



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

CAMILA MARIA TEIXEIRA DE ALMEIDA

**CONVERSÃO DE ÁCIDOS GRAXOS MODELOS DE ÓLEOS VEGETAIS PARA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS SOBRE CATALISADORES
 $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ MICRO-MESOPOROSOS**

Recife

2020

CAMILA MARIA TEIXEIRA DE ALMEIDA

**CONVERSÃO DE ÁCIDOS GRAXOS MODELOS DE ÓLEOS VEGETAIS PARA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS SOBRE CATALISADORES
MoO₃/HZSM-5 MICRO-MESOPOROSOS**

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 Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

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

Coorientadores: Prof. Dr. Roger Thomas François Frety

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Recife

2020

Catalogação na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

A447c Almeida, Camila Maria Teixeira de.
Conversão de ácidos graxos modelos de óleos vegetais para produção de biocombustíveis sobre catalisadores MoO₃/HZSM-5 micro-mesoporosos / Camila Maria Teixeira de Almeida – Recife, 2020.
131 f.: figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.
Coorientador: Roger Thomas François Frety.
Coorientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.
Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Pirólise. 3. Triglicerídeos. 4. HZSM-5. 5. Molibdênio. 6. Cinética. 7. Kissinger-Akahira-Sunose. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade (Orientador). II. Frety, Roger Thomas François (Coorientador). III. Silva, Antonio Osimar Sousa da (Coorientador). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2021-09

CAMILA MARIA TEIXEIRA DE ALMEIDA

**CONVERSÃO DE ÁCIDOS GRAXOS MODELOS DE ÓLEOS VEGETAIS PARA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS SOBRE CATALISADORES
MoO₃/HZSM-5 MICRO-MESOPOROSOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Aprovada em: 25/ 08/ 2020.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Roger Thomas François Fréty (Coorientador)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (Coorientador)
Universidade Federal de Alagoas

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Claudia Cristina Cardoso da Silva (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Ivani Malvestiti (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. João Bosco Paraiso da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

A Cristina, por me ensinar o verdadeiro significado
da gratidão!

A Victor Vital, por todo amor e companheirismo...!

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar a vida e realizar infinitamente mais do que eu possa pedir ou pensar.

A minha mãe, Cristina, que sempre foi a maior incentivadora das minhas realizações.

Ao meu companheiro de vida, Victor Vital, pela compreensão, apoio e amor incondicional.

Aos meus irmãos (Ramon, Rafaella e Clóvis), por compartilharem momentos difíceis e prazerosos ao longo da minha trajetória.

Ao meu avô e minhas avós, por todo amor e carinho.

A Cristineide Teixeira, Aparecida Melo, Sydia Vital e Edson Leão, por todo amor e amizade.

Ao meu Pai, Gilmar, mesmo distante, por me acolher como filha.

Ao meu orientador e também amigo, José Geraldo, pelo qual tenho muita estima e admiração. Professor, muito obrigada pela assistência, apoio e tempo dedicado durante este trabalho.

Ao meu coorientador, Roger Frety, por todos os ensinamentos, conselhos, incentivos e paciência. Professor, foi um imenso prazer trabalhar ao seu lado!

Ao meu coorientador, Antônio Osimar, pela imensa contribuição na elaboração desse trabalho.

Aos amigos inesquecíveis e eternos, hoje e sempre... (Amanda Galindo, Eliene Mota, Katarine Cristine, Thiago Pereira). Aos queridos amigos da ETE Epitácio Pessoa e do Laboratório de Tecnologias e Processos Limpos.

Aos amigos do Laboratório de Síntese de Catalisadores (UFAL) e, em especial, a Lenivaldo Valério pela imensa contribuição na síntese e caracterização dos catalisadores desse trabalho.

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

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo de doutorado.

