3 são atribuídos à eliminação de NO_x . Neste último caso, a interação do precursor de níquel sobre Al_2O_3 diminui a taxa de decomposição do precursor.

As curvas de TG mostradas na Figura 14 mostram que a decomposição do nitrato de níquel sobre a SiO_2 é mais rápida do que para a Al_2O_3 . Em ambas as Figuras de DTG e DTA, não houve perda de massa ou eventos térmicos após 500 °C, sugerindo que o sal precursor de níquel foi completamente decomposto até esta temperatura. A diferença no comportamento da decomposição entre ambos os suportes, observado na Tabela 4, sugere que a interação do sal de níquel impregnado é diferente em ambos os suportes, situação que pode levar a diferentes interações das partículas de NiO com o suporte, formadas no final do tratamento térmico, de acordo com os dados da literatura (JASIK, 2005).

Tabela 4 - Percentagem de perda de massa na decomposição do nitrato de níquel puro e suportado em SiO_2 e Al_2O_3 , pelas curvas de TG.

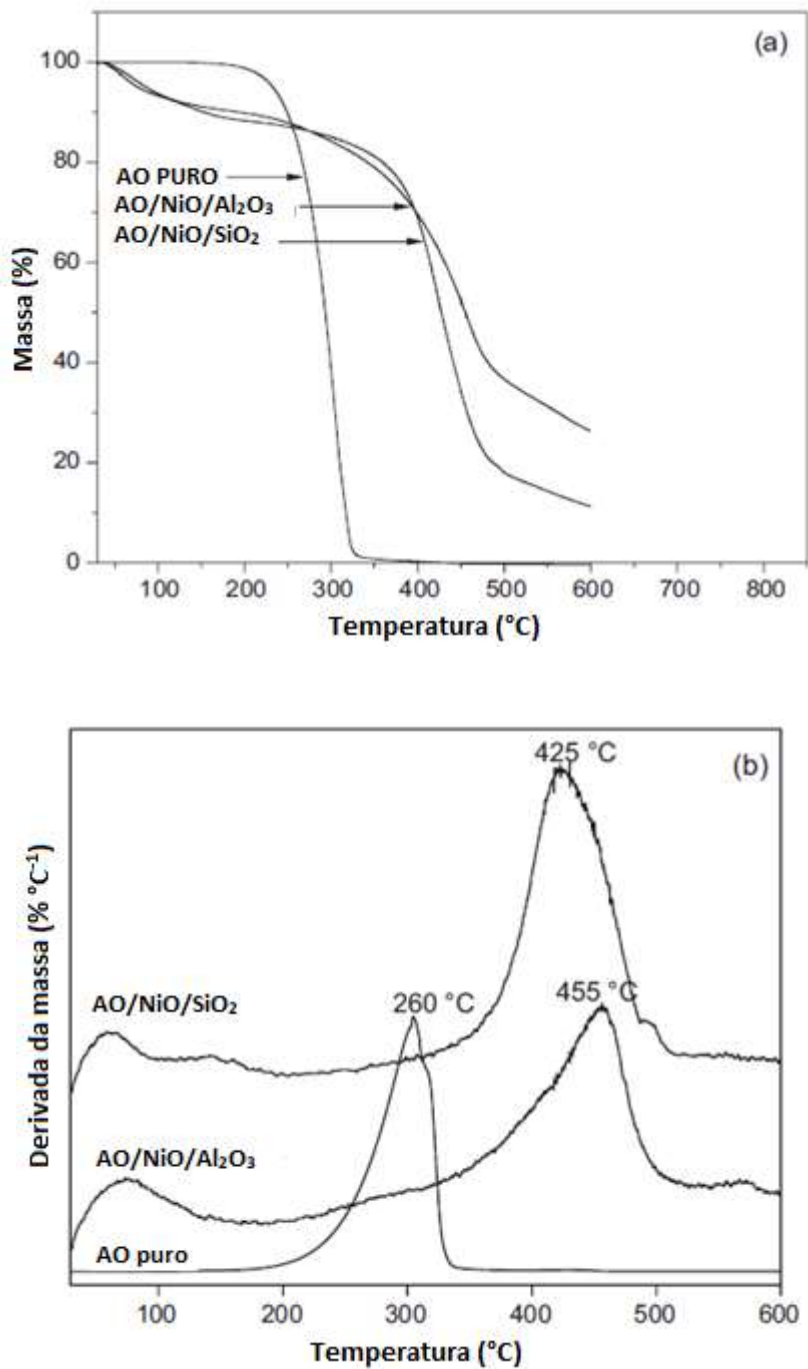
Material	1 ^a perda (°C)	1 ^a perda (%)	2 ^a perda (°C)	2 ^a perda (%)	3 ^a perda (°C)	3 ^a perda (%)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 – 150	29	150 – 260	19	260 - 39	43
Ni nitrato/ SiO_2	30 – 150	65	150 – 220	9	220 – 32	18
Ni nitrato/ Al_2O_3	30 - 150	39	120 - 170	4	170 - 31	30

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS ÁCIDOS GRAXOS PUROS E IMPREGNADOS NO CATALISADOR

4.4.1 Ácido oleico puro e ácido oleico sobre catalisadores

A Figura 15 apresenta curvas de TG e DTG obtidas em atmosfera de N_2 para AO/NiO/SiO₂, AO/NiO/Al₂O₃, e AO puro como referência.

Figura 15 - Curvas de: a) TG e b) DTG do AO puro e AO adsorvido em NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃, até 600 °C (10 °C min⁻¹).



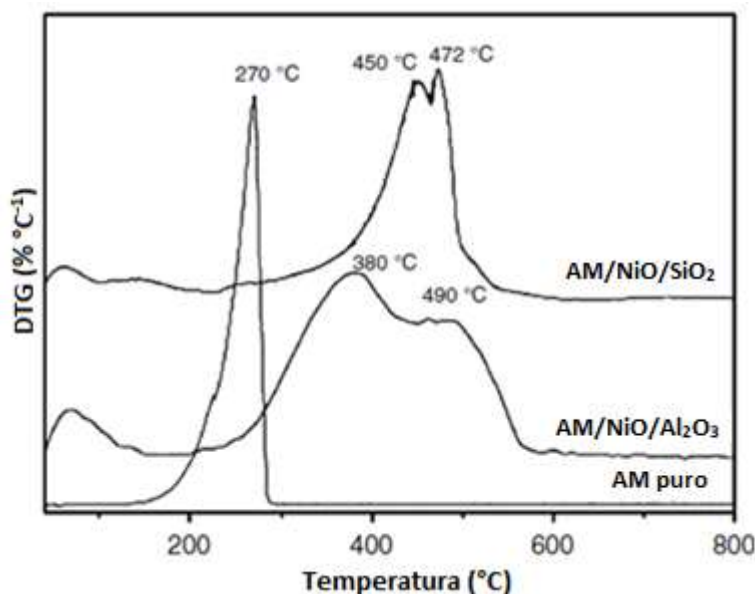
Para o AO puro, observa-se uma única perda de massa com pico máximo em 260 °C. No caso do AO adsorvido em ambos os catalisadores, após a perda de massa entre 150-200 °C ser atribuída a dessorção de água na superfície do catalisador, a perda de massa principal ocorre em altas temperaturas em comparação com a perda do AO puro. Com isso, a adsorção de AO em catalisadores aumenta a temperatura de perda de massa devido à liberação/decomposição do AO. Além disso, a diferença nos perfis de perda de massa para AO puro e AO adsorvido em catalisadores NiO/Al₂O₃ e NiO/SiO₂, bem como as diferenças na temperatura da taxa máxima de perda de massa, indicam que a força de adsorção do AO variam com a natureza do catalisador.

Consequentemente, pode-se supor também que a pirólise de AO, não suportados e suportados em ambos os catalisadores irão gerar diferentes famílias de produtos, em maior quantidade do que quando comparado à pirólise sem catalisadores. Outro ponto a ser destacado é que, acima de 600 °C, praticamente não há ocorrência de eventos de perda de massa, justificando, em parte, junto com dados da literatura (LAPPI, 2009), a escolha de 650 °C como temperatura final de pirólise.

4.4.2 Ácido mirístico puro e ácido mirístico/catalisadores

A Figura 16 apresenta as DTGs do AM puro, e do AM adsorvido em NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃.

Figura 16 - Curvas de DTG do AM puro e AM adsorvido em NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃.



Considerando que o ácido mirístico puro é totalmente eliminado na TG a uma temperatura menor que 300 °C, as perdas de massa com o adsorvido em óxido de níquel são mais complexas. Nas temperaturas menores que 200 °C, pequenas perdas são atribuídas a eliminação de água das amostras, de maneira similar ao observado na Figura 15. Não ocorreram perdas de massa na faixa onde o ácido mirístico puro foi eliminado. A máxima perda de massa na degradação catalítica do ácido mirístico é maior do que na degradação sem catalisador. Este fato é parcialmente atribuído as limitações de transferência de calor no ácido mirístico adsorvido no catalisador (massa da amostra igual a 0,020g), em comparação com o ácido mirístico puro (0,002g).

O intervalo de temperatura em que ocorre a principal perda de massa referente à decomposição, está entre 405-500 °C para AM/NiO/SiO₂, e para AM/NiO/Al₂O₃, a decomposição ocorre entre 300-450 °C. Por isso, sugere-se que a partir dos resultados da TG, os produtos formados da decomposição do AM adsorvido no NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃ são diferentes, pois sua faixa de dessorção foi muito diferente.

A temperatura de decomposição do AM adsorvido em NiO/Al₂O₃ é menor que em NiO/SiO₂, sugerindo que a atividade de NiO/Al₂O₃ é maior que a de NiO/SiO₂. Esta alta atividade provavelmente está relacionada à acidez de NiO/Al₂O₃, como mostrado na Tabela 01. Liu *et al.* (2008), observaram resultados semelhantes na decomposição de 12-aminoláurico ácido, quando adsorvido em argilas ácidas. Um ponto importante que deve ser notado é: nenhuma perda de massa foi observada acima de 600°C. Isso confirma que a temperatura de 650°C escolhida para pirólise rápida, descrita abaixo, foi suficiente para obter uma máxima formação de produtos voláteis na decomposição do ácido mirístico.

4.5 PIRÓLISE RÁPIDA DO ÁCIDO OLEICO PURO E ADSORVIDO NO CATALISADOR NiO/SUPORTE

A Figura 17 mostra os picos dos produtos (pirograma), obtidos durante a pirólise rápida a 650°C do AO puro e AO adsorvido em NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃ e as Tabelas 5 e 6 resumem as classes de produtos identificados.

Durante a pirólise do ácido oleico puro (Figura 17), a percentagem de produtos formados é maior no tempo de 41,1 minutos, representando menos de 10% do total do pirograma. Os principais picos do lado direito do pirograma, com tempos de retenção iguais ou maiores do que 41,1 minutos, são relativos a ácidos graxos entre C14 e C16, e ao ácido oleico não convertido (tempo de retenção em 52 minutos). Essa parte do pirograma representa 90% da área total. Portanto, durante a pirólise do AO puro à 650°C, os ácidos graxos com menor

cadeia de carbonos é obtida antes que a DCO possa ocorrer. Nos tempos de retenção abaixo de 41,1 minutos, muitos outros produtos oxigenados são encontrados: entre eles, ácido dodecanóico(0,25%), undecanóico(0,16%), decanoico(0,41%), octanóico (0,31%), 7-octenóico (0,07%), heptanoico (0,10%) e acético (0,09%) são identificados, e também aldeídos, álcoois e etéres são identificados. Finalmente, a quantidade de compostos oxigenados, principalmente alcenos monoinsaturados, não representam mais que 3,8% do pirograma total. Por isso, a pirólise rápida do AO puro, nas presentes condições experimentais, é limitada e não favorece à desoxigenação.

Figura 17 - Cromatogramas de íons totais mostrando os produtos da pirólise rápida do: a) ácido oleico puro (AO), b) adsorvido em ambos NiO/SiO₂, e c) NiO/Al₂O₃.

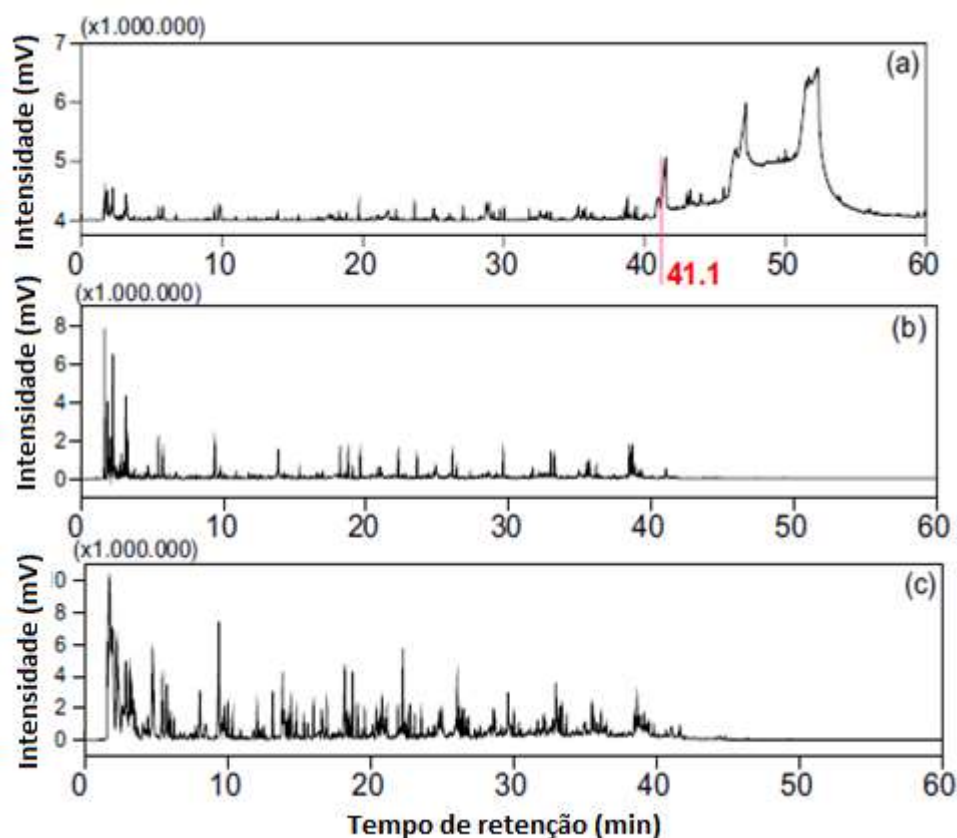


Figura 18 - Cromatograma de íons totais entre os tempos de retenção 5 – 25 minutos, com os sprodutos das pirólises rápidas do AO puro (a), e AO adsorvido em NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃. Os principais compostos (b) são: (1) octeno, (2) *n*-noneno, (3) 1-noneno, (4) 1-deceno, (5) 1-undeceno, (6) (*E*)-2-undeceno, (7) 1,4-undecadieno, (8) 1-dodeceno, (9) 6-dodecino.

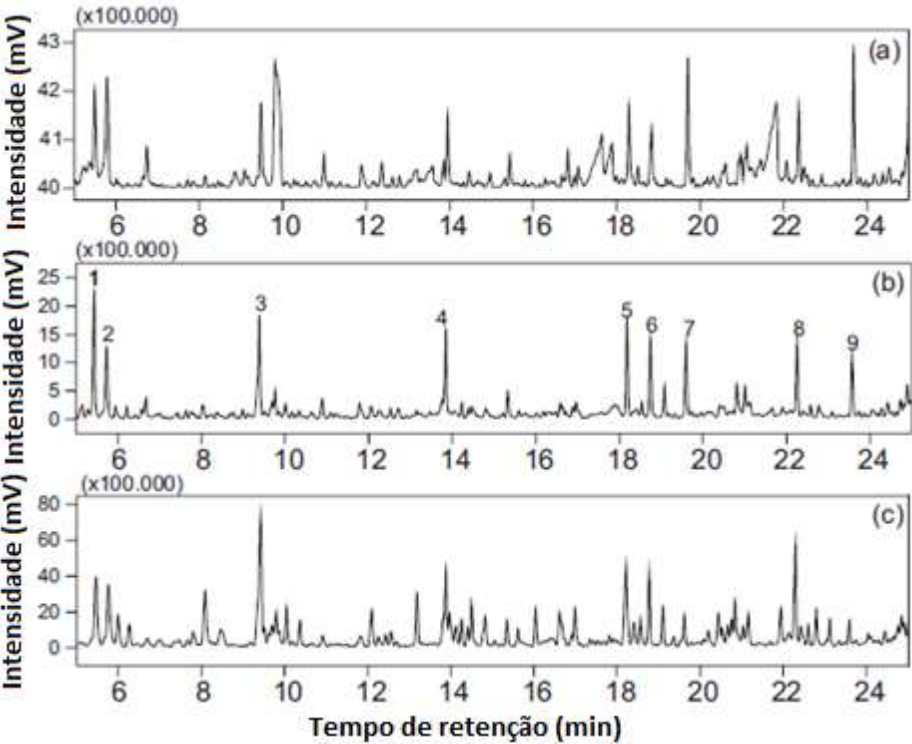


Tabela 5 - Distribuição geral dos compostos analisados no fim da pirólise do AO puro, e AO adsorvido em ambos NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃.