RESUMO

No momento presente, devido aos fortes impactos ambientais das mudanças climáticas causados pela queima de combustíveis fósseis, fontes renováveis de energia têm exercido um importante papel na matriz energética mundial. Óleos vegetais de elevada acidez ou residuais representam uma fonte alternativa de biomassa que pode ser utilizada para a geração de combustíveis renováveis, uma vez que não são adequados para o consumo de humanos e animais. O processo de pirólise destaca-se como uma rota de transformação através da ação do calor, em atmosfera isenta de oxigênio. Neste trabalho, os compostos modelos, ácidos decanóico e 2-decenóico, foram submetidos aos processos de pirólise térmica e catalítica, com o objetivo de analisar a distribuição dos produtos de reação. Para o processo catalítico, foram sintetizadas zeólitas (HZSM-5) micro e mesoporosas, com valores de SAR (razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 40 e 80. Estes suportes foram impregnados com molibdênio através do método de umidade incipiente, para obtenção dos catalisadores bifuncionais. Os sistemas catalíticos foram caracterizados por meio das técnicas de DRX, MEV, EDS, isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (métodos BET, BJH, *t-plot* e *as-plot*). Os ácidos graxos foram adsorvidos nos catalisadores em uma proporção mássica catalisador:AG de 10:1. Os parâmetros cinéticos da conversão térmica dos compostos modelos foram obtidos a partir de dados termogravimétricos, em quatro taxas de aquecimento (7,5; 10; 12,5; 15°C/min). Foi utilizado o modelo de cinética livre de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), que se mostrou satisfatório em prever o tempo de reação para a conversão dos triglicerídeos. As reações de pirólise foram processadas em duplicatas através de um micropirolosador (Py-GC/MS) a 650°C por 15 segundos. Os resultados obtidos na pirólise térmica dos ácidos decanóico e 2-decenóico, indicam conversões de 23 e 14%, respectivamente. Constatou-se que óleos vegetais ricos em ácidos graxos saturados terão uma maior propensão em formar olefinas através de reações de descarbonilação, enquanto que óleos formados por grandes quantidades de ácidos graxos insaturados, produzirão olefinas e poliolefinas em valores consideráveis. Os resultados das caracterizações dos catalisadores demonstraram que a estrutura cristalina da HZSM-5 foi mantida após a incorporação do molibdênio e que houve reduções na área total superficial e na área e volume de microporos dos catalisadores bifuncionais. Os dados obtidos no processo catalítico sugerem que a mesoporosidade da HZSM-5 provocou uma redução nos percentuais de hidrocarbonetos monoaromáticos e um aumento na formação de olefinas. Esses resultados sugerem que a adição de molibdênio nos suportes provocou modificações nas forças de interação entre os ácidos graxos e os seus sítios ativos, sugerindo que houve uma diminuição

na acidez das zeólitas. Também foi observado que os catalisadores com menores valores de SAR apresentaram uma maior atividade catalítica ao longo das pirólises dos compostos modelos, e consequentemente, uma maior força em seus sítios ácidos. No mais, percebe-se que os catalisadores bifuncionais apresentam uma tendência para promover a extensão de reações de descarbonilação e desidratação, formando principalmente hidrocarbonetos monoinsaturados (olefinas).

Palavras-chaves: Pirólise. Triglicerídeos. HZSM-5. Molibdênio. Cinética. Kissinger-Akahira-Sunose.

ABSTRACT

At the present time, due to the strong environmental impacts of climate change caused by the burning of fossil fuels, renewable sources of energy have played an important role in the global energy matrix. Highly acidic or residual vegetable oils represent an alternative source of biomass feedstock that can be used for the production of renewable fuels, since they are not suitable for human or animal consumption. The pyrolysis process stands out as a transformation route through the action of heat, in an oxygen-free atmosphere. In this work, the model compounds, decanoic and 2-decanoic acids, were subjected to thermal and catalytic pyrolysis processes, in order to assess the reaction product distribution. For the catalytic process, micro and mesoporous zeolites (HZSM-5) were synthesized, with SAR values ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio) of 40 and 80. These supports were impregnated with molybdenum through the incipient moisture method, to obtain bifunctional catalysts. The catalytic systems were characterized by the techniques of XRD, SEM, EDS, N_2 adsorption/desorption isotherms (BET, BJH, *t*-plot and *as*-plot methods). The fatty acids were adsorbed on the catalysts in a catalyst:FA mass ratio of 10:1. The kinetic parameters of the thermal conversion of fatty acids were obtained from thermogravimetric data, in four heating rates (7.5; 10; 12.5; 15°C/min). The Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) model free kinetics was used, which proved to be satisfactory in predicting the reaction time for the conversion of triglycerides. The pyrolysis reactions were performed in duplicates using a Py-GC/MS micropyrolyser, at 650°C after 15s reaction. The results obtained in the thermal pyrolysis of decanoic and 2-decanoic acids, indicated conversions of 23 and 14%, respectively. Results indicates that vegetable oils rich in saturated fatty acids favored the production of olefins, while oils rich in unsaturated fatty acids favored the production of olefins and polyolefins in considerable amounts. The results of the catalyst characterizations show that the crystalline structure of HZSM-5 was maintained after the incorporation of molybdenum and that there were reduction in the total surface area and in the area and volume of micropores of the bifunctional catalysts. The data obtained in the catalytic process suggest that the mesoporosity of HZSM-5 caused a reduction in monoaromatic hydrocarbons and an increase in olefins. These results suggest that the addition of molybdenum in the supports caused changes in the interaction forces between fatty acids and their active sites, suggesting that there was a decrease in the acidity of the zeolites. It was also observed that the catalysts with lower SAR values showed a greater catalytic activity throughout the pyrolysis of the model compounds, and consequently, a greater strength at their acidic sites. In addition, it is clear that

Mo-bifunctional catalysts promoted the extension of decarbonylation and dehydration reactions, forming mainly monounsaturated hydrocarbons (olefins).

Keywords: Pyrolysis. Triglycerides. HZSM-5. Molybdenum. Kinetics. Kissinger-Akahira-Sunose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Matriz Energética Mundial de 2016	17
Figura 2 -	Representação esquemática da estrutura de um triglicerídeo não saturado. A porção esquerda é obtida do glicerol; a porção direita resulta nos ácidos oléico, palmítico e linoléico	21
Figura 3 -	Processos de conversão termoquímica de biomassas	25
Figura 4 -	Mecanismo de eliminação β . A molécula hipotética de triglicerídeos (A) consiste em cadeias de carbono saturadas e/ou insaturadas representadas por R1, R2 e R3. O processo de decomposição forma um intermediário (A') e moléculas de ácido graxo (B), ceteno (C) e acroleína (D)	28
Figura 5 -	Vias de desoxigenação dos ácidos carboxílicos no craqueamento secundário	29
Figura 6 -	Representação dos sítios ácidos de Brönsted	34
Figura 7 -	Representação dos sítios ácidos de Lewis	35
Figura 8 -	Representação da estrutura dos canais e poros da zeólita ZSM-5	35
Figura 9 -	Fluxograma para obtenção dos géis de síntese das zeólitas microporosas com diferentes valores de SAR	46
Figura 10 -	Troca entre os íons Na^+ e NH_4^+	48
Figura 11 -	Formação da HZSM-5	48
Figura 12 -	Esquematização da síntese das zeólitas microporosas com valores iniciais de SAR de 40 e 80	49
Figura 13 -	Esquematização da síntese das zeólitas mesoporosas com valores de SAR menores que os iniciais	50
Figura 14 -	Esquematização da obtenção dos catalisadores bifuncionais, com diferentes valores de SAR	51
Figura 15 -	Esquema do sistema Py-GC/MS: (1) micropiroloislador, onde ocorrem as reações de pirólise; (2) GC, onde ocorre a separação dos produtos da pirólise e (3) MS, onde os produtos são analisados e identificados	54
Figura 16 -	Termobalança utilizada para a aquisição de dados termogravimétricos (TG – DTG – DTA)	55
Figura 17 -	Curvas TG e DTG dos compostos modelos, operando com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N_2	60
Figura 18 -	Curvas DTA dos compostos modelos, operando com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N_2	61
Figura 19 -	Curvas termogravimétricas dos compostos modelos nas taxas de aquecimento de 7,5; 10; 12,5 e 15°C/min, em atmosfera de N_2	63
Figura 20 -	Retas isoconversionais da cinética do craqueamento térmico do ácido decanóico, com grau de conversão entre 5 e 95% e intervalo de temperatura entre 93 e 205°C	64