Sistema	Área NI (%)	Área OC (%)	Área HC (%)
OA	25,30	71,78	3,82
OA/NiO/SiO ₂	11,46	8,47	80,07
OA/NiO/Al ₂ O ₃	13,50	5,92	78,57

NI: compostos não identificados; OC: compostos oxigenados;
HC: compostos desoxigenados(hidrocarbonetos).

Tabela 6 - Percentagem em área dos produtos desoxigenados formados durante a pirólise rápida do AO puro e adsorvido em NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃.

Sistema	Área SAT (%)	Área MO (%)	Área PO (%)	Área A (%)
AO	0,33	2,59	0,92	0
AO/NiO/SiO ₂	10,82	51,19	14,72	3,34
AO/NiO/Al ₂ O ₃	6,60	42,30	8,12	21,55

SAT: saturado; MO: monoolefinas; PO: hidrocarbonetos poliinsaturados; A: aromáticos.

Os dois pirogramas obtidos quando o AO é adsorvido em NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃ (Figura 18), mostram a presença de AO não convertido: o contato entre a superfície do catalisador e o AO adsorvido permite uma completa transformação do ácido oléico. Ao contrário da pirólise sem catalisador, a pirólise com a presença de catalisadores revela a formação de uma quantidade importante de muitos produtos leves. Entre estes, é possível observar picos de compostos homólogos como 1-alcenos (picos 1, 3, 4, 5, 6), como mostrado na Figura 18, onde os nomes dos compostos orgânicos são atribuídos a alguns picos entre os tempos de retenção 5 e 25 minutos.

A Tabela 06 apresenta a distribuição semi-quantitativa dos compostos desoxigenados (percentagem de área de ácidos saturados, monoinsaturados, poliinsaturados e compostos aromáticos). Considerando que a Tabela 05 indicou que a quantidade de compostos desoxigenados (hidrocarbonetos), é praticamente semelhante tanto para AO/NiO/Al₂O₃ e AO/NiO/SiO₂, a Tabela 06 mostra diferenças importantes entre a distribuição das famílias de hidrocarbonetos obtidos após a pirólise a 650 °C de AO adsorvido em ambos os catalisadores. No caso do NiO/Al₂O₃, a pirólise de AO produz uma quantidade importante de aromáticos, sendo observada uma quantidade bem menor no caso do AO/NiO/SiO₂. Por outro lado, o AO/NiO/SiO₂ produz mais alcanos, alcenos e hidrocarbonetos poliinsaturados, tais como dienos, trienos e alcinos, do que com AO/NiO/Al₂O₃.

A Tabela 07 identifica os produtos principais formados durante a pirólise com ambos os catalisadores. No caso da pirólise do AO sem catalisadores, nenhum composto aromático foi encontrado na análise dos picos com uma percentagem de área igual ou maior que 0,06%. Para AO/NiO/SiO₂, juntamente com benzeno, alquilbenzenos lineares com cadeia lateral contendo 1, 2, 3, 4 e 6 carbonos foram encontrados, bem como dialquil benzenos.

Para AO/NiO/Al₂O₃, mais de 50 compostos aromáticos foram detectados, dentre eles, alquilbenzenos lineares, com cadeia de carbonos ramificadas entre 1 e 11 carbonos, representando mais do que 50% de todos os compostos aromáticos detectados. Um pequeno número de alcenil benzenos, um número importante de di- e trialquilbenzenos, e um número bastante grande de compostos poliaromáticos, como indano/indeno, naftalenos e fluorenos, não alquilados ou com alquils limitados, também foram identificados.

Tabela 7 - Compostos principais formados durante a pirólise do AO sobre o NiO/Al₂O₃ e NiO/SiO₂

Sequência	t _R (min)	Composto	Fórmula	NiO/Al ₂ O ₃ (%)	NiO/SiO ₂ (%)
1	2,897	benzeno	C ₆ H ₆	2,89	1,28
2	4,783	tolueno	C ₇ H ₈	3,41	0,78
3	8,088	etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	1,24	0,34
4	8,470	<i>m-p</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	0,57	—
5	12,097	propil-benzeno	C ₉ H ₁₂	0,64	0,31
6	12,436	1-etil-3-metil-benzeno	C ₉ H ₁₂	0,19	—
7	13,188	1-etil-2-metil-benzeno	C ₉ H ₁₂	0,81	—
8	13,140	(1-metiletil)-benzeno	C ₉ H ₁₂	—	0,15
9	13,968	1-propenil-benzeno	C ₉ H ₁₀	0,63	—
10	15,053	1,2,4-trimetil-benzeno	C ₉ H ₁₂	0,09	—
11	15,618	indano	C ₉ H ₁₀	0,25	—
12	16,041	indeno	C ₉ H ₈	0,53	—
13	16,386	1-metil-3-propil-benzeno	C ₁₀ H ₁₄	0,13	—
14	16,618	butil-benzeno	C ₁₀ H ₁₄	0,55	0,28
15	16,990	1-metil-4-propil-benzeno	C ₁₀ H ₁₄	0,58	—
16	17,347	(<i>E</i>)-1-butenil-benzeno	C ₁₀ H ₁₂	0,10	—
17	17,436	1-etil-2,3-dimetil-benzeno	C ₁₀ H ₁₄	0,08	—
18	17,547	1-metil-2-(1-metiletil)-benzeno	C ₁₀ H ₁₄	0,09	—
19	17,680	1-metil-1,2-propadienil-benzeno	C ₁₀ H ₁₀	0,10	—
20	17,819	1-fenil-1-buteno	C ₁₀ H ₁₂	0,17	—
21	19,363	(2-metil-1-propenil)-benzeno	C ₁₀ H ₁₂	0,17	—
22	19,529	(<i>E</i>)-1-butenil-benzeno	C ₁₀ H ₁₂	0,07	—
23	19,779	2,4-dimetilstireneo	C ₁₀ H ₁₂	0,07	—
24	20,083	2,3-diidro-4-metil-1 <i>H</i> -indeno	C ₁₀ H ₁₂	0,11	—
25	20,197	1,3-dietil-5-metil-benzeno	C ₁₁ H ₁₆	0,31	—
26	20,439	3-metil-1 <i>H</i> -indeno	C ₁₀ H ₁₀	0,55	—
27	20,754	1-metil-1 <i>H</i> -indeno	C ₁₀ H ₁₀	0,40	—
28	21,160	1-metil-4-(2-metilpropil)-benzeno	C ₁₁ H ₁₆	0,56	—
29	21,941	azuleno	C ₁₀ H ₈	0,64	—
30	23,036	(1-metil-1-butenil)-benzeno	C ₁₁ H ₁₄	0,09	—
31	23,346	1-metil-2-(1-etilpropil)-benzeno	C ₁₂ H ₁₈	0,10	—
32	23,484	<i>trans</i> -1-fenil-1-penteno	C ₁₁ H ₁₄	0,07	—
33	24,046	1-etil-4-(2-metilpropil)-benzeno	C ₁₂ H ₁₈	0,19	—
34	24,846	hexil-benzeno	C ₁₂ H ₁₈	0,48	0,20
35	25,030	(1,3-dimetilbutil)-benzeno	C ₁₂ H ₁₈	0,62	—
36	25,142	2,3-dimetil-1 <i>H</i> -indeno	C ₁₁ H ₁₂	0,20	—
37	26,756	1-metil-naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	0,35	—
38	28,625	heptil-benzeno	C ₁₃ H ₂₀	0,51	—
39	28,738	1-metil-2- <i>n</i> -hexilbenzeno	C ₁₃ H ₂₀	0,36	—
40	29,806	2-metil-1,1'-bifenil	C ₁₃ H ₁₂	0,19	—
41	30,704	2,3-dimetil-naftaleno	C ₁₂ H ₁₂	0,06	—
42	32,159	octil-benzeno	C ₁₄ H ₂₂	0,41	—
43	32,253	(1-metilheptil)-benzeno	C ₁₄ H ₂₂	0,25	—
44	35,519	nonil-benzeno	C ₁₅ H ₂₄	0,55	—
45	35,561	(1-metil-nonil)-benzeno	C ₁₆ H ₂₆	0,43	—
46	35,921	fluoreno	C ₁₃ H ₁₂	0,36	—
47	41,672	undecil-benzeno	C ₁₇ H ₂₈	0,34	—

A Tabela 08 resume as quantidade de mono-alquilbenzenos formados com AO/NiO/SiO₂ e AO/NiO/Al₂O₃.

Tabela 8 - Percentagem em área de alquilbenzenos formados durante a pirólise rápida do AO, e AO adsorvido em NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃, relativo à função do número de carbonos.

Números de carbonos	AO	AO/NiO/SiO ₂	AO/NiO/Al ₂ O ₃
C0	–	1,3	2,9
C1	–	0,8	3,4
C2	–	0,3	1,2
C3	–	0,3	0,6
C4	–	0,3	0,5
C5	–	–	0,1
C6	–	0,2	0,5
C7	–	–	0,5
C8	–	–	0,4
C9	–	–	0,6
C10	–	–	–
C11	–	–	0,3
Área total (%)	–	3,2	11

A presença de monoalquil benzenos foram observados em estudos anteriores, com o craqueamento/hidrocrackeamento de compostos gordurosos. Uma sequência geral de alquil benzenos, como observado com AO/NiO/Al₂O₃, não foi relatada (ASOMANING, 2014).

Na produção industrial de alquil benzenos lineares para aplicações em detergentes, a alquilação de olefinas é conduzida na presença de um meio fortemente ácido, tanto com HF, ou mais recentemente com catalisadores heterogêneos do tipo zeólita (DE ALMEIDA, 1994).

O mecanismo deste tipo de alquilação catalítica implica na participação de carbocátions e sítios ácidos. Tal mecanismo é inesperado sob as presentes condições, embora as porções carboxílicas possam formar grupos ácidos OH nos sítios metálicos ou na superfície do suporte após a adsorção da função ácida, sob a forma de espécies carboxiladas (HASEGAWA, 1969). No entanto, os catalisadores de níquel suportados na Al₂O₃ mostraram atividades e seletividades muito altas na alquilação do benzenos com propeno para formar o cumeno (JIAN, 1992).

Portanto, a alquilação com catalisadores de níquel suportados é possível, embora as condições do presente estudo sejam diferentes das condições usadas por Jian et al. (1992). Talvez, sob as presentes condições experimentais, os alquilbenzenos lineares foram essencialmente formados através de uma aromatização interna após ou durante a descarboxilação. Moléculas, tais como alquil ciclopentenos lineares ou alquil ciclohexenos

lineares são capazes de perder hidrogênio nos sítios do níquel, para transformar cicloolefinas alquiladas em benzenos alquilados, são provavelmente utilizadas como moléculas auxiliares. Na verdade, pequenas quantidades de ciclopentenos com cadeia alquil linear contendo 3, 4, 5, 7 e 8 carbonos, e ciclo-hexenos com cadeia alquil linear com 4 e 6 carbonos foram identificados.

A Tabela 09 mostra quantidades de 1-alcenos na pirólise de ácido oleico puro e adsorvido em NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃,

Tabela 9 - Distribuição de 1-alcenos formados durante a pirólise rápida do AO, e AO adsorvido em NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃.

Números de carbonos	AO	AO/NiO/SiO ₂	AO/NiO/Al ₂ O ₃
C3	0,21	–	–
C4	–	–	7,13
C5	0,27	3,71	–
C6	0,34	7,77	2,48
C7	0,25	3,78	1,52
C8	0,12	2,38	1,57
C9	0,1	2,38	–
C10	0,08	1,75	0,99
C11	0,09	1,79	1,59
C12	0,08	1,74	1,5
C13	–	1,24	1,07
C14	0,1	1,54	0,84
C15	0,07	1,6	0,98
C16	0,06	0,61	0,46
C17	0,06	3,21	0,6
Área total (%)	1,83	33,5	20,73

Considerando que esta quantidade é limitada para pirólise do AO puro sem catalisador (1,8%), no caso do NiO/Al₂O₃ (20,7%) e principalmente no NiO/SiO₂(33,5%), o AO foi decomposto com satisfatória seletividade para 1-olefinas. Embora ambos catalisadores ajudem a decompor completamente o AO adsorvido, diferenças na distribuição de produtos são claramente observadas. É evidente que a alta acidez do NiO/Al₂O₃ comparado com o NiO/SiO₂(Tabela 01), desempenha um papel importante na formação de isômeros de olefinas lineares, e na formação de compostos aromáticos, onde estes últimos provavelmente foram formados também devido às propriedades de desoxigenação dos sítios de níquel.

As rotas de transferência de hidrogênio sugeridas, por exemplo, durante a decomposição de ácidos graxos saturados sobre a Al₂O₃ ativada, provavelmente podem ocorrer nas presentes

condições experimentais, juntamente com a participação de hidrogênio adsorvido na superfície metálica do níquel, uma vez que os hidrocarbonetos são capazes de reduzir o NiO à Ni^0 a temperaturas na faixa de 400-500 °C (LEUNG, 1995).

Embora a quantidade de compostos oxigenados não seja muito alta, é importante mostrar que o CO_2 e acetatos foram observados dentre os produtos da pirólise sobre o $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mas não sobre o NiO/SiO_2 . Tal situação é provavelmente ligada à adsorção parcial de ácido oleico através de espécies carboxiladas na superfície da Al_2O_3 , mas essas espécies estavam ausentes quando a adsorção ocorreu sobre a superfície da SiO_2 , similar ao reportado por Hasegawa (1969). Dentre os outros compostos oxigenados, os ácidos carboxílicos foram observados em maior quantidade com NiO/SiO_2 (1,15%), do que com $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,41%), em acordo com as melhores propriedades de desoxigenação deste último catalisador (MEI, 2016).

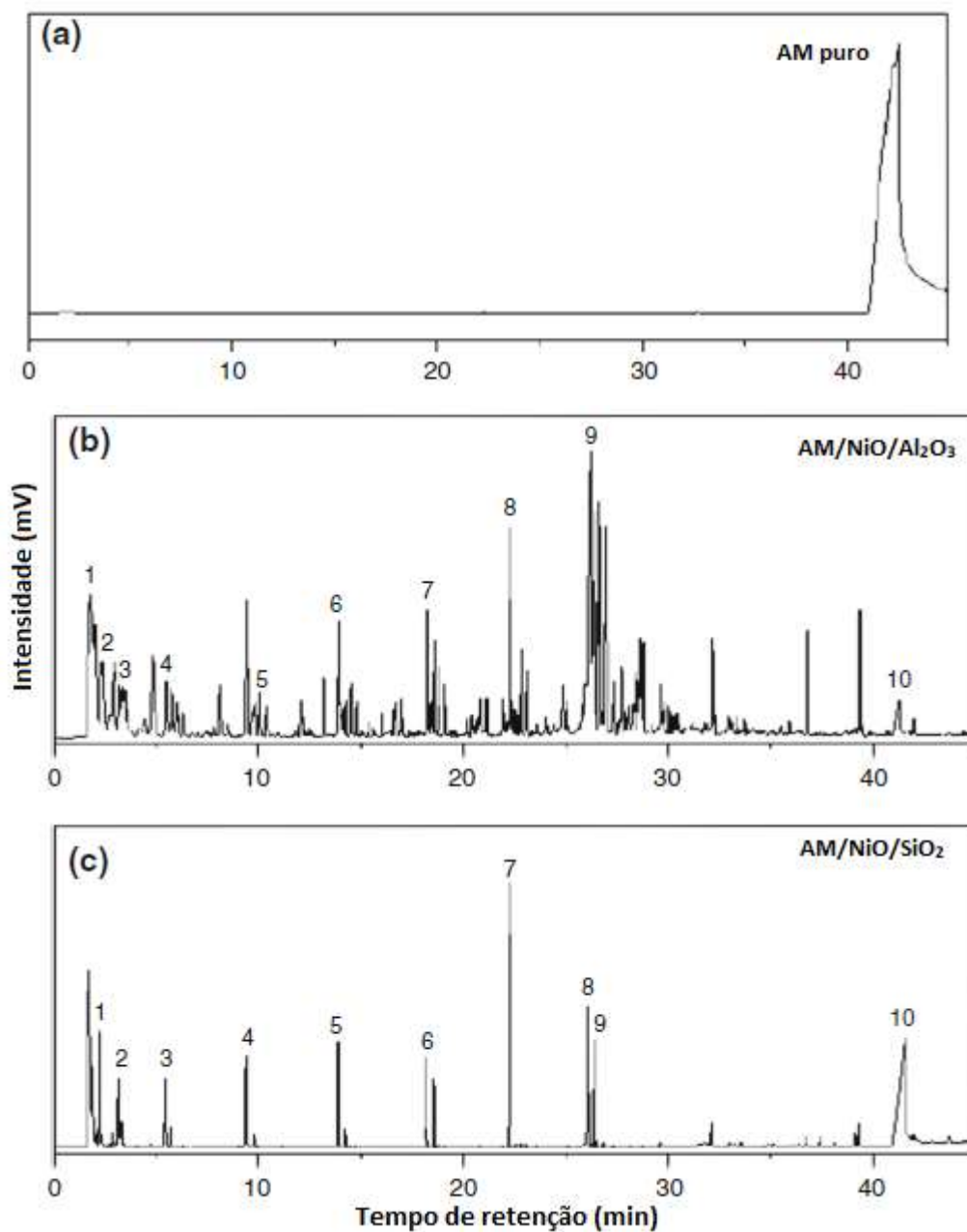
Do mesmo modo, mais álcoois são formados quando o AO é pirolisado sobre o NiO/SiO_2 (5,12%) do que com o $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,91%). Mas uma grande maioria destes alcóois e moléculas de ácido são suscetíveis a transformações em hidrocarbonetos quando as condições experimentais são ligeiramente alteradas, as reações de descarbonilação (DCO) e desidratação são bastante frequentes. A quantidade de cetonas é menor na presença de $\text{AO}/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ (0,27%), do que de $\text{AO}/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,70%). Esta probabilidade está vinculada ao fato de que as cetonas são importantes espécies intermediárias durante o craqueamento dos ácidos graxos saturados na presença de Al_2O_3 ativada conforme descrito na literatura (LEUNG, 1995; BILLAUD, 2001).