Figura 21 - Retas isoconversionais da cinética do craqueamento térmico do ácido 2-decenóico, com grau de conversão entre 5 e 95% e intervalo de temperatura entre 107 e 205°C	65
Figura 22 - Avaliação da energia de ativação aparente em função da conversão no craqueamento térmico dos ácidos decanóico e 2-decenóico	66
Figura 23 - Pirograma dos produtos obtidos na pirólise térmica do ácido decanóico a 650°C: (1) CO ₂ ; (2) propeno; (3) 2-buteno; (4) 1-penteno; (5) 1,3ciclopentadieno; (6) ciclopenteno; (7) 1,5-hexadieno; (8) 1-hexeno; (9) benzeno; (10) NI; (11) ciclohexeno; (12) 1-hepteno; (13) tolueno; (14) 1-octeno; (15) etilbenzeno; (16) xileno; (17) 1-noneno; (18) 4-noneno; (19) nonano; (20) butilbenzeno; (21) nonanal; (22) NI; (23) ácido octanóico; (24) decanal; (25) 2-butilciclohexanona; (26) 2-pentilciclopantanona; (27) 2,4-decadienal	68
Figura 24 - Pirograma dos produtos obtidos na pirólise térmica do ácido 2-decenóico a 650°C: (1) CO ₂ ; (2) propeno; (3) 1,3-butadieno; (4) 1-penteno; (5) 1,3-pentadieno; (6) ciclopenteno; (7) 1,5-hexadieno; (8) 1-hexeno; (9) benzeno; (10) ciclohexeno; (11) 1-heptano; (12) 1,5-heptadieno; (13) tolueno; (14) 1-octeno; (15) 1,6-octadieno; (16) etilbenzeno; (17) xileno; (18) 1noneno; (19) 1,8-nonadieno; (20) ácido 5-hexenóico; (21) 1-deceno; (22), ácido 5-heptenóico; (23) decanal; (24) 2-butilciclohexanona; (25) 2-pentil-ciclopantanona	69
Figura 25 - Relação área/massa de AG dos hidrocarbonetos identificados na pirólise térmica dos compostos modelos	70
Figura 26 - Relação área/massa de AG dos tipos de cadeias dos hidrocarbonetos identificados na pirólise térmica dos compostos modelos	71
Figura 27 - Distribuição dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise dos compostos modelos, em relação ao GLP, a gasolina e ao QAV	72
Figura 28 - Relação área/massa de AG das famílias orgânicas identificadas na pirólise térmica dos compostos modelos	73
Figura 29 - Mecanismo simplificado das principais etapas presentes na pirólise térmica dos compostos modelos	74
Figura 30 - Espectro de EDS da HZSM-5 micro e mesoporosa	80
Figura 31 - Espectro de EDS dos catalisadores bifuncionais	81
Figura 32 - DRX dos catalisadores calcinados na faixa de 2θ entre 3° e 40°. Os picos indicados em vermelho são relativos aos ângulos 2θ = 7,8; 8,8; 23; 23,8 e 24,5° da ZSM-5 e os picos em verde são relacionados aos ângulos 2θ = 25,5 e 26,2° do Al ₂ (MoO ₄) ₃	82
Figura 33 - DRX do trióxido de molibdênio com picos de 2θ iguais a: 12,8°; 23,3°; 25,6°; 27,2°; 33,6°; 38,9° e 49,2°	83
Figura 34 - Curvas TG, DTG e DTA obtidas para a decomposição térmica do HMA	85
Figura 35 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ obtidas para os catalisadores microporosos	86

Figura 36 - Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ obtidas para os catalisadores mesoporosos	87
Figura 37 - Distribuição bimodal do diâmetro de poros para os catalisadores microporosos, com diferentes valores de SAR, puros e impregnados com molibdênio	89
Figura 38 - Distribuição bimodal do diâmetro de poros para os catalisadores mesoporosos, com diferentes valores de SAR, puros e impregnados com molibdênio	90
Figura 39 - Micrografia da HZSM-5 microporosas de SAR 40, na ausência (esquerda) e presença (direita) de molibdênio	91
Figura 40 - Micrografia da HZSM-5 microporosas de SAR 80, na ausência (esquerda) e presença (direita) de molibdênio	91
Figura 41 - Micrografia da HZSM-5 mesoporosas de SAR 40, na ausência (esquerda) e presença (direita) de molibdênio	92
Figura 42 - Micrografia da HZSM-5 mesoporosas de SAR 80, na ausência (esquerda) e presença (direita) de molibdênio	92
Figura 43 - Pirograma dos produtos obtidos na pirólise catalítica do ácido decanóico: (A) C10_HZ_Mi~40, (B) C10_HZ_Mi~80, (C) C10_HZ_Me<40, (D) C10_HZ_Me<80, (E) C10_Mo_HZ_Mi~40, (F) C10_Mo_HZ_Mi~80, (G) C10_Mo_HZ_Me<40 e (H) C10_Mo_HZ_Me<80. Dentre os produtos, estão: 1) propeno; 2) 2-metil-propeno; 3) ciclobutano; 4) 2-buteno; 5) 1-buteno; 6) 3-metilbuteno; 7) 2-metil-butano; 8) 1-penteno; 9) 2-penteno; 10) 1,2-dimetilciclopropano; 11) ciclopenteno; 12) 3-metil-pentano; 13) 2metil-1-penteno; 14) hexano; 15) 2,3-dimetil-1-buteno; 16) 2-metil-2-penteno; 17) 3metil-2-penteno; 18) 1-metil-1,3-ciclopentadieno; 19) 1,3,5-hexatrieno; 20) 1-metilciclopenteno; 21) benzeno; 22) 1-hepteno; 23) tolueno; 24) 1-octeno; 25) etilbenzeno; 26) o-xileno; 27) 1-noneno; 28) p-xileno; 29) propilbenzeno; 30) o-etyl-tolueno; 31) 1,3,5trimetilbenzeno; 32) 1,4-dietil-benzeno; 33) ciclooctanona; 34) naftaleno; 35) 5-deceno; 36) 1-metil-naftaleno e 37) ácido decanóico (C10)	93
Figura 44 - Pirograma dos produtos obtidos na pirólise catalítica do ácido 2-decenóico: (A) C10=_HZ_Mi~40, (B) C10=_HZ_Mi~80, (C) C10=_HZ_Me<40, (D) C10=_HZ_Me<80, (E) C10=_Mo_HZ_Mi~40, (F) C10=_Mo_HZ_Mi~80, (G) C10=_Mo_HZ_Me<40 e (H) C10=_Mo_HZ_Me<80. Dentre os produtos, estão: 1) propeno; 2) ciclobutano; 3) 2-buteno; 4) 1-buteno; 5) 3-metil-buteno; 6) 1-penteno; 7) 2-metil-buteno; 8) 1,2-dimetil-ciclopropano; 9) 1,4-pentadieno; 10) 1,3-ciclopentadieno; 11) ciclopenteno; 12) 2,3-dimetil-1-buteno; 13) 2metil-penteno; 14) 2-butanona; 15) 1-metil-ciclopenteno; 16) 3-metil-2-penteno; 17) 4-metil-2penteno; 18) 1-metil-1,3-ciclopentadieno; 19) 1,3,5-hexatrieno; 20) 1-metil-ciclopenteno; 21) benzeno; 22) 4-metileno-ciclopenteno; 23) ciclohexeno; 24) tolueno; 25) etilbenzeno; 26) o-xileno; 27) 1-noneno; 28) p-xileno; 29) propilbenzeno; 30) o-etyl-tolueno; 31) 1,3,5-trimetilbenzeno; 32) indeno; 33) 1-metil-3-propilbenzeno; 34) 2-metil-propilbenzeno; 35) 1-metil-4propil-benzeno; 36) 1-etenil-3-etyl-benzeno; 37) 1-etenil-4-etyl-benzeno; 38) 2-metil-1-	

Indeno; 39) 1-metil-1-Indeno; 40) naftaleno; 41) 2-pentil-2-ciclopenten-1-nona; 42) 1-metil-naftaleno e 43) ácido 2-decenóico (C10=)	94
Figura 45 - Influência da porosidade da HZSM-5 (SAR 40) na distribuição (%) dos hidrocarbonetos monoaromáticos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C	100
Figura 46 - Influência da porosidade da HZSM-5 (SAR 40) na distribuição (%) dos hidrocarbonetos monoinsaturados obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C	101
Figura 47 - Influência da porosidade da HZSM-5 (SAR 40) na distribuição (%) dos hidrocarbonetos por faixas típicas dos números de átomos de carbono presentes nos combustíveis comerciais	101
Figura 48 - Influência da porosidade da HZSM-5 (SAR 40) na distribuição (%) dos tipos de cadeias dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C	102
Figura 49 - Influência do SAR na distribuição (%) dos hidrocarbonetos monoaromáticos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C	104
Figura 50 - Influência do SAR na distribuição (%) dos hidrocarbonetos monoinsaturados obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C	104
Figura 51 - Influência do SAR na distribuição (%) dos hidrocarbonetos por faixas típicas dos números de átomos de carbono presentes nos combustíveis comerciais	105
Figura 52 - Influência do SAR na distribuição (%) dos tipos de cadeias dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C	106
Figura 53 - Influência do molibdênio na distribuição (%) dos hidrocarbonetos monoaromáticos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C	107
Figura 54 - Influência do molibdênio na distribuição (%) dos hidrocarbonetos monoinsaturados obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C	108
Figura 55 - Influência do molibdênio na distribuição (%) dos hidrocarbonetos por faixas típicas dos números de átomos de carbono presentes nos combustíveis comerciais	109
Figura 56 - Influência do molibdênio na distribuição (%) dos tipos de cadeias dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Nomenclatura dos ácidos graxos comumente encontrados em óleos vegetais	22
Tabela 2 -	Composições de triglicerídeos dos ácidos graxos (%p/p) presentes em alguns óleos vegetais	23
Tabela 3 -	Pirólise de óleo de palma com diferentes catalisadores a 450°C	32
Tabela 4 -	Trabalhos sobre pirólise de biomassas frente a catalisadores bifuncionais	41
Tabela 5 -	Sistemas catalíticos utilizados nas reações de pirólise dos compostos modelos	52
Tabela 6 -	Codificação das amostras submetidas às reações de pirólise	53
Tabela 7 -	Características das curvas termogravimétricas dos compostos modelos	60
Tabela 8 -	Características das curvas de análise térmica diferencial dos compostos modelo	62
Tabela 9 -	Dados cinéticos do craqueamento térmico de algumas moléculas de triglicerídeos	67
Tabela 10-	Relação área/massa de AG dos grupos de produtos obtidos a partir da pirólise térmica dos compostos modelos	69
Tabela 11-	Relação área/massa de AG dos hidrocarbonetos identificados na pirólise térmica dos compostos modelo	70
Tabela 12-	Relação área/massa de AG das famílias orgânicas identificadas na pirólise térmica dos compostos modelos	72
Tabela 13-	Composição química por EDS dos catalisadores calcinados	79
Tabela 14-	Parâmetros texturais dos catalisadores calcinados	88
Tabela 15-	Relação área/massa de AG dos grupos de produtos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos, frente as zeólicas micro e mesoporosas, puras e impregnadas com molibdênio	95
Tabela 16-	Relação área/massa de AG dos tipos de hidrocarbonetos identificados na pirólise catalítica dos compostos modelos, frentes as zeólicas micro e mesoporosas, puras e impregnadas com molibdênio	97
Tabela 17-	Relação área/massa de AG das famílias orgânicas identificadas na pirólise catalítica dos compostos modelos, frentes as zeólicas micro e mesoporosas, puras e impregnadas com molibdênio	99