Os presentes resultados confirmam que durante a decomposição do ácido oleico adsorvido nos catalisadores, processos cooperativos ocorrem entre a superfície do suporte e a fase ativa superficial. Por um lado, os produtos são diferentes dos produtos obtidos durante o craqueamento sem catalisadores e portanto, a decomposição térmica teve importância limitada. Por outro lado, ambos os catalisadores também não geram produtos similares, indicando que as propriedades de adsorção em ambos os catalisadores são diferentes. Portanto, como foi defendido em uma publicação anterior (FRÉTY, 2014), está confirmado que as atuais condições experimentais usando a pirólise rápida de espécies adsorvidas, pode ser vista como um “pseudo” teste catalítico, ajudando na descrição das potenciais propriedades de um catalisador antes de seu uso em mais reatores clássicos de fluxo ou batelada.

4.6. PIRÓLISE RÁPIDA DO ÁCIDO MIRÍSTICO PURO E ADSORVIDO NO CATALISADOR NiO/SUPORTE

Os pirogramas da Figura 19 mostram os produtos observados no cromatograma de íons totais (TIC) após a pirólise do ácido mirístico (AM), puro e adsorvido em ambos os catalisadores NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃.

Figura 19 - Cromatogramas de íons totais mostrando os produtos da pirólise rápida do ácido mirístico.



O pirograma obtido após a pirólise do AM puro apresenta um único pico, identificado como AM não convertido. Esta conclusão é completada com os resultados da TG, em que o AM

foi dessorvido com facilidade a temperatura relativamente moderada. Nos casos do pirograma AM/NiO/SiO₂ e AM/NiO/Al₂O₃, diversos produtos leves foram detectados, apesar do cromatograma de AM/NiO/SiO₂ parecer mais simples do que o obtido na pirólise do AM/NiO/Al₂O₃.

Três pontos devem ser considerados antes de obter os resultados semiquantitativos dos pirogramas. Primeiro, para o tempo de retenção em torno de 40 minutos, o pico de ácido mirístico não transformado decai em importância na seguinte ordem: AM>AM/NiO/SiO₂>AM/NiO/Al₂O₃. Isto significa que a conversão do AM é mais eficiente quando adsorvido em NiO/Al₂O₃ do que quando adsorvido em NiO/SiO₂. Segundo, em ambos os pirogramas obtidos quando AM é adsorvido em catalisadores NiO/suporte, uma série de picos análogos aparecem nos t_R em torno de 26,5, 22, 18, 14, 9 e 5,5 minutos. Os picos principais relacionados ao AM/NiO/SiO₂, foram identificados como 1-olefinas, com comprimento de cadeia de C13, C12, C11, C10, C9 e C8, respectivamente. Finalmente, entre cada pico de 1-olefina, uma determinada quantidade de produtos são observados, sendo em maior quantidade no caso da AM/NiO/Al₂O₃ do que no caso do AM/NiO/SiO₂ (Fig. 19).

As Tabelas 10 e 11 mostram os resultados semiquantitativos de uma análise geral dos picos obtidos após a pirólise de AM/NiO/SiO₂ e AM/NiO/Al₂O₃.

Tabela 10 - Distribuição semiquantitativa (% área para dados de GC-MS), da família de produtos obtidos para pirólise rápida a 650°C de ácido mirístico adsorvido em NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃.

Catalisador	NI	OX	HC
AM/NiO/SiO ₂	7,3	41,3	51,6
AM/NiO/Al ₂ O ₃	6,6	5,8	87,6

NI: não identificados; OX: oxigenados; HC:hidrocarbonetos

Tabela 11 - Distribuição dos compostos principais (% área), formados durante a pirólise do ácido mirístico adsorvido no NiO/SiO₂e NiO/Al₂O₃.

Catalisador	SAT	MO	PO	AROM
AM/NiO/SiO ₂	8,5	41,2	-	1,7
AM/NiO/Al ₂ O ₃	12,5	50,4	5	19,7

SAT: saturados; MO: monoinsaturados; PO: poliinsaturados; AROM:aromáticos.

Na Tabela 10, os produtos foram separados em 3 grupos principais: produtos não-identificados, compostos que ainda contém oxigênio, e hidrocarbonetos. Produtos não-

identificados mostram uma área em torno de 7%, em ambos os casos. Esse valor é pequeno quando comparado aos valores da decomposição complexa de outras moléculas graxas (WIGGERS, 2009). O ponto principal de interesse é que os resultados, mostrados na Tabela 10, diferem percentualmente na área dos compostos oxigenados. Considerando que o montante de compostos oxigenados é próximo a 6% em área na pirólise do AM/NiO/Al₂O₃, a área de compostos oxigenados está próximo de 40% na presença de NiO/SiO₂. Em outros termos, a eficiência da desoxigenação de NiO/Al₂O₃ é muito maior do que em relação a NiO/SiO₂.

Quando observados os resultados das DTGs, é mostrado que o intervalo da temperatura de decomposição é maior com NiO/Al₂O₃ do que com NiO/SiO₂, propondo que a eficiência na desoxigenação está ligada a forte adsorção do AM à superfície do NiO/Al₂O₃. Como consequência das diferentes propriedades de desoxigenação entre ambos catalisadores NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃, a percentagem em área de hidrocarbonetos puros é maior após na pirólise de AM/NiO/Al₂O₃ (87,30%), do que após a pirólise do AM/NiO/SiO₂ (51,40%).

A Tabela 11 mostra a percentagem em área das diferentes famílias de hidrocarbonetos obtidas após a pirólise do AM adsorvido em catalisadores NiO/suporte. Estes hidrocarbonetos foram separados em hidrocarbonetos saturados, principalmente lineares, monoolefinas, também essencialmente lineares, poliolefinas e aromáticos (BOYÁS, 2011).

A percentagem em área de saturados e monoolefinas, embora ligeiramente diferentes, mostram a mesma ordem de grandeza para ambos os catalisadores. As principais diferenças entre as quantidades de hidrocarbonetos se deve a uma formação importante de poliinsaturados e produtos aromáticos na pirólise de AM/NiO/Al₂O₃. A diferença é provavelmente ligada à alta acidez do NiO/Al₂O₃ (ver Tabela 01), essencialmente do tipo de Lewis, que promove reações de transferência de hidrogênio, que por um lado favorece a formação de compostos saturados, mas, por outro lado, favorece a formação de compostos poliinsaturados e aromáticos, como observado na Tabela 11. Deve-se lembrar que, durante a pirólise do AM/NiO/Al₂O₃, uma quantidade importante de olefinas internas e não terminais são observadas após a pirólise do AM/NiO/SiO₂. É possível que partículas de níquel metálico desempenhem importante papel na seletividade observada. Sabe-se que os hidrocarbonetos são capazes de reduzir a superfície de NiO à temperaturas maiores do que 350-400 °C (FRÉTY, 1972; BARBERO, 2003).

A redução do NiO/SiO₂ pode ser vista mais facilmente durante experimentos de TPR do que na redução do NiO/Al₂O₃. Desta forma, o grau de redução do níquel durante a formação de hidrocarbonetos e hidrogênio, durante a decomposição do AM, é provavelmente maior para NiO suportado na SiO₂, do que o NiO suportado na Al₂O₃.

A Tabela 12 apresenta uma percentagem em área de 1-olefinas, obtidas depois da pirólise de AM/NiO/SiO₂ e AM/NiO/Al₂O₃.

Tabela 12 - Distribuição do número de carbonos nas 1-monoolefinas (% área), formados durante a pirólise rápida do ácido mirístico sobre o NiO/SiO₂ e NiO/Al₂O₃.

Hidrocarboneto	AM/NiO/SiO ₂	AM/NiO/Al ₂ O ₃
C5	3,5	-
C6	5,2	1,5
C7	2,7	1,1
C8	2,8	1,2
C9	3,4	2,2
C10	3,4	1,5
C11	2,8	2,0
C12	10,3	3,1
C13	4,7	8,2
C14	-	0,6
Total	38,8	21,4

Embora a percentagem em área de todas as olefinas seja maior após a pirólise do AM/NiO/Al₂O₃ do que com o AM/NiO/SiO₂, a percentagem em área de 1-olefinas é muito maior neste último caso. Portanto, a ausência de potencial ácido nos sítios ácidos no caso do AM/NiO/SiO₂ favorece a formação de 1-olefinas, como na pirólise térmica pura de moléculas de gorduras mais pesadas.

Os dados da literatura indicam que no caso do hidrocrackeamento dos compostos graxos, com maioria de ácidos graxos C18, a razão hidrocarbonetos C18/C17 permite estimar da importância relativa da desoxigenação (HDO), sobre a descarboxilação-descarbonilação (DCO) (KUBICKA, 2010; 2014). Embora os presentes resultados tenham sido obtidos na ausência de hidrogênio a elevada pressão, parece interessante observar a razão C14/C13, considerando todas as olefinas e parafinas identificadas.

A razão entre os hidrocarbonetos C14/C13 foi de 0,076 e 0,027 para AM/NiO/Al₂O₃ e AM/NiO/SiO₂, respectivamente. Os valores baixos obtidos mostram que, sob as presentes condições experimentais, DCO é o principal caminho de reação. Por um lado, este é um tipo de resultado esperado sob estas condições experimentais, onde a concentração provavelmente é baixa sob a fase adsorvida. Por outro lado, o resultado pode ser considerado que está de acordo com a literatura recente, onde dados foram obtidos com catalisadores sulfatados à base de níquel (KUBICKA, 2014). No entanto, embora muito limitada, há também a HDO. Assim sendo, a interação na fase adsorvida entre o ácido mirístico e o hidrogênio estão implícitos. Além disso, os dados da literatura também relatam que, nos catalisadores de NiMo suportados, os produtos

de hidrocrackeamento mostram alta razão HDO/DCO quando a “dispersão na fase ativa” aumentou (KUBICKA, 2014).

Embora realizados sob diferentes condições experimentais, os presentes resultados mostram uma melhor razão HDO/DCO, isto é, para o sistema AM/NiO/Al₂O₃. Então, a pirólise rápida, via qualitativa utilizada neste estudo, foram observadas algumas tendências mecanísticas, descritas em processos de reações catalíticas mais clássicas.

Esse procedimento apresenta vantagens adicionais, como por exemplo, a identificação de alguns compostos intermediários usando análise on-line e resfriamento rápido a partir da temperatura de pirólise (650 °C), até a linha de transferência (250 °C). Este método limita a possibilidade de produzir compostos secundários através de reações consecutivas. Para, por exemplo, no caso da pirólise de AM/NiO/SiO₂, onde uma quantidade importante de produtos oxigenados foi detectada, os principais compostos oxigenados foram ácidos carboxílicos, lineares e saturados de C6, C7, C8, C9, C11, C12 em sua estrutura, e três ácidos carboxílicos insaturados lineares, identificados como ácido 8-nonenóico, ácido 9-decenóico e ácido 10-undecenóico.

Mudando ligeiramente as condições experimentais, esses compostos ácidos também podem sofrer processos de HDO e DCO, e gerar compostos hidrocarbonetos leves. Essas observações implicam que, embora os processos principais de craqueamento tenham começado nas ligações –COO dos ácidos graxos, as cadeias laterais de carbono também sofrem quebras, formando olefinas essencialmente leves e ácidos carboxílicos saturados. Cada mecanismo foi recentemente defendido com um processo de reação mais clássico. Portanto, as presentes observações reforçam ainda mais que o uso de ácido mirístico adsorvido é uma técnica de pirólise rápida para catalisadores, e revelam vias específicas do processo de decomposição de compostos graxos.

Finalmente, os resultados apresentados na Tabela 12 mostram outro fato interessante: considerando que a percentagem maior de área é da olefina 1-C13, obtida durante a pirólise do AM/NiO/Al₂O₃, e a formação da olefina 1-C12 é favorecida na obtenção dos produtos durante a pirólise do AM/NiO/SiO₂. Para nosso conhecimento, a alta seletividade para 1-olefinas com 2 carbonos é menor do que para a existente para o ácido graxo inicial, nunca reportado na literatura. A presença deste composto implica que, paralelamente a rota de descarboxilação/descarbonilação, uma reação de demetilação pode ser observada nas presentes condições experimentais. A demetilação ou demetanação está bem documentada na área de hidrogenólise de hidrocarbonetos saturados na presença de catalisadores de níquel (LECLERCQ, 2001).

Em um processo industrial de pirólise para a conversão de óleos vegetais na produção de biocombustíveis, tais catalisadores podem trabalhar em um reator de leito fluidizado com regeneração descontínua do catalisador, para a queima de coque. Mas, antes de considerar a ampliação deste processo, mais estudos básicos precisam ser realizados para otimizar a composição e condições experimentais destes catalisadores visando: (1) ter alta seletividade a hidrocarbonetos; (2) determinar a quantidade de coque produzido na reação; (3) determinar as propriedades mecânicas do catalisador; e (4) estimar a viabilidade econômica do processo.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES UTILIZADOS NAS PIRÓLISES DE CAPIM ENERGIA

4.7.1 Área específica, acidez e temperatura máxima de dessorção da piridina

A Tabela 13 mostra área específica, a acidez e a temperatura máxima de dessorção da piridina dos catalisadores utilizados. Este último valor fornece uma ideia da força ácida do catalisador quando comparados catalisadores com similar área específica e o diâmetro de poros.

Tabela 13 - Área específica, acidez e temperatura de dessorção de piridina dos catalisadores.

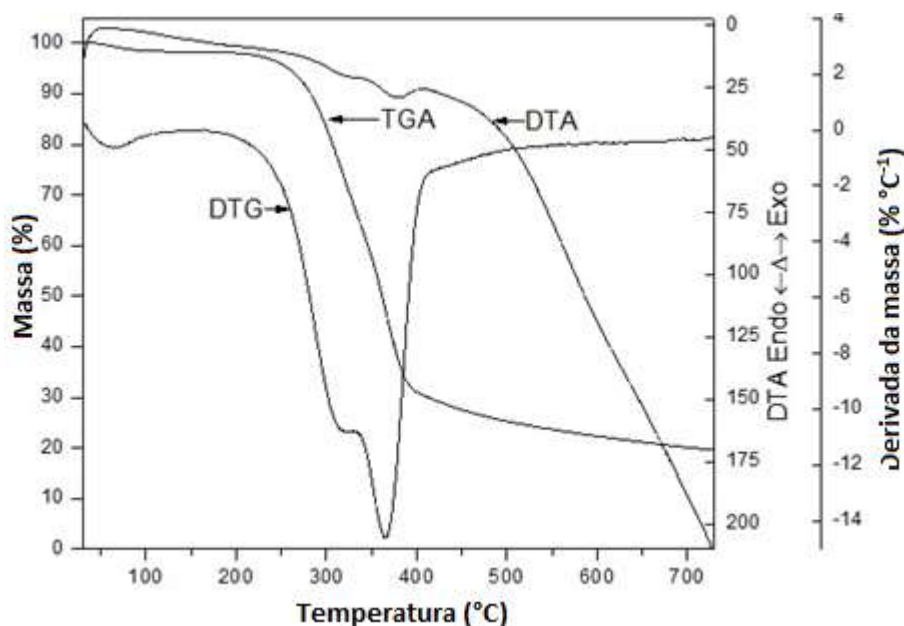
Catalisador	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Acidez Total (mmol g ⁻¹)	Temperatura de dessorção da piridina (°C)
SiO ₂	212	0,00	-
TiO ₂	88	0,17	118
Al ₂ O ₃	201	0,26	126
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (SAR:20)	415	0,40	213
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (SAR:40)	517	0,43	230
HZSM-5	396	0,40	192

Os resultados da Tabela 13 indicam que a sílica pura não mostra acidez e que a acidez dos demais catalisadores seguem a ordem: SiO₂ -Al₂O₃(SAR:40) ~ SiO₂ -Al₂O₃(SAR:20) ~ HZSM-5 > Al₂O₃ > TiO₂. A Tabela 13 também mostra que a temperatura máxima da dessorção da piridina dos catalisadores, seguem a SiO₂ -Al₂O₃(40) > SiO₂ -Al₂O₃(20) = HZSM-5 > Al₂O₃ > TiO₂. Estes dados indicam que os catalisadores SiO₂ -Al₂O₃ (40), SiO₂ -Al₂O₃(20) e HZSM-5 apresentam maior acidez máxima e alta temperatura de dessorção da piridina.

4.7.2 Análise termogravimétrica do capim energia puro e do capim misturado aos catalisadores

A Figure 20 mostra as curvas termogravimétricas de TG, DTG e DTA, para decomposição do capim puro.

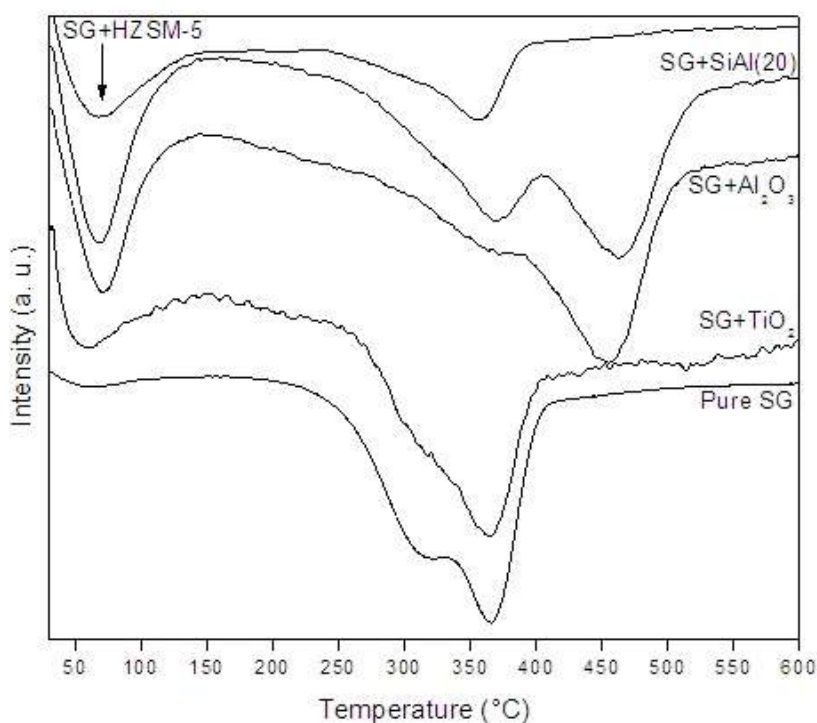
Figura 20 - Termogravimetria (TG), termogravimetria diferencial (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) do capim puro.



O capim energia mostrou 80% de perda de massa em 3 temperaturas distintas. O primeiro intervalo com $T_{\max 1} = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$ é atribuído a perda de pequena parte de água absorvida. O segundo intervalo com $T_{\max 2} = 316\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser atribuído a degradação térmica principalmente da hemicelulose e cada fração da celulose. O terceiro intervalo em $T_{\max 3} = 365\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser atribuído principalmente à degradação térmica da fração lignocelulósica, de acordo com o trabalho de Teng (1998). Acima de $650 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, a perda de massa apresenta uma quantidade de sólidos, em torno de 15% da massa original do capim. A análise diferencial térmica mostra curvas em que ambos os fenômenos estão associados à degradação endotérmica do capim.

A Figura 21 mostra as curvas DTG para o capim energia puro e misturado com os suportes.

Figura 21 - Curvas de DTG com o capim puro, e com o capim na presença dos catalisadores TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(20)$ e HZSM-5.



A Tabela 14 mostra a temperatura máxima e a quantidade em percentual para cada intervalo de perda de massa.

Tabela 14 - Temperatura máxima e quantidade relativa para cada intervalo de perda de massa para o capim puro e na presença dos catalisadores.

Samples	$T_{\max 1}$ (°C)	Δm_1 (%)	$T_{\max 2}$ (°C)	Δm_2 (%)	$T_{\max 3}$ (°C)	Δm_3 (%)
capim energia puro	64	2%	316	39%	365	59%
Capim energia + SiO_2	51	8%	356	92%	-	-
Capim energia + TiO_2	48	5%	361	95%	-	-
Capim energia + Al_2O_3	71	19%	372	29%	454	52%
Capim + $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(20)$	67	22%	369	33%	461	45%
Capim + $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(40)$	72	18%	363	34%	462	48%
Capim + HZSM-5	68	22%	355	78%	-	-

A faixa de baixa temperatura de perda de massa (30-110 °C), é atribuída a perda de água absorvida na biomassa e adsorvida na superfície do catalisador. Essa baixa temperatura eventualmente pode aparecer separadamente para seguidas perdas de massa, sugerindo que durante a pirólise a água presente no gás não interferirá a decomposição da biomassa seca.

As curvas de degradação para capim/TiO₂ e capim/HZSM-5 mostram praticamente uma perda de massa simples, implicando num importante efeito do catalisador durante a degradação. A temperatura de perda com capim/HZSM-5 é menor que do capim puro, assim sendo a degradação do capim puro, misturado com o HZSM-5 se apresenta mais rápida que o capim energia puro.

As curvas de degradação das amostras de capim/Al₂O₃ e capim/SiO₂-Al₂O₃(20), mostram claramente duas regiões de perda com temperaturas máximas mais altas que a degradação do capim puro. Estes resultados sugerem que Al₂O₃ e SiO₂-Al₂O₃(20), tem interações específicas com a biomassa ou com a degradação primária dos produtos. Essas observações qualitativas são indicações de que os produtos da pirólise da mistura de capim com catalisadores serão diferentes dos produtos gerados pelo capim puro.

4.8 PIRÓLISE RÁPIDA DO CAPIM PURO, E MISTURADO AO CATALISADOR

4.8.1 Influência da temperatura na pirólise rápida do capim

Os resultados da pirólise rápida do capim puro são mostrados nas Tabelas 15 e 16 para cada temperatura, e na Figura 22 para os grupos químicos principais. A Tabela 15 mostra que em 550°C os produtos com alta concentração foram levoglucosan, ácido acético e acetol, tendo o resultado consistente com o previamente reportado na literatura (MULLEN, 2011). Levoglucosan é uma glucose mono-desidratada derivada da degradação térmica da celulose enquanto que o ácido acético é derivado da degradação dos constituintes da hemicelulose de uma biomassa. O acetol é também derivado da degradação térmica da celulose (BOATENG, 2010; MULLEN, 2011). Outros compostos oxigenados foram observados em quantidades significantes, tais como cetonas (3-metil-1,2-ciclopentanedieno, 2(5H)-furanona e 2-metil-2-ciclopenten-1-ona); aldeídos (furfural e 4-hidroximetil-2-furaldeído (HMF)); e compostos fenólicos derivados da lignina (fenol, guaiacol e vanilina). Foram observados traços de hidrocarbonetos aromáticos.

A Tabela 15 e Figura 22 mostram que com o aumento da temperatura de pirólise do capim puro de 550 para 650 °C, a produção de aromáticos foi praticamente a mesma. Contudo, o ácido acético, acetol e butanol diminuíram. O levoglucosan diminuiu para cerca da metade do valor anterior e o HMF diminuiu para zero, indicando que estes produtos primários foram o 2-furanmetanol; e 2-metil-2-ciclopenten-1-ona, 3-metil-1,2-ciclopentandiona diminuíram. A Figura 22 mostra que o CO e o CO₂ aumentam significativamente com o aumento da

temperatura de reação. O aumento do CO e CO₂ sugere que ambas as rotas de degradação por descarbonilação e descarboxilação estão presentes em pirólises não catalíticas do capim energia. Também ocorreram reações de desidratação.

Figura 22 - Rendimento quantitativo da massa (%) dos grupos químicos pirolíticos para capim puro a 550°C e 650 °C.

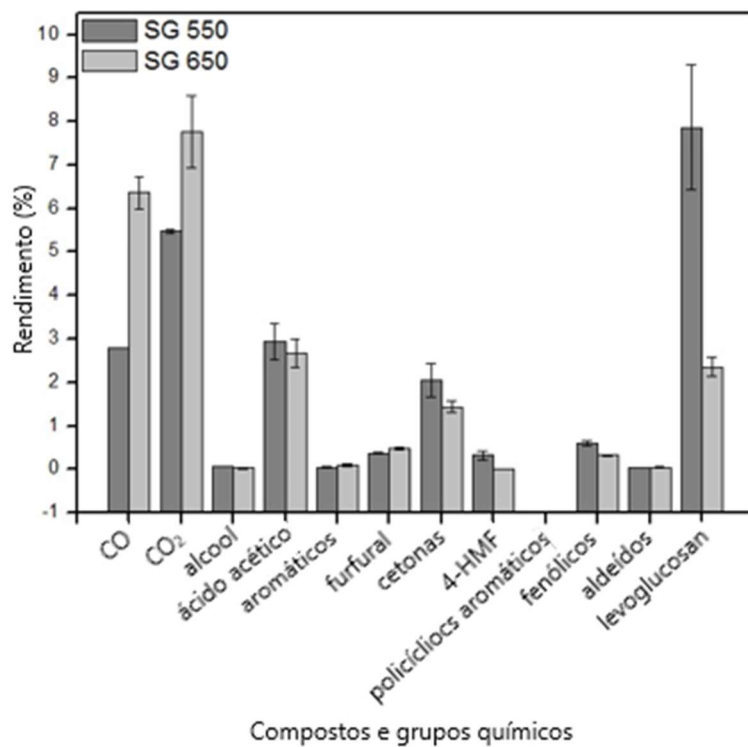


Tabela 15 - Rendimento quantitativo da massa (%) dos grupos químicos pirolíticos para capim energia puro, e para o capim misturado aos catalisadores, na proporção de catalisador:biomassa = 10:1, a 550 °C.

Capim pré-misturado à 550°C							
Nome dos compostos	Estrutura	Capim	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiAl20	SiAl40	HZSM-5
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	0,0100	-	-	-	-	-
ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	2,9367	-	0,2650	0,2100	-	-
acetol	C ₃ H ₆ O ₂	1,2833	-	0,1400	0,0700	0,0300	-
tolueno	C ₇ H ₈	-	0,1650	0,0850	0,1200	0,1400	0,7300
etil benzene	C ₈ H ₁₀	0,0100	0,0200	0,0250	0,0250	0,0300	0,0700
p-xileno	C ₈ H ₁₀	0,0267	0,0600	0,0100	0,0750	0,0900	0,3650
o-xileno	C ₈ H ₁₀	0,0067	0,0100	0,0200	0,0350	0,0400	0,0450
furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,3733	-	0,3150	0,1900	0,2400	-
2-furanmetanol	C ₅ H ₆ O ₂	0,0633	-	0,0050	-	-	-
2-metil-2-ciclopenten-1-ona	C ₆ H ₈ O	0,1167	0,6450	1,2500	0,5350	0,4800	-
2(5H)-furanona	C ₄ H ₄ O ₂	0,2267	-	0,0300	-	-	-
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	C ₇ H ₁₀ O	-	0,0200	0,0550	0,0150	-	-
3-metil-1,2-ciclopentandiona	C ₆ H ₈ O ₂	0,4167	-	0,0200	-	-	-
4-metil benzaldeído	C ₈ H ₈ O	-	-	-	-	-	-
fenol	C ₆ H ₆ O	0,1133	0,0350	0,0750	0,0650	0,0500	0,0450
guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	0,1233	-	0,0100	-	-	0,0050
o-cresol	C ₇ H ₈ O	0,0133	0,0200	0,0250	0,0100	0,0300	0,0050
naftaleno	C ₁₀ H ₈	-	0,0250	0,0100	0,0350	0,0600	0,5400
p-cresol	C ₇ H ₈ O	0,0233	0,0050	0,0200	0,0150	0,0100	0,0100
m-cresol	C ₇ H ₈ O	0,0200	0,0050	0,0100	0,0150	0,0100	0,0100
2-metoxi-4-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,0767	-	0,0050	-	-	-
2,4-dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	0,0233	0,0050	0,0200	0,0200	0,0200	0,0100
2-metil naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	-	0,0400	0,0450	0,0600	0,1300	0,5050
4-etil fenol	C ₈ H ₁₀ O	-	-	-	-	0,0100	-
4-hidroximetil-2-furaldeído (HMF)	C ₆ H ₆ O ₃	0,3233	-	-	0,0050	-	-
2,6-dimetoxifenol (siringol)	C ₈ H ₁₀ O ₃	0,0700	-	-	-	-	0,0200
vanilina	C ₈ H ₈ O ₃	0,1300	-	-	0,0050	-	-
3,5-dimetoxifenilacetona	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	-	-	-	-	-	-
4-hidroxi-3-metoxifenilacetona	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	0,0133	-	-	-	-	-
4-hidroxi-2-metilacetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₂	-	-	-	-	-	-
levoglucosan	C ₆ H ₁₀ O ₅	7,8567	-	-	0,0050	-	-
siringaldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	0,0400	-	-	-	-	-
Total		14,2967	1,0550	2,4400	1,5100	1,3700	2,3600

A Tabela 15 mostra os rendimentos quantitativos dos produtos das pirólises para capim puro e capim pré-misturado com catalisador (catalisador:biomassa = 10:1) a 650 °C. Os 32 compostos calibrados são: 1-butanol; ácido acético; acetol; tolueno; etil benzene; *p*-xileno; *o*-xileno; furfural; 2-furanmetanol; 2-metil-2-ciclopenten-1-ona; 2(5H)-furanona; 2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-1,2-ciclopentandiona; 4-metil benzaldeído; fenol; guaiacol; *o*-cresol; naftaleno; *p*-cresol; *m*-cresol; 2-metoxi-4-metilfenol; 2,4-dimetilfenol; 2-metil

naftaleno; 4-etil fenol; 4-hidroximetil-2-furaldeído (HMF); 2,6-dimetoxifenol (siringol); vanilina; 3,5-dimetoxifenilacetona; 4-hidroxi-3-metoxifenilacetona; 4-hidroxi-2-metilacetofenona; levoglucosan; siringaldeído.

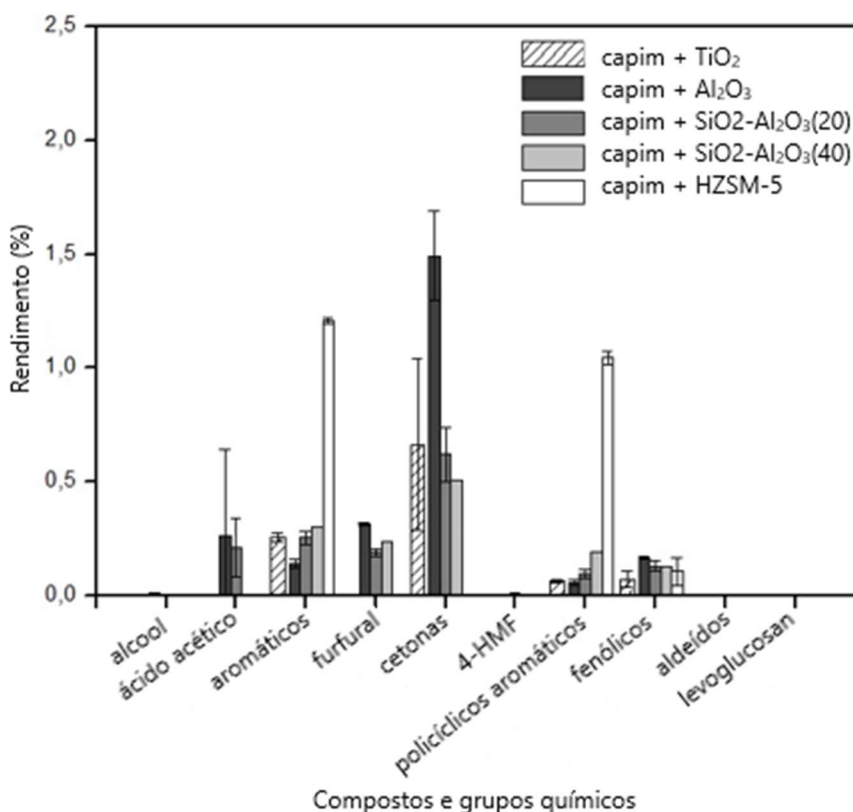
Tabela 16 - Rendimento quantitativo da massa (%) dos grupos químicos pirolíticos para capim puro, e para o capim misturado aos catalisadores, na proporção de catalisador:biomassa = 10:1, a 650 °C.