SUMÁRIO

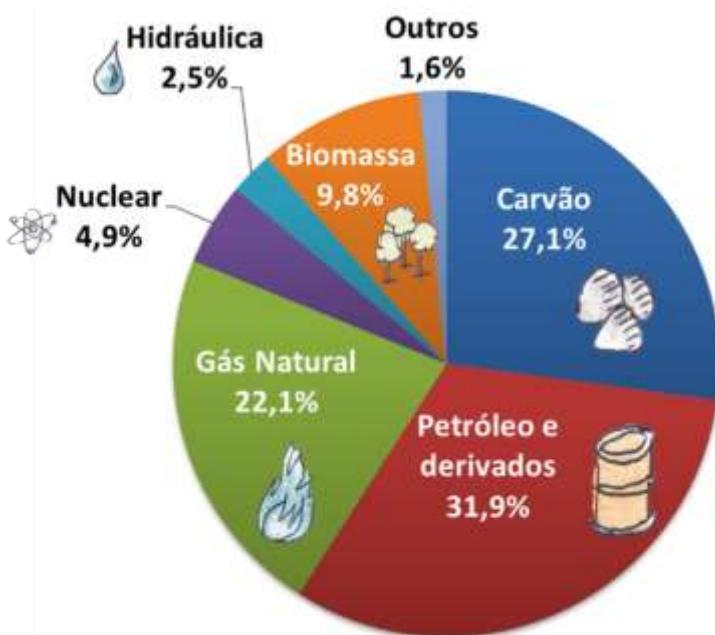
1	INTRODUÇÃO	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	ÓLEOS VEGETAIS	21
2.2	PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE BIOMASSA	24
2.3	PIRÓLISE DE ÓLEOS – PROCESSO TÉRMICO	26
2.4	PIRÓLISE DE ÓLEOS – PROCESSO CATALÍTICO	31
2.4.1	Zeólita ZSM-5	34
2.4.2	Conversão de compostos graxos sobre zeólitas	36
2.4.3	Catalisadores bifuncionais – Zeólitas modificadas	38
2.5	MODELO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO	41
3	METODOLOGIA	45
3.1	SÍNTESE DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS	45
3.1.1	Síntese dos suportes	45
3.1.1.1	<i>Síntese hidrotérmica das zeólitas</i>	45
3.1.1.2	<i>Calcinação das zeólitas</i>	47
3.1.1.3	<i>Troca iônica</i>	47
3.1.2	Dessilicatação dos suportes microporosos	49
3.1.3	Impregnação do molibdênio nos suportes micro e mesoporosos	50
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA PIRÓLISE	52
3.3	REAÇÕES DE PIRÓLISE	53
3.4	DECOMPOSIÇÃO DOS COMPOSTOS MODELOS VIA TGA	55
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	56
3.5.1	Difração de raios-X	56
3.5.2	Análise textural.....	57
3.5.3	Microscopia eletrônica de varredura	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	AVALIAÇÃO DO PROCESSO TÉRMICO	59
4.1.1	Decomposição térmica dos compostos modelos via TGA.....	59
4.1.2	Cinética via TGA do craqueamento térmico dos compostos modelos	62
4.1.3	Pirólise térmica dos compostos modelos	68
4.1.4	Mecanismo da pirólise térmica	74

4.1.4.1	<i>Mecanismo simplificado da pirólise térmica do ácido decanóico</i>	74
4.1.4.2	<i>Mecanismo simplificado da pirólise térmica do ácido 2-decenóico</i>	76
4.2	AVALIAÇÃO DO PROCESSO CATALÍTICO	78
4.2.1	Caracterização dos catalisadores	78
4.2.1.1	<i>Concentração dos metais.....</i>	78
4.2.1.2	<i>Difração de raios-X.....</i>	81
4.2.1.3	<i>Análise termogravimétrica do sal precursor.....</i>	84
4.2.1.4	<i>Análise Textural.....</i>	85
4.2.1.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	90
4.2.2	Pirólise catalítica dos compostos modelos	92
4.2.2.1	<i>Influência da porosidade da HZSM-5 na distribuição dos produtos de pirólise</i>	99
4.2.2.2	<i>Influência da razão SiO_2/Al_2O_3 da HZSM-5 na distribuição dos principais produtos de pirólise</i>	103
4.2.2.3	<i>Influência do molibdênio na distribuição dos principais produtos de pirólise..</i>	107
5	CONCLUSÕES	111
	REFERÊNCIAS	113

1 INTRODUÇÃO

A produção e o consumo de energia tornaram-se essenciais para o desenvolvimento da economia, transporte, além da produção de bens e alimentos. Segundo dados da *International Energy Agency* (IEA, 2016), a matriz energética mundial é predominantemente baseada em carvão, gás natural e derivados do petróleo (Figura 1). Segundo Cárdenas (2011), a prospecção de novas reservas e a extração de petróleo em locais mais difíceis, demandam tecnologias avançadas, complexas e onerosas. Nesse contexto, abastecer o mercado de combustíveis com matérias-primas de origem renovável é um importante desafio para aumentar a presença de biocombustíveis no cenário mundial (YUKSEL, 2020; ISLAM *et al.* 2020).

Figura 1 – Matriz Energética Mundial de 2016.



Fonte: IEA (2016).

As emissões de gases de efeito estufa, que se expandiram com a queima dos combustíveis fósseis desde o início da Revolução Industrial, são os principais responsáveis pelas mudanças climáticas em torno do globo (ZEPPINI; VAN DEN BERGH, 2020). Segundo Alves (2020), as emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) permaneceram por volta de 2 bilhões de toneladas em 1900, deslocaram-se para 22,5 bilhões de toneladas entre 1992 e 1994 e, em 2018, alcançaram 37 bilhões de toneladas.

De acordo com o relatório do Painel Intergovenamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC 2019), medidas urgentes precisam ser implementadas para estabilizar as emissões dos

gases do efeito estufa até 2050, caso contrário, a temperatura média global poderá se elevar em até 2°C. Segundo Wallace-Wells (2019), esse acréscimo na temperatura implicará em: regiões inhabitáveis devido a ação do calor; desertificação e acidificação dos solos e das águas; inundações e longos períodos de estiagem; devastação da fauna e flora, entre outros.

Nesse contexto, a questão ambiental é um dos fatores determinantes para o crescente interesse na utilização de materiais de origem renovável, intensificando-se esforços em pesquisas para a utilização de formas mais diversificadas de biomassas renováveis, em substituição as fontes fósseis (COSTA; RODRIGUES, 2011). Segundo informações do Ministério do Meio Ambiente (2020), o uso de biomassas é visto como uma alternativa tecnológica viável para a geração de energia no Brasil, em virtude de sua elevada extensão territorial e intensa radiação solar ao longo de todo o ano.

Óleos vegetais de elevada acidez ($> 4,0 \text{ mg KOH/g}$) (ANVISA, 2005) ou residuais representam uma fonte alternativa de biomassa que pode ser utilizada para a geração de combustíveis renováveis. Esses óleos não são adequados para o consumo de humanos e animais, portanto não competem com o setor alimentício (TEIXEIRA *et al.* 2017). Óleos ácidos também não são adequados para a produção de biodiesel pelo processo convencional de transesterificação alcalina, visto que produzem grande quantidade de sabões, reduzindo assim o rendimento final do biodiesel (ULLAH *et al.* 2018).

As reações de pirólise de biomassas têm alcançado bastante destaque nas últimas décadas (DEMIRBAS, 2001). Nesse contexto, a pirólise de óleos ácidos surge como uma alternativa promissora para a produção de combustíveis renováveis com propriedades físico-químicas semelhantes às dos combustíveis fósseis, tais como: gás liquefeito do petróleo (GLP), gasolina, querosene de aviação (QAV) e diesel (TEIXEIRA *et al.* 2017).