Capim pré-misturado à 650°C							
Nome do composto	Estrutura	SG	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiAl20	SiAl40	HZSM-5
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	0,0050	0,0100	0,0150	0,0033	0,0100	0,0000
ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	2,6715	0,0000	0,5800	0,2000	0,0100	0,0000
acetol	C ₃ H ₆ O ₂	1,2070	0,0000	0,0050	0,0350	0,0100	0,0000
tolueno	C ₇ H ₈	0,0695	0,3800	0,2000	0,2067	0,3600	1,4000
etil benzeno	C ₈ H ₁₀	0,0100	0,0500	0,0050	0,0367	0,0600	0,1000
p-xileno	C ₈ H ₁₀	0,0185	0,1600	0,0650	0,1033	0,1600	0,6000
o-xileno	C ₈ H ₁₀	0,0035	0,0400	0,0350	0,0500	0,0800	0,0750
furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,4770	0,1200	0,4400	0,5000	1,0500	0,0000
2-furanmetanol	C ₅ H ₆ O ₂	0,0305	0,0000	0,0100	0,0000	0,0000	0,0000
2-metil-2-ciclopenten-1-ona	C ₆ H ₈ O	0,0005	1,8100	1,3550	0,9167	1,4100	0,0100
2(5H)-furanona	C ₄ H ₄ O ₂	0,2325	0,0000	0,0150	0,0200	0,0100	0,0000
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	C ₇ H ₁₀ O	0,0000	0,0600	0,0600	0,0300	0,0000	0,0000
3-metil-1,2-ciclopentandiona	C ₆ H ₈ O ₂	0,0000	0,0000	0,0300	0,0000	0,0000	0,0000
4-metil benzaldeído	C ₈ H ₈ O	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
fenol	C ₆ H ₆ O	0,0855	0,2800	0,1200	0,1267	0,2800	0,2300
guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	0,0345	0,0000	0,0150	0,0033	0,0100	0,0050
o-cresol	C ₇ H ₈ O	0,0185	0,1200	0,0400	0,0533	0,1100	0,0150
naftaleno	C ₁₀ H ₈	0,0110	0,0700	0,0300	0,0733	0,1500	1,0050
p-cresol	C ₇ H ₈ O	0,0140	0,0400	0,0250	0,0233	0,0600	0,0400
m-cresol	C ₇ H ₈ O	0,0160	0,0800	0,0100	0,0200	0,0700	0,0300
2-metoxi-4-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,0200	0,0000	0,0050	0,0000	0,0000	0,0050
2,4-dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	0,0110	0,0800	0,0300	0,0367	0,0100	0,0200
2-metil naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	0,0040	0,0500	0,0300	0,0933	0,2400	0,7950
4-etil fenol	C ₈ H ₁₀ O	0,0030	0,0000	0,0000	0,0067	0,0000	0,0000
4-hidroximetil-2-furaldeído (HMF)	C ₆ H ₆ O ₃	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2,6-dimetoxifenol (siringol)	C ₈ H ₁₀ O ₃	0,0155	0,0000	0,0050	0,0067	0,0100	0,0050
Vanilina	C ₈ H ₈ O ₃	0,0980	0,0000	0,0100	0,0000	0,0000	0,0000
3,5-dimetoxifenilacetona	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,0000	0,0000	0,0000	0,0033	0,0000	0,0000
4-hidroxi-3-metoxifenilacetona	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	0,0035	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4-hidroxi-2-metilacetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₂	0,0020	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
levoglucosan	C ₆ H ₁₀ O ₅	2,3490	0,0000	0,0050	0,0267	0,0100	0,0000
siringaldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	0,0495	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Total		7,4610	3,3500	3,1400	1,4250	4,1100	4,3350

4.8.2 Grupos químicos das pirólises rápidas do capim pré-misturado com catalisador

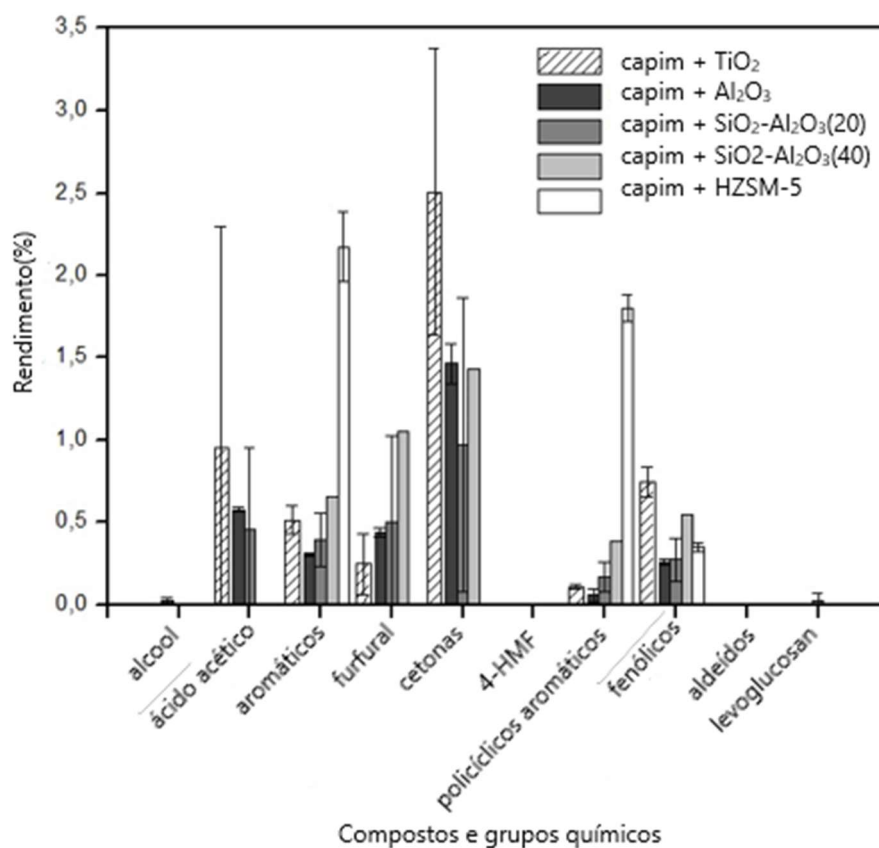
Os produtos da pirólise rápida do capim pré-misturado com catalisadores são mostrados nas Tabelas 16 e 17, para cada componente, e nas Figuras 23 e 24 para os grupo químicos.

Figura 23 - Rendimento quantitativo em massa (%) dos grupos químicos pirolíticos para o capim pré-misturado com catalisadores (catalisador:biomassa = 10:1) a 550 °C.



A Figura 23 mostra a comparação da pirólise catalítica, onde os produtos pirólise sobre TiO₂ a 550 °C do sistema capim/catalisador, o ácido acético, HMF e levoglucosan são totalmente convertidos em outros produtos.

Figura 24 - Rendimento quantitativo em massa (%) dos grupos químicos pirolíticos para o capim pré-misturado com catalisadores (catalisador:biomassa = 10:1) a 650 °C.



As Tabelas 17 e 18 mostram o rendimento total de voláteis e gases não condensáveis dos componentes calibrados produzidos na pirólise do capim puro, e na presença de catalisadores. O primeiro fato importante a ser observado é que a produção total de componentes calibrados, produzidos em pirólise, com a presença de catalisadores, 1 a 2,5 % a 550 °C e 1,4 a 4,3 a 650 °C. Esses produtos são muito menores que os rendimentos totais da pirólise do capim puro, 14,3 % a 550 °C e 7,5 % a 650 °C. Isto é provavelmente causado por: (i) conversão da biomassa, principalmente a 550°C, não foi completa devido as limitações de transferência de calor da amostra com razão catalisador:biomassa de 10:1; (ii) outros compostos não são calibrados quando produzidos em pirólise catalítica; (iii) a produção de gases não condensáveis CO₂ e CO é alta, na presença de catalisadores; e (iv) a pirólise catalítica produziu mais coque que estão envolvidos nos catalisadores, como mostrado na Tabela 17.

Tabela 17 - Rendimento quantitativo em massa % de produtos pirolíticos para o capim puro e capim com o catalisador sobre a biomassa (catalisador:biomassa = 10:1) a 550 °C.

Capim 550 não pré-misturado								
Nome dos compostos	Estrutura	Capim	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiAl ₂ O	SiAl ₄ O	HZSM5
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	0,0100	0,0250	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	2,9367	4,3750	0,0000	0,0100	0,0000	0,0000	0,0000
acetol	C ₃ H ₆ O ₂	1,2833	1,2050	0,0000	0,0100	0,0000	0,0000	0,0000
tolueno	C ₇ H ₈	-	0,0050	0,3100	0,4300	0,4900	0,5400	0,8500
etil benzeno	C ₈ H ₁₀	0,0100	-	0,0600	0,1300	0,1000	0,1000	0,0800
p-xileno	C ₈ H ₁₀	0,0267	0,0100	0,1700	0,3000	0,2500	0,2700	0,4300
o-xileno	C ₈ H ₁₀	0,0067	0,0100	0,0400	0,0000	0,0600	0,0900	0,0600
furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,3733	0,9350	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2-furanmetanol	C ₅ H ₆ O ₂	0,0633	0,0700	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2-metil-2-ciclopenten-1-ona	C ₆ H ₈ O	0,1167	0,0150	0,1000	0,0000	0,1500	0,0000	0,0000
2(5H)-furanona	C ₄ H ₄ O ₂	0,2267	0,5200	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	C ₇ H ₁₀ O	-	-	0,0100	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3-metil-1,2-ciclopentandiona	C ₆ H ₈ O ₂	0,4167	0,3500	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4-metil benzaldeído	C ₈ H ₈ O	-	0,0050	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
fenol	C ₆ H ₆ O	0,1133	0,1550	0,0200	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	0,1233	0,1350	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
o-cresol	C ₇ H ₈ O	0,0133	0,0300	0,0200	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
naftaleno	C ₁₀ H ₈	-	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1900
p-cresol	C ₇ H ₈ O	0,0233	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
m-cresol	C ₇ H ₈ O	0,0200	0,0100	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2-metoxi-4-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,0767	0,1350	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2,4-dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	0,0233	0,0300	0,0100	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2-metil naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	-	0,0100	0,0400	0,0000	0,0400	0,120	0,0500
4-etil fenol	C ₈ H ₁₀ O	-	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4-hidroximetil-2-furaldeído	C ₆ H ₆ O ₃	0,3233	0,0300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2,6-dimetoxifenol (siringol)	C ₈ H ₁₀ O ₃	0,0700	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
vanilina	C ₈ H ₈ O ₃	0,1300	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3,5-dimetoxifenilacetona	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	-	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4-hidroxi-3-metoxifenilacetona	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	0,0133	0,0200	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4-hidroxi-2-metilacetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₂	-	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
levoglucosan	C ₆ H ₁₀ O ₅	7,8567	0,1800	0,0000	0,0100	0,0000	0,0000	0,0000
siringaldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	0,0400	0,0600	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Total		14,2970	8,3200	0,7800	0,8900	1,0900	1,1200	1,6600

Tabela 18 - Rendimento quantitativo em massa % de produtos pirolíticos para o capim puro e capim com o catalisador sobre a biomassa(catalisador:biomassa = 10:1) a 650 °C.

Capim à 650°C não pré-misturado								
Nome do composto	Estrutura	Capim	Silica	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiAl ₂ O	SiAl ₄ O	HZSM5
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	0,0050	0,0400	0,0033	0,0167	0,0000	0,0333	0,0000
ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	2,6715	5,1000	0,0000	0,7567	0,0000	0,2167	0,0000
acetol	C ₃ H ₆ O ₂	1,2070	1,8000	0,0000	0,0767	0,0000	0,0033	0,0000
tolueno	C ₇ H ₈	0,0695	0,2000	0,4433	0,3200	0,9600	0,4800	1,2500
etil benzeno	C ₈ H ₁₀	0,0100	0,0400	0,0500	0,0500	0,1600	0,0867	0,0700
p-xileno	C ₈ H ₁₀	0,0185	-	0,2000	0,1567	0,4000	0,2133	0,4833
o-xileno	C ₈ H ₁₀	0,0035	-	0,0567	0,0200	0,1300	0,0900	0,0467
furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,4770	0,0600	0,0000	0,3633	0,0000	0,3867	0,0000
2-furanmetanol	C ₅ H ₆ O ₂	0,0305	0,0800	0,0000	0,0100	0,0000	0,0000	0,0000
2-metil-2-ciclopenten-1-ona	C ₆ H ₈ O	0,0005	0,5000	0,5667	1,8533	0,0100	0,7733	0,0033
2(5H)-furanona	C ₄ H ₄ O ₂	0,2325	0,1700	0,0000	0,0167	0,0000	0,0000	0,0000
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	C ₇ H ₁₀ O	0,0000	-	0,0200	0,0733	0,0000	0,0067	0,0000
3-metil-1,2-ciclopentandiona	C ₆ H ₈ O ₂	0,0000	0,2600	0,0000	0,0367	0,0000	0,0000	0,0000
4-metil benzaldeído	C ₈ H ₈ O	0,0005	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
fenol	C ₆ H ₆ O	0,0855	0,2900	0,0967	0,1200	0,0100	0,1200	0,1067
guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	0,0345	0,0700	0,0000	0,0033	0,0000	0,0000	0,0000
o-cresol	C ₇ H ₈ O	0,0185	0,0700	0,0367	0,0233	0,0100	0,0467	0,0067
naftaleno	C ₁₀ H ₈	0,0110	0,0500	0,0300	0,0433	0,0100	0,1467	0,6500
p-cresol	C ₇ H ₈ O	0,0140	0,0500	0,0300	0,0267	0,0000	0,0200	0,0133
m-cresol	C ₇ H ₈ O	0,0160	-	0,0067	0,0300	0,0000	0,0333	0,0133
2-metoxi-4-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,0200	-	0,0000	0,0033	0,0000	0,0000	0,0000
2,4-dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	0,0110	0,0600	0,0433	0,0300	0,0100	0,0333	0,0033
2-metil naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	0,0040	0,0300	0,0733	0,0633	0,1800	0,2267	0,3933
4-etil fenol	C ₈ H ₁₀ O	0,0030	0,0100	0,0033	0,0067	0,0000	0,0033	0,0000
4-hidroximetil-2-furaldeído	C ₆ H ₆ O ₃	0,0000	0,0300	0,0000	0,0067	0,0000	0,0000	0,0000
2,6-dimetoxifenol (siringol)	C ₈ H ₁₀ O ₃	0,0155	0,0300	0,0033	0,0033	0,0000	0,0067	0,0100
vanilina	C ₈ H ₈ O ₃	0,0980	-	0,0000	0,0133	0,0000	0,0000	0,0000
3,5-dimetoxifenilacetona	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,0000	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4-hidroxi-3-metoxifenilacetona	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	0,0035	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4-hidroxi-2-metilacetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₂	0,0020	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
levoglucosan	C ₆ H ₁₀ O ₅	2,3490	-	0,0000	0,0200	0,0000	0,0033	0,0000
siringaldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	0,0495	-	0,0000	0,0033	0,0000	0,0000	0,0000
Total		7,4610	9,3100	1,6633	4,1467	1,8800	2,9300	3,0500

Os resultados mostram que a produção de cetonas, fenóis e pequenas quantidades de aromáticos e poliinsaturados . A Tabela 18 mostra que aumentando a temperatura para 650 °C, leva a ao aumento de compostos aromáticos, policíclicos, especialmente com compostos fenólicos. Cetonas e aromáticos são os principais compostos obtidos com TiO₂.

A pirólise sobre a Al_2O_3 à 550 °C leva a uma completa conversão do levoglucosan e diminuição do ácido acético, furfural e cetonas, comparados ao capim puro. Os aromáticos e aromáticos policíclicos foram produzidos em pequenas quantidades, menor que no catalisador TiO_2 . Aumentando a temperatura para 650 °C leva a um aumento do furfural, aromáticos e compostos fenólicos. Cetonas, furfural, aromáticos, compostos fenólicos e ácido acético são compostos principais obtidos da Al_2O_3 .

A pirólise sobre o catalisador $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ leva à uma completa conversão do levoglucosan e redução significativa do ácido acético, furfural e cetonas, quando comparando com o capim puro. Os aromáticos e policíclicos aromáticos, são produzidos em pequenas quantidades, mas em valores maiores que o da Al_2O_3 . Aumentando a temperatura para 650 °C, causa o aumento de furfural, cetonas, aromaticos e compostos fenólicos.

A pirólise com a HZSM-5 levou a uma conversão completa do levoglucosan, ácido acético, furfural e cetonas. Aromáticos e policíclicos aromáticos foram produzidos em quantidades significantes, com maior rendimento do que com outros catalisadores. Aromáticos, policíclicos aromáticos e compostos fenólicos são os principais compostos obtidos com a HZSM-5.

4.8.3 Pirólise catalítica rápida do capim usando o catalisador empilhado sobre a biomassa

Para avaliar o efeito dos catalisadores sobre a conversão dos vapores resultantes da rápida pirólise da biomassa, os experimentos foram realizados com catalisador empilhado sobre a biomassa, usando o mesmo catalisador: proporção de massa de biomassa de 10:1. As Figuras 25 e 26 mostram os produtos quantitativos para grupos químicos.

Figura 25 - Rendimento quantitativo em massa % de produtos pirolíticos para o capim puro e o catalisador sobre o capim (catalisador:biomassa = 10:1) a 550 °C.

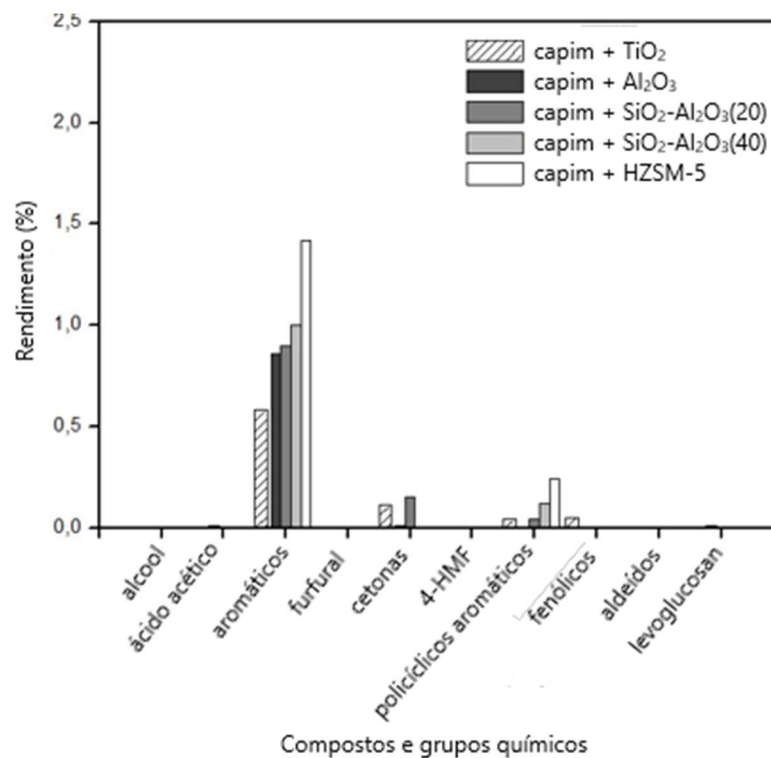
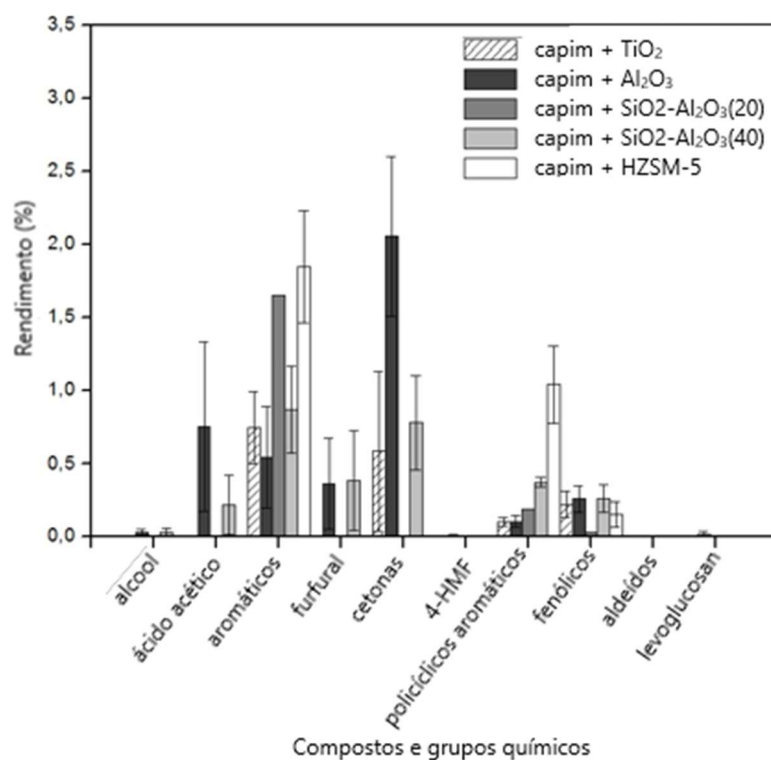


Figura 26 - Rendimento quantitativo em massa % de produtos pirolíticos para o capim puro e o catalisador sobre o capim (catalisador:biomassa = 10:1) a 650 °C.



Semelhante aos resultados observados na pirólise catalítica rápida do capim pré-misturado aos catalisadores, o rendimento dos compostos calibrados na pirólise catalítica, utilizando o catalisador sobre a biomassa, também foi menor do que os rendimentos totais da pirólise do capim puro, principalmente em 550 °C. Esses fatos podem ser visualizados nos pirogramas à 550 e 650 °C nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 - Pirogramas do capim com o catalisador sobre o capim, 550 °C (catalisador:biomassa = 10:1).

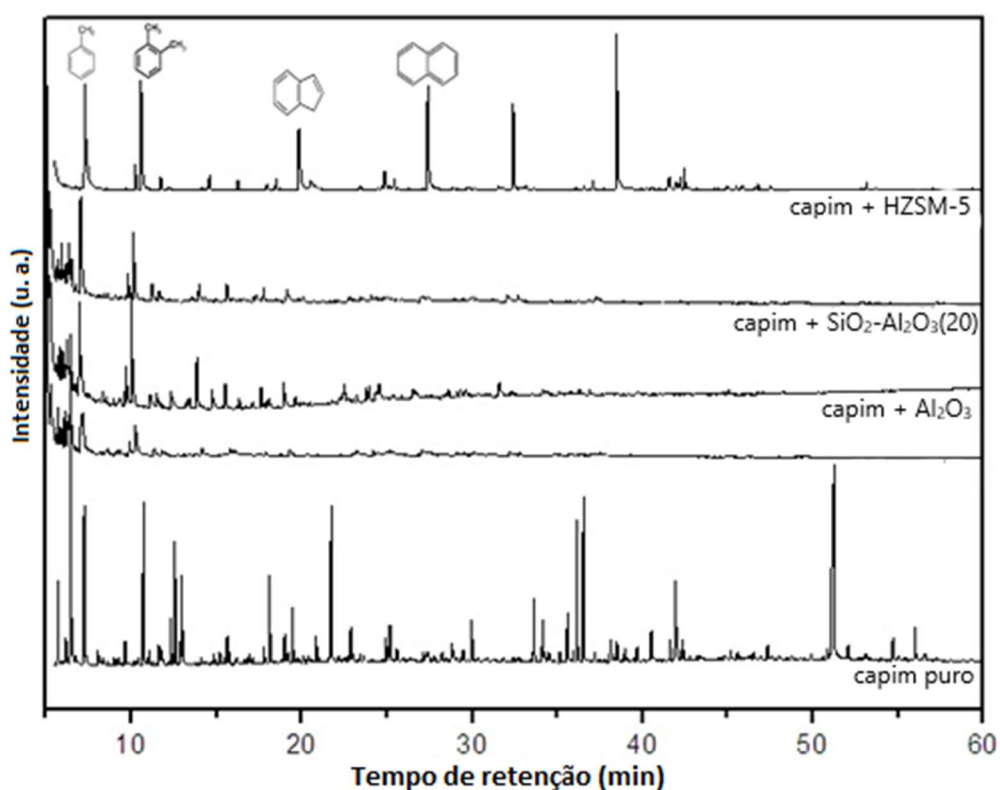
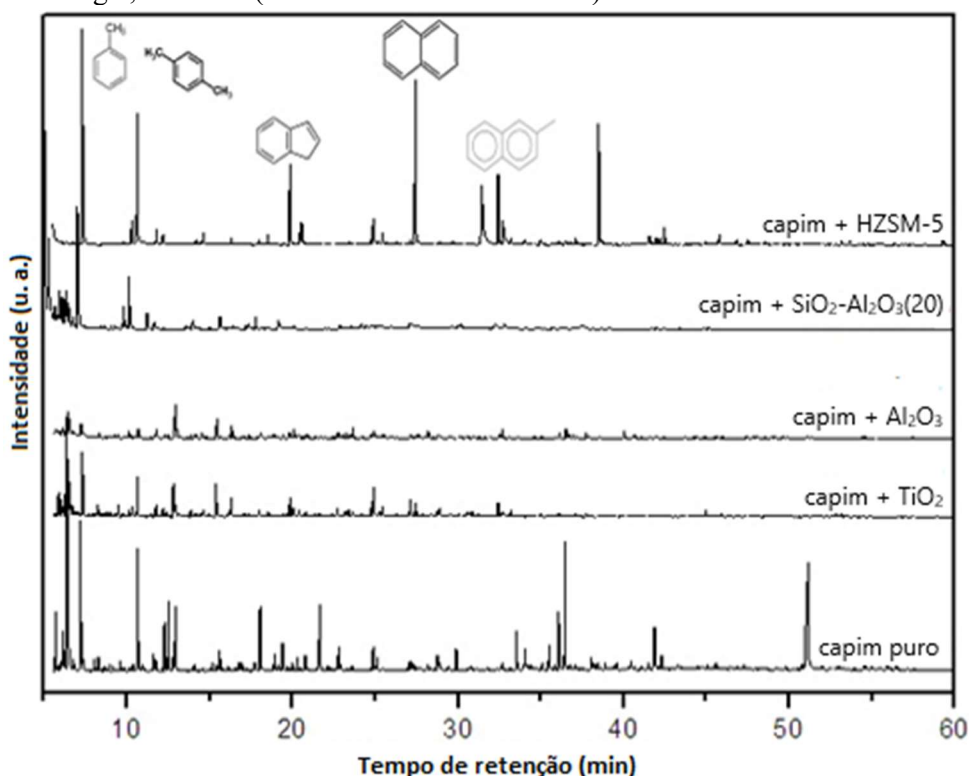


Figura 28 - Pirogramas do capim energia com o catalisador sobre o capim energia, a 650 °C (catalisador:biomassa = 10:1).



A Figura 27 mostra que comparando os produtos de pirólise do TiO_2 a 550 °C com pirólise da biomassa pura, o ácido acético, levoglucosan e aldeídos foram completamente convertidos. As cetonas, os aromáticos policíclicos e os compostos fenólicos foram produzidos em quantidades muito baixas. Os principais produtos foram os aromáticos. Comparando com os produtos obtidos na pirólise de biomassa pré-misturada com TiO_2 a 550 °C, o rendimento obtido para os aromáticos foi maior e o rendimento dos compostos fenólicos foi menor.

Estes resultados indicam que produtos intermediários, tais como aldeídos, foram convertidos em produtos secundários, tais como aromáticos. Em seguida, a pirólise realizada de forma não pré-misturada, pode ter favorecido um maior tempo de contato dos vapores dos produtos de pirólise com o catalisador, já que o catalisador cobre completamente a biomassa no copo de pirólise. Na pirólise de biomassa pré-misturada com catalisador, é possível que os vapores de pirólise tenham menos tempo de contato com o catalisador, resultando em menor conversão de produtos intermediários. A Figura 28 mostra que aumentando a temperatura de pirólise para 650 °C levou a aumentar os rendimentos do produto para aromáticos, policíclicos aromáticos e fenólicos.

A pirólise sobre a Al_2O_3 produziu principalmente aromáticos a 550 °C e, cetonas, aromáticos, ácido acético e furfural a 650 °C. Usando $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (40) e

HZSM-5 à 550 °C e 650 °C, os principais produtos de pirólise foram aromáticos e policíclicos aromáticos. As cetonas foram observadas nos produtos de pirólise em SiO₂-Al₂O₃ (40) à 650 °C. O aumento da temperatura de 550 para 650 °C levou ao aumento dos rendimentos em aromáticos e policíclicos aromáticos.

Em todos os catalisadores, os rendimentos de aromáticos foram maiores na pirólise de não pré-misturados, do que na biomassa pré-misturada com os catalisadores. Isso indica que, da maneira não pré-misturada, o tempo de contato dos vapores de pirólise com o catalisador foi maior do que na forma pré-misturada. Outro aspecto importante é que quanto maior a acidez do catalisador, maior a produção de aromáticos e policíclicos aromáticos. Esse comportamento foi observado por Mihalcik *et al.* (2011) com zeólitas HZSM-5 com diferentes razões de SiO₂/Al₂O₃.

As Figuras 29 e 30 mostram o rendimento quantitativo em massa % dos gases não condensáveis para o capim com catalisador empilhado sobre a biomassa, respectivamente a 550 e 650 °C. A Figura 29 mostra que a produção de CO e o CO₂ na pirólise catalítica a 550 °C é maior do que na pirólise com o capim puro, indicando que a desoxigenação é maior quando o catalisador é utilizado. A maior quantidade de CO produzida foi observada nos catalisadores sílica-Al₂O₃(20) e HZSM-5, indicando que as reações de descarbonilação são favorecidas usando catalisadores com sítios ácidos. Estes catalisadores também favorecem a produção de etileno e propeno, especialmente a HZSM-5. A produção de CO a 550 °C aumentou com o aumento da acidez do catalisador, seguindo a ordem: TiO₂<Al₂O₃<SiO₂-Al₂O₃(20) < HZSM-5. A produção de CO₂ foi favorecida na presença dos sítios ácidos de Lewis na Al₂O₃ e TiO₂, seguindo a ordem: HZSM-5 < SiO₂-Al₂O₃(20) < TiO₂<Al₂O₃.

O aumento da temperatura de 550 para 650 °C, levou a uma produção de CO₂ ligeiramente maior do que a 550 °C, favorecendo as reações de descarboxilação (Figura 30). A influência do catalisador na produção de CO₂ a 650 °C foi similar à produção a 550 °C. Em 650 °C, a produção de CO foi praticamente igual a observada a 550 °C. Uma quantidade menor de metano foi produzida.

Figura 29 - Rendimento quantitativo em massa % do gases não-condensáveis para capim puro e com o catalisador sobre o capim (catalisador:biomassa = 10:1) a 550 °C.

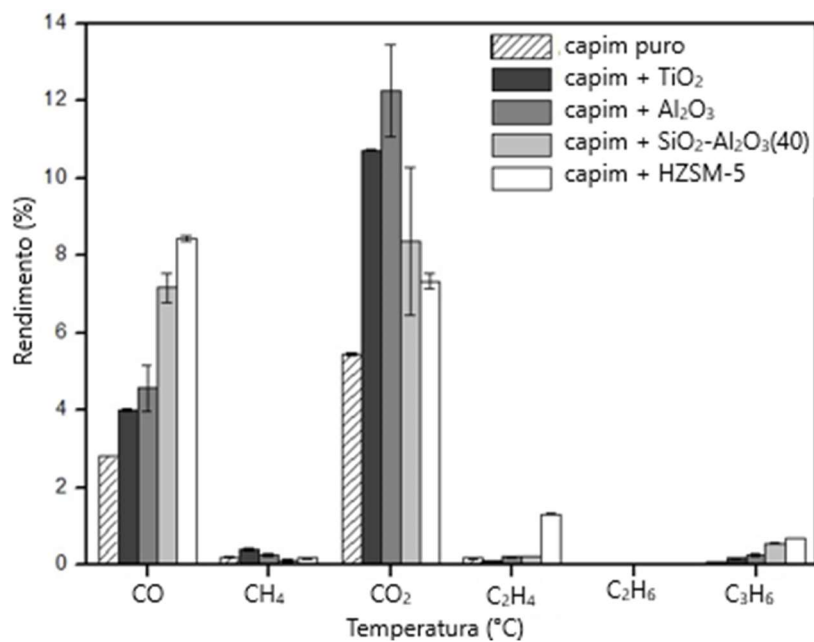
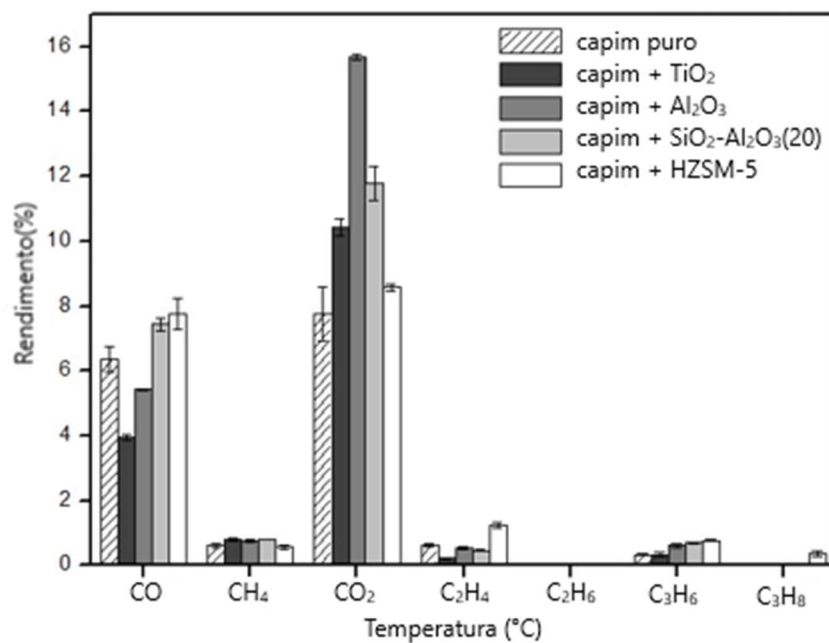


Figura 30 - Rendimento quantitativo em massa % do gases não-condensáveis para capim puro e do catalisador sobre o capim (catalisador:biomassa = 10:1) a 650 °C.

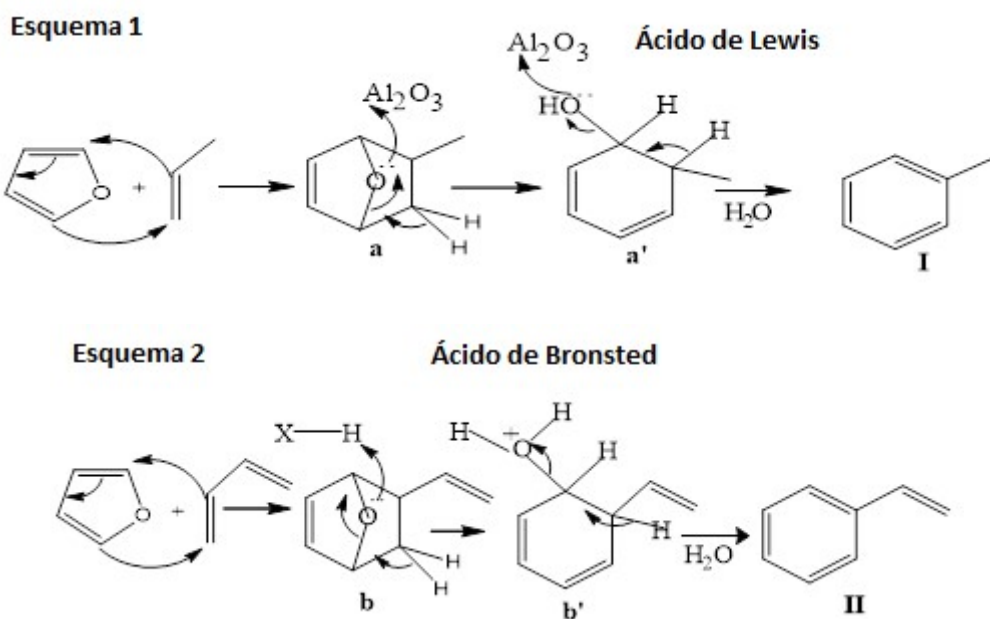


4.8.4 Mecanismos de formação de aromáticos na presença de catalisadores ácidos

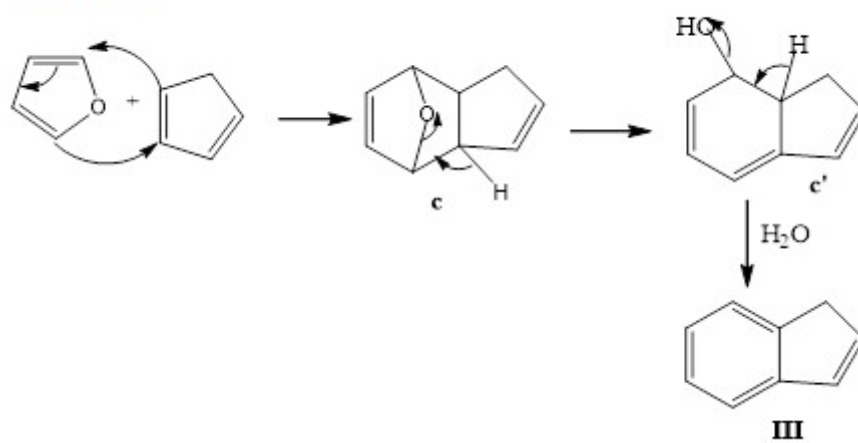
Cheng e Huber (2012) descreveram a formação de compostos aromáticos como tolueno, estireno, indeno e naftaleno, que ocorrem pela reação de Diels Alder, na conversão de material celulósico na presença de catalisadores.

Compostos furanos e olefinas leves foram produzidas na pirólise do capim. As reações de Diels Alder para formação de aromáticos procederam com uma reação de cicloadição [4 + 2], envolvendo 4 elétrons de um dieno conjugado para o furano e 2 elétrons para o propileno dienófilo, produzindo tolueno (I), de acordo com o Esquema 1. Similarmente, a cicloadição de furanos com o butadieno dienófilo, ciclopentadieno, e benzeno, resultam na formação do estireno (II), indeno (III) e naftaleno (IV), respectivamente, de acordo com os Esquemas 2, 3 e 4. Em geral, esta proposta possibilita que os derivados do furano presente reajam com dienófilos, levando aos correspondentes aromáticos.

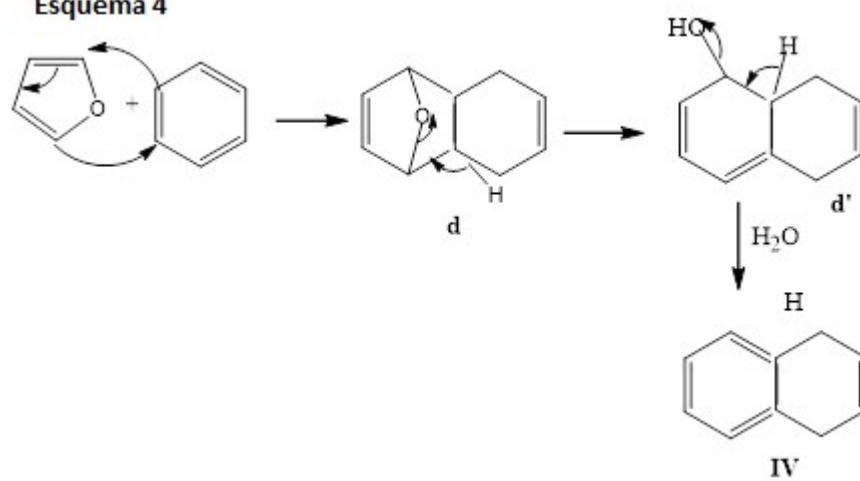
Figura 31 - Mecanismos



Esquema 3



Esquema 4



5 CONCLUSÕES

A pirólise rápida do ácido oleico, adsorvido nos catalisadores suportados com níquel, geraram a decomposição completa dos ácidos graxos, enquanto que a pirólise sem catalisador permitiu uma decomposição inferior à 10%.

Os produtos de pirólise com catalisadores de níquel suportados foram altamente desoxigenados, e o rendimento em hidrocarbonetos próximo de 80%, observados em ambos os catalisadores.

A seletividade para hidrocarbonetos foi diferente para os catalisadores: uma quantidade importante de 1-alcenos foi obtida com o ácido oleico adsorvido em NiO/SiO₂, enquanto que no NiO/Al₂O₃ foram gerados isômeros, hidrocarbonetos poli-insaturados e compostos aromáticos, do que quando comparados à NiO/SiO₂. As diferenças na seletividade podem estar ligadas, por um lado, a transferência de hidrogênio que ocorre quando a alumina é usada como suporte e, por outro lado, diferentes maneiras de adsorver o ácido oleico em ambos os catalisadores, com as espécies de carboxilados mais importantes estarem provavelmente no suporte de alumina do que com a sílica. A pirólise rápida de compostos graxos pode ser um “pseudo” teste catalítico rápido para selecionar os catalisadores antes das reações a longo prazo serem iniciadas.

A pirólise do ácido mirístico à 650 °C, adsorvido em NiO/Al₂O₃ e NiO/SiO₂ permitem obter produtos leves fortemente desoxigenados. As propriedades ácidas da alumina foram responsáveis, pelo menos em parte, pela formação de aromáticos isômeros de hidrocarbonetos monoinsaturados, e também pequenas quantidades de hidrocarbonetos poli-insaturados e saturados. O catalisador NiO/SiO₂ revelou: (1) a alta seletividade em relação a 1-olefinas (C₅-C₁₃), e em particular 1-dodeceno, que provavelmente foi formado pela descarboxilação e desmetilação e (2) uma importante formação de ácidos carboxílicos leves, sugerindo craqueamento da cadeia do ácido mirístico ocorre com o catalisador. Para NiO/Al₂O₃ e NiO/SiO₂, e rota que favorece a reação de DCO é a principal via de reação. Esta rota é facilitada quando a sílica é utilizada como suporte, e quando o tamanho das partículas de níquel é maior. O processo usando pirólise rápida do ácido mirístico adsorvido em catalisadores revelou-se eficiente para detectar produtos secundários durante a decomposição de outros compostos graxos, revelando algumas propriedades superficiais específicas. Atualmente, esta rota é utilizada para testar reações com diferentes moléculas de biomassas para obtenção de produtos de alto valor agregado, seja para produção de aditivos de combustíveis, ou para obter produtos químicos específicos na área petroquímica.

Os resultados da pirólise sobre o capim energia mostram que na pirólise térmica foram obtidas altas concentrações de levoglucosan, ácido acético e acetol, resultados compatíveis com a literatura. À temperatura de 550°C, houve uma redução de 91,14% de ácido acético, de 89,09%, e uma conversão completa de levoglucosan, quando esses resultados são comparados à pirólise sobre a Al_2O_3 . Compostos aromáticos e policíclicos aromáticos foram produzidos em maior quantidade na pirólise sobre a HZSM-5.

Nas pirólises onde o catalisador é empilhado sobre o capim energia, foi observada uma maior produção de compostos aromáticos e policíclicos aromáticos na pirólise sobre o catalisador TiO_2 . Produtos intermediários da reação foram convertidos em produtos secundários, comportamento possível já que os vapores da pirólise têm menor tempo de contato com o catalisador.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Variar temperatura na pirolise dos ácidos graxos;
- 2) Variar o tempo de retenção do processo de pirólise;
- 3) Variar a razão biomassa/catalisador, para biomassa lignocelulósica e oleaginosa;
- 4) Variar os tipos de biomassa, determinando as escolhas de acordo com análises detalhadas da composição dessas biomassas. Tentativa esta para obter melhores conclusões quanto ao rendimento.

REFERÊNCIAS

ABBASI, T.; ABBASI, S. A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v. 14, p. 919-937, 2010.

AHMED, I. I.; GUPTA, A. K. Sugarcane bagasse gasification: Global reaction mechanism of syngas evolution. **Applied Energy.** v.91, p.75–81, 2012.

ANEEL AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, Relatório anual, 2008.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 10/12/2016.

ARAÚJO, A. M. M.; LIMA, R. O.; GONDIM, A. D.; DI SOUZA, J. D. L.; ARAUJO, A. S. Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using ALMCM-41. **Renewable Energy.** v. 101, p. 900 – 906, 2017.

ASOMANING, J.; MUSSONE, P.; BRESSLER, D. C. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.** v. 105, p. 1-7, 2014.

ABELPRE, 2014. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, Programa de Resíduos Sólidos no Brasil.p. 118, 2014.

BAHRI, S.; SUNARNO; LUCAS, D.; MUHDARINA; ANUGRA, R. D. Catalytic Pyrolysis Using Catalyst Nickel Natural Zeolite (Ni/NZA) on Conversion of Biomass to Bio-oil. International Conference and Utility Exhibition on Power and Energy Systems: **Issues and Prospects for Asia**, 2012.

BALAT, M.; BALAT, H.; OZ, C. Progress in Bioethanol Processing. **Progress in Energy and Combustion Science.** v. 34, p. 551-57, 2008.

BARBERO, J.; PEÑA, M.A.; CAMPOS-MARTIN, M.A.; FIERRO, J.L.G.; Arias, P.L. Support effect in supported Ni catalysts on their performance for methane partial oxidation. **Catalysis Letters**. v.87, p. 211-218, 2003.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI - CG/EM). **Química Nova**. v. 31, n. 8, 2008.

BARROS, J. A. O.; FERRARA, L.; MATINELLI, E. Recent Advances on Green Concrete for Structural Purposes: The contribution of the EU-FP7 Project EnCoRe. Springer, 2017.

BILLAUD, F.; TRAN MINH, A. K.; LOZANO, P.; PIOCH, D. Catalytic cracking of octanoic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 58-59, p. 605-616, 2001.

BIRADAR, C. H.; SUBRAMANIAN, K. A.; DASTIDAR, M. G. Production and fuel quality upgradation of pyrolytic bio-oil from *Jatropha Curcas* de-oiled seed cake. **Fuel**.v. 119, p. 81-89, 2014.

BOATENG, A. A.; MULLEN, C. A.; GOLDBERG, N. M. Production stable pyrolysis liquids from the oilseed presscakes of mustard family: Pennycress (*Thlaspi arvense L.*) and Camelina (*Camelina sativa*). **Energy Fuels**. v. 24, p. 6624–32, 2010.

BOYÁS, R. S.; LIU, Y.; MINOWA, T. Renewable Diesel production from the hydrotreating of rapeseed oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al₂O₃ catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 50, p. 2791–2799, 2011.

BRIDGWATER, A. V. Upgrading biomass fast pyrolysis liquids. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. v. 31, p. 261-268. doi:10.1002/ep.11635.

BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K. B.; RAMAKRISHNAN, S. Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. **Enzyme Research**. v. 1, 2011.

CANILHA, L.; SANTOS, V. T. O.; ROCHA, G. J. M.; ALMEIDA e SILVA, J. B.; GIULIETTI, M.; SILVA, S.S.; FELIPE, M. G. A.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F.; CARVALHO, W. A study on the pretreatment of a sugarcane bagasse sample with dilute sulfuric acid. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**. v.38, p. 1467–1475 2011.

CANILHA, L.; MILAGRES, A. M. F.; SILVA, S. S.; SILVA, J. B. A.; FELIPE, M. G. A.; ROCHA, G. J. M.; CARVALHO, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “ desconstrução” da fibra vegetal. **Revista Analytica**. v. 44, p. 48-54, 2010.

CASTRO, A. M.; PEREIRA JR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**. v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010.

CCEG, 2010. CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Química verde no Brasil: 2010-2030. Brasília-DF, p. 438, 2010.

CESAR, A. S.; BATALHA, M. O.; ZOPELARI, A. L . M. S. Oil palm biodiesel: Brazil's main challenges. **Energy**. v. 60, p. 485-491, 2013.

CHANG, J.S.; CHENG, J. C.; LING, T. R.; CHERN, J.M.; WANG, G.B.; CHOU, T.C.; KUO, C.T. Low acid value bio-gasoline and bio-diesel made from waste cooking oils using a fast pyrolysis process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 73, p. 1–11, 2017.

CHENG, Y. T.; JAE, J.; SHI, J.; FAN, W.; HUBER, G. W. Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts. **Angew Chem Int Ed Engl**. v. 51, p. 1387-1390, 2012.

CI, S.; HUANG, T.; WEN, Z.; CUI, S.; MAO, S.; STEEBER, D. A.; CHEN, J. Nickel oxide hollow microsphere for non-enzyme glucose detection. **Biosensors and bioelectronics**. v.54, p. 251-257, 2014.

COSTA, T.M.H.; GALLAS, M.R.; BENVENUTTI, E. V.; JORNADA, J.A.H. Study of nanocrystalline γ -Al₂O₃ produced by high pressure compaction. **Journal of Physics Chemistry B**. v.103, p. 4278–84, 1999.

DE ALMEIDA, J. L. G.; DUFAUX, M.; BEN TAARIT, Y.; NACCACHE, C.; **Appl. Catal.**, **A**, v. 114, p. 141, 1999.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Conversion and Management**. v. 50, p. 923–927, 2009.

DHAWANE, S. H.; KUMAR, T.; HALDER, G. Biodiesel synthesis from hevea brasiliensis oil employing carbon supported heterogeneous catalyst: optimization by taguchi method. **Renewable energy**. v.89, p. 506-514, 2016.

DUNDICH, V. O.; KHROMOVA, S. A.; ERMAKOV, D. Y.; LEBEDEV, M. Y.; NOVOPASHINA, V. M.; SISTER, V. G.; YAKINCHUK, A. I.; YAKOVLEV, V. A. Nickel catalysts for the hydrodeoxygenation of biodiesel. **Kinetics and Catalysis**. v. 15, p. 704-709, 2010.

EWANS, J. E.; SONG, S.; LEON-SUCRE, C. E. **Metallurgical and Materials Transactions B**.v. 7, p. 55, 1976.

FENGEL, D.; WEGENER, G., Woodchemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, Berlin and New York, p. 613, 1989.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. Potencialidades e Oportunidades na Química da Sacarose e Outros Açúcares. **Química Nova**. v .32, p. 623-638, 2009.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. 2^a ed., Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FILHO, W. L.; SURROOP, D. The Nexus: Energy, Environment and Climate Change. Springer, p. 129, 2018.

FRÉTY, R.; CHARCOSSET, H.; TURLIÉ, P.; TRAMBOUZE, Y. Réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène Effet promoteur exercé par une réduction limitée préalable par le n-butane. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences- Série Chemistry**. v. 5, p. 274-571, 1972.

FRÉTY, R.; CHARCOSSET, H.; TURLIÉ, P.; TRAMBOUZE, Y. Réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène Effet promoteur exercé par une réduction limitée préalable par le n-butane. **C R Acad Sci Série C**. 274:571-5. 1972.

FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A.; SANTOS, M. R.; PADILHA, J. F.; AZEVEDO, A. F.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. Flash Pyrolysis of Oleic Acid as a Model Compound Adsorbed on Supported Nickel Catalysts for Biofuel Production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 25, n. 12 p. 2433-2443, 2014.

FRÉTY, R.; ROCHA, M. G. C.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. M.; PADILHA, J. F.; BORGES, L. E. P.; GONZALES, W. A. Cracking and Hydrocracking of Triglycerides for Renewable Liquid Fuels: Alternative Processes to transesterification. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 22, n. 7, p. 1206-1220, 2011.

GAMBARATO, BRUNO G. Estabelecimento e validação de modelo de oxidação de ligninas. Tese de Doutorado. Lorena, SP: USP, p. 100, 2010.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.

GOLDEMBERG, J.; JOHANSSON, T. B.; REDDY, A. K.N.; WILLIAMS, R. H. A. Global clean cooking fuel initiative. **Energy Sustainable Development**. v. 8, n. 3, p. 5-12, 2004.

GONZALES, W. A.; MACHADO, C. R.; BARRETO, E. J. F.; DALL'OGGIO, E. L.; CORREIA, J. C.; BORGES, L. E. P.; ALMEIDA, M. D.; PASTURA, N. B. M.; MENDONÇA, N. B.; JUNIOR, P. T. S.; NUNES, P. P.; SILVA, R. M.; SOUZA, R. O. L.; RODRIGUES, V. Biodiesel e óleo vegetal in natura; Soluções energéticas para a Amazônia. 1ª Ed., Brasília: Ministério de Minas e Energia, Programa Luz para Todos, 2008.

GOPAL, S.; YOO, K.; SMIRNIOTIS, P. G. Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEOH as template. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 49, p. 149-156, 2001.

GUI, M.M.; LEE, K.T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**.v.33, p. 1646–1653, 2008.

HASEGAWA, M.; LOW, M. J. D.; **J. Colloid Interface Sci.** v. 30, p. 378, 1969.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 10-18, 2009.

HUILING, L.; XIAO, L.; HONG, W.; JINGDUN, J. Biomass resources and their bio energy potential estimation: a review. **Renew Sustain Energy**. v. 26, p. 344–52, 2013.

ILIOPOULOU, E. F.; ANTONAKOU, E. V.; KARAKOULIA, S. A.; VASALOS, I. A.; LAPPAS, A. A.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts. **Chemical Engineering Journal**. v. 134, p. 51–57, 2007.

IEA, 2011 - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA) Bioenergy, Task 34 pyrolysis: Annual report. <http://www.pyne.co.uk/?id=69>, 2011.

ISAHAK, W. N. R. W.; HISHAM, M. W. M.; YARMO, M. A.; HIN, T. Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 5910–5923, 2012.

JAMES, O. O.; MAITY, S; MESUBI, M. A.; USMAN, L. A.; AJANAKU, K. O.; SIYANBOLA, T. O.; SAHU, S.; CHAUBEY, R. A review on conversion of triglycerides to on-specification diesel fuels without additional inputs. **International Journal of Energy Research**. v.36, p. 691-702, 2012.

JASIK, A.; WOJCIESZAK, R.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. M. Study of nickel catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ oxides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 242, p. 81-90, 2005.

JIAN, P.; WANG, Q.; ZHU, C.; XU, Y. Alkylation of benzene with propene to produce cumene over a nickel/ γ -alumina catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 91, p. 125, 1992.

KAEWPENGKROW, P.; ATONG, D.; SRICHAROENCHAikul, V. Catalytic upgrading of pyrolysis vapors from jatropha wastes using alumina, zirconia and titania based catalysts. **Bioresource technology**.v.163, p. 262-269, 2014a.

KAEWPENGKROW, P.; ATONG, D.; SRICHAROENCHAikul, V. Effect of pd, ru, ni and ceramic supports on selective deoxygenation and hydrogenation of fast pyrolysis jatropha residue vapors. **Renewable Energy**. v. 65, p. 92-101, 2014b.

KAMM, B.; GRUBER, P.R.; KAMM, M. Biorefineries – Industrial Processes and Products. Wiley-VCH, ISBN: 3-527-31027-4. Weinheim, Germano, 2006.

KATAGI, K.S., MUNNOLLI, R.S., HOSAMANI, K.M. Unique occurrence of unusual fatty acid in the seed oil of Aegle marmelos Corre: Screening the rich source of seed oil for bio-energy production. **Applied Energy**. v. 88, p. 1797-1802, 2011.

KATİYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTIS, P. G.; PINTO, N. G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. **Journal of Chromatography A**. v. 1122, p.13–20, 2006.

KHALIL, H. P. S. A; APRILIA, N. A. S; BHAT, A. H, JAWAID, M.; PARIDAH, M. T.; RUDI D,A. Jatropha biomass as renewable materials for biocomposites and its applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 22, p. 667-85, 2013.

KIM, K. H.; KIM, T. S.; LEE, S. M.; CHOI, D.; YEO, H.; CHOI, I.G.; CHOI, J. W. Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. **Renewable Energy**. v. 50, p. 188-195, 2013.

KUBICKA, D.; HORACEK, J.; SETNICKA, M.; BULÁNEK, R.; ZUKAL, A.; KUBICKOVÁ, I. Effect of support-active phase interactions on the catalysts activity and selectivity in deoxygenation of triglycerides. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 145, p. 101-107, 2014.

KULKARNI, M.G. R.; GOPINATH, L.C.; MEHER, A.K.; DALAI. **Green Chem.** v. 8, p. 1056–1062, 2006.

KWON, K. C.; MAYFIELD, H.; MOROLLA, T.; NICHOLS, B.; MASHURN, M. Catalytic deoxygenation of liquid biomass for hydrocarbon fuels. **Renewable Energy**. v. 36, p. 907-915, 2011. doi: 10.1016/j.renene.2010.09.004.

LANGFORD, J.; WILSON, A. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**. v.11, p. 102-113, 1978.

LAPPI, H.; ALEN, R. Production of vegetable oil-based biofuels - Thermochemical behavior of fatty acid sodium salts during pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 86, p. 274-280, 2009.

LEE, H .W.; CHO, H. J. ; YIM, J. H.; KIM, J. M.; JEON, J.K.; SOHN, J.M.; YOO, K.S.; KIM, S.S.; PARK, Y.K. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**.v. 17, p. 504, 2011.

LEE, A.F.; BENNETT, J. A.; MANAYIL, J. C.; WILSON,K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chemical Society Reviews**. v.43, p. 7887-7916, 2014.

LECLERCQ, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basisc zeolites related solid catalysts. **Journal of the American Oil Chemists Society**. v. 78, p. 1161-1165, 2001.

LEUNG, A.; BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K. **Energy Fuels**. v.9, p. 913, 1995.

LI, C.; KNIERIM, B.; MANISSERI, C.; ARORA, R.; SCHELLER, H. V.; AUER, M.; VOGEL, K. P.; SIMMONS, B. A.; SINGH, S. Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 4900- 4906, 2010.

LI, X.; LUQUE-MORENO, L. C.; OUDENHOVEN, S.R.G.; REHMANN, L.; KERSTEN, S.R.A.; SCHUUR, B. Aromatics extraction from pyrolytic sugars using ionic liquid to enhance sugar fermentability. **Bioresource Technology**. v.216, p. 12–18, 2016.

LIU, Q.; WANG, S.; ZHENG, Y.; LUO, Z.; CEN, K. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. **J Anal Appl Pyrol**. v. 7, p. 82-170, 2008.

LU, Q.; ZHANG, Y.; TANG, Z.; LI, W.; ZHU, X. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/ titania based catalysts. **Fuel**. v. 89, p. 2096-2103, 2010.

MA, L.; WANG, T.; LIU, Q.; ZHANG, X.; MA, W.; ZHANG, Q. A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. **Biotechnology Advances**. v. 30, p. 859-873, 2012.

MACHADO, O. Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE 2021, Empresa de Pesquisa Energética, 2012.

MACHADO, O. Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE 2020, Empresa de Pesquisa Energética, 2011.

MAHESH, S.E. A.; RAMANATHAN, K.M.M.S.; BEGUM, A. Biodiesel production from waste cooking oil using KBr impregnated CaO as catalyst. **Energy Conversion and Management**. v.91, p. 442–450, 2015.

MARABEZI, K. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar. **Dissertação de Mestrado**. São Carlos, SP: USP, 2009.

MEESUK, S.; CAO, J.; SATO, K.; OGAWA, Y.; TAKARADA, T. Fast pyrolysis of rice husk in a fluidized bed: effects of the gas atmosphere and catalyst on bio-oil with a relatively low content of oxygen. **Energy Fuels**. v. 25, p. 4113-4121, 2011.

MEI, Y.Y.; LIU, R.J.; YANG, Q.; YANG, H.P.; SHAO, J.A.; DRAPER, C.; ZHANG, S.H.; MENDES, F. L.; XIMENES, V. L.; DE ALMEIDA, M. B. B.; AZEVEDO, D. A.; TESSAROLOB, N. S.; PINHO, A. R. Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse and pinewood in a pilot scale unit. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.122 p.395-404, 2016.

MIRABELLA, N.; CASTELLANI, V.; SALA, S. Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review. **Journal of Cleaner Production**. Easton, v. 65, n. 1, p. 28-41, 2014.

MME, 2015. Ministério das Minas e Energia. O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. 2015. (<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>). (Acessado em 10 de dezembro de 2015).

MOCHIZUKI, T.; CHEN, S.Y.; TOBA, M.; YOSHIMURA, Y. Pyrolyzer-GC/MSsystem-based analysis of the effects of zeolite catalysts on the fast pyrolysis of jatropha husk, **Applied Catalysis A: General**. v. 456, p. 174–181, 2013.

MORAES, M. S. A.; GEORGES, F.; ALMEIDA, S. R.; DAMASCENO, F. C.; MACIEL, G. P. S.; ZINI, C. A.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. **Fuel Processing Technology**. v. 101, p. 35–43, 2012.

MORAES, M. R. F. S. Síntese e caracterização de catalisadores TiO₂/ZSM-12 visando a dessulfurização oxidativa do tiofeno. **Dissertação de Mestrado**. Aracaju, SE: UFS, 2011.

MORA-PALE, M.; MELI, L.; DOHERTY, T.; LINHERDT, R. J.; DORDICK, J. Room temperature ionic liquids as emerging solvents for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 108, p. 1229- 1245, 2011.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Characterization of water insoluble solids isolated from various biomass fast pyrolysis oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 90, p. 197-203, 2011.

MURATA, K.; LIU, Y.; INABA, M.; TAKAHARA, I. Catalytic fast pyrolysis of jatropha wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 94, p. 75-82, 2012.

MUSIC, S.; FILIPOVIC-VINCEKOVIC, N.; SEKOVANIC, L.; **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 28, p. 89, 2011.

NAZEMI, M. K.; SHEIBANI, S.; RASHCHI, F.; GONZALEZ-DELACRUZ, V. M.; CABALLERO, A. Preparation of nanostructured nickel aluminate spinel powder from spent NiO/Al₂O₃ catalyst by mechano-chemical synthesis. **Advanced Powder Technology**. v. 23, p. 833-838, 2012.

OLIVEIRA, N. A. Síntese e caracterização de catalisadores de Níquel suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada para hidrogenação de óleos vegetais. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo, 2008.

QIANG, L.; WEN-ZHI, L.; XI-FENG, Z. Overview of Fuel Properties of Biomass Fast Pyrolysis Oils. **Energy Conversion and Management**. n. 50, p. 1376 – 1383, 2009.

QU, T.; GUO, W.; SHEN, L.; XIAO, J.; ZHAO, K. Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 50, p. 10424 – 10433, 2011.

RAMYA, G.; SUDHAKAR, R. J.; JOICE, A. I.; RAMAKRISHNAN, R.; SIVAKUMAR, T. Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AIMCM-41/ZSM-5 composite catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 433, p. 170–178, 2012.

REN, J.; TAN, S.; DONG, L.; MAZZI, A.; SCIPIONI, A.; SOVACOO, B. K. Determining the life cycle energy efficiency of six biofuel systems in China: A Data Envelopment Analysis. **Bioresource Technology**. v. 162, p. 1–7, 2014.

RODRIGUES, J. P. Produção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos na presença de catalisadores de metais platínicos e pressão de H₂. **Tese de Doutorado**. Brasília, DF: UnB, 2011.

SANTOS, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. **Química Nova**, v. 24, n. 4. p. 480-490, 2001.

SANTOS, M. R.; SALES, R. F.; SILVA, A. O. S.; TEIXEIRA, C.M; PACHECO, J. G. A.; FRÉTY, R. Flash pyrolysis of myristic acid adsorbed on supported nickel catalysts for biofuel production. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v.119, p. 1875-1885, 2015a.

SANTOS, W. J.; Materials Characterization Techniques: Applications and Features. **Scientia Plena**, v. 5, 2009.

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.;BANNERJEE, S.;AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**. v. 37, p. 19-27, 2012.

SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose. **Carbohydrate Polymers**.v.82, p. 39-45, 2010a.

SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, A.V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG–FTIR and Py–GC–FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 87, p. 199–206, 2010b.

SILBERBERG, M. Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change. McGraw-Hill, 2008.

SILVA, J. B. Caracterização de materiais catalíticos, Tese de doutorado, São José dos Campos: INPE-15252-PUD/198, 2008.

SMETS, K.; ADRIAENSENS, P.; VANDEWIJNGAARDEN, J.; STALS, M.; CORNELISSEN, T.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Water content of pyrolysis oil: comparison between Karl Fischer titration, GC/MS-corrected azeotropic distillation and ¹H NMR spectroscopy. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 90, p. 100–105, 2011.

SOONGPRASIT, K.; SRICHAROENCHAikul, V.; ATONG, D. Catalytic fast pyrolysis of *milletia (pongamia) pinnata* waste using zeolite Y. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**.v. 124, p.696-703, 2017.

SOUZA, S. N. M; SORDI, A.; OLIVA, C. A. Potencial de energia primária de resíduos vegetais no paraná. 4  Encontro de Energia no Meio Rural, 2002.

STEFANIDIS, S. D.; KONSTANTINOS, G. K.; LLIOPOULOU, E. F.; MICHAILOF, C. M.; PILAVACHI, P. A.; LAPPAS, A. A.; A Study of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis via the Pyrolysis of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**.v.105, p. 143-150, 2014.

STUART, P. R.; EL-HALWAGI, M. M. Integrated Biorefineries – Design, analysis and optimization. CRC Press, 2013.

THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; ADHIKARI, S.; GUPTAR, B. Catalytic Pyrolysis of Biomass over H⁺ZSM-5 under Hydrogen Pressure. **Energy Fuels**. v. 26, p. 5300–5306, 2012.

TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. **Applied Catalysis A: General**. v. 385, p.1-13, 2011.

TRANTAFYLIDIS, K. S.; LAPPAS, A. A.; STOCKER, M. **The role of catalysis for the sustainable production of biofuels and bio-chemicals**. 1. Ed. Gr -Bretanha: Elsevier, p. 67-92, 2013.

VALLMIN, J.; KRIEMLER, P.; OMURA, I.; SEIBLE, J.; SIMON, W. Structural elucidation with a thermal fragmentation—Gas chromatography—Mass spectrometry combination. **Microchemical Journal**. v. 11, p. 73-86, 1966.

VIEIRA, Y. Energia, economia, rotas tecnol gicas. Málaga, Espanha. Eumed, Universidad de Málaga, 2010. ISBN: 9788469364895.

VOLOSHIN, R. A.; RODIONOVA, M.V; ZHARMUKHAMEDOV, S. K.; NEJAT, V. T.; ALLAKHVERDIEV, S. I. Review: biofuel production from plant and algal biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 41, p. 17257-17273,2016.

WANG, J.; PEIYAN, B.; ZHANG, Y.; HE, X.; PEIWEN, J.; XIAOPING, W. Preparation of jet fuel range hydrocarbons by catalytic transformation of bio-oil derived from fast pyrolysis of straw stalk. **Energy**. v. 8, p.488–99, 2015.

WANG, Z.; McDONALD, A. G.; WESTERHOLF, R. J. M.; KERSTEN, S. R. A.; CUBA-TORRES, C. M.; HA, S.; PECHA, B.; GARCIA-PEREZ, M. Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 100, p. 56–66, 2013.

WIGGERS, V. R.; WISNIEWSKI, J. R. A.; MADUREIRA, L.A. S.; BARROS, A. A.C.; MEIER, H. F. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. **Fuel**. v. 88, p. 2135 -2141, 2009.

YANG, H.;YAN, R.;CHEN,H.; LEE, D. L.;ZHENG. C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**. v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YU, Y.; LI, X.; SU, L.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H.The role of shape selectivity incatalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts. **Appl. Catal. A**.v. 447,p. 115–123, 2012.

ZAFAR, R.; WATSON, J. S.; WEISS, D. J.; SEPHTON, M. A. Organic compound-mineral interactions: using flash pyrolysis tomonitor the adsorption of fatty acids on calcite. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 123, p. 184-193, 2016.

ZHANG, H. Y.; CARLSON, T. R.; XIAO, R.; HUBER, G. W.**Green Chem**. v. 330, p. 1222-1227, 2010.