O processo de pirólise é caracterizado pela conversão termoquímica devido à ação do calor, onde cadeias carbônicas são fracionadas em cadeias menores, em atmosfera isenta de oxigênio (FRÉTY *et al.* 2011). Ao longo desse processo são obtidos diversos tipos de compostos oxigenados e, dependendo da matéria-prima, hidrocarbonetos (alifáticos, cílicos e aromáticos), que irão fazer parte da composição do bio-óleo produzido (MOTA *et al.* 2014). Além do bio-óleo, também podem ser obtidos bio-carvão e compostos voláteis de difícil recuperação (TEIXEIRA *et al.* 2017). A presença de compostos oxigenados tende a aumentar a acidez do bio-óleo, contribuindo para a instabilidade do mesmo. Nesse sentido, torna-se necessária a busca por catalisadores que favoreçam as reações de desoxigenação dos produtos obtidos na pirólise térmica.

O uso de zeólitas em reações de pirólise de biomassas tem sido bastante abordado na literatura, em virtude de seu caráter ácido promover reações de transferência de hidrogênio e desoxigenação (SANTOS *et al.* 2015). Aliado a isso, zeólitas que apresentam um elevado número de sítios ácidos de Brönsted tendem a favorecer a formação de hidrocarbonetos aromáticos próximos a faixa da gasolina (TEIXEIRA *et al.* 2017).

Contudo, a HZSM5 apresenta em sua estrutura poros com diâmetro interno menor que 0,6 nm, que dificultam o acesso de macromoléculas ao seu interior (LI *et al.* 2014). Esse impasse difusional pode resultar na deposição de coque nos microporos da zeólita, causando sua obstrução e até desativação (ZHANG *et al.* 2015). Outra característica da HZSM-5 é a sua elevada acidez de Brönsted que facilita a formação de hidrocarbonetos poliaromáticos, precursores de coque (PAULA *et al.* 2019).

Nesse sentido, zeólitas podem ser modificadas com o propósito de adquirir propriedades catalíticas específicas, como a criação de mesoporosidade para facilitar o acesso de ácidos graxos aos seus sítios ativos internos, além de promover uma redução nos sítios ácidos de Brönsted (GALARNEAU *et al.* 2014; DJINOVIĆ *et al.* 2015; OI *et al.* 2019).

Outra possível modificação no sistema catalítico é o uso de promotores metálicos (MAYER *et al.* 2018). A incorporação de molibdênio na estrutura da HZSM-5 é realizada com o objetivo de promover a extensão das reações desoxigenação, aromatização e ciclização (BOTAS *et al.* 2012; VICHAPHUND *et al.* 2015; LIU *et al.* 2017; WANG *et al.* 2018a). Assim, a associação entre o metal (Mo) e a HZSM-5 origina um catalisador com caráter bifuncional, formado por sítios metálicos provenientes do molibdênio e sítios ácidos resultantes da zeólita (BOTAS *et al.* 2014).

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo da pirólise térmica e catalítica de ácidos graxos como compostos modelos de óleos vegetais ácidos para produção de combustíveis renováveis sobre catalisadores bifuncionais do tipo Mo/HZSM-5 micro-mesoporosos. Para este fim, os ácidos decanóico e 2-decenóico foram avaliados como compostos modelos de biomassa. Os sistemas catalíticos utilizados nas reações são formados pela zeólita HZSM-5, sob a forma micro e mesoporosa, com diferentes razões molares (SAR) de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os catalisadores obtidos foram impregnados com óxido de molibdênio (MoO_3) para obtenção do caráter bifuncional.

Planejando atender o objetivo geral desse trabalho, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Síntese de zeólitas (HZSM-5) com diferentes:
 - Porosidade (micro e meso);

- Razão molar SiO₂/Al₂O₃ (SAR=40 e SAR=80);
- Impregnação das zeólicas com sal de molibdênio (heptamolibdato de amônio tetrahidratado) através do método de umidade incipiente, de modo a obter 10% de óxido metálico (MoO₃) no catalisador bifuncional;
- Caracterização dos catalisadores utilizando os métodos de difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (DTA/TG/DTG), adsorção/desorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS);
- Preparação das amostras para as reações de pirólise através da adsorção dos ácidos graxos nos suportes catalíticos, por meio de mistura mecânica em presença de aquecimento;
- Realização das pirólises térmicas dos ácidos graxos, em duplicata, observando a distribuição dos produtos;
- Realização das pirólises catalíticas das amostras (ácidos graxos + suportes catalíticos), em duplicata, observando influência de parâmetros como porosidade, razão SiO₂/Al₂O₃ e incorporação de MoO₃, na distribuição dos produtos;
- Realização do estudo cinético da pirólise térmica dos ácidos graxos, por meio da termogravimetria, a diferentes taxas de aquecimento (7,5; 10; 12,5 e 15°C/min);
- Proposição de mecanismos de reação das principais vias da conversão térmica dos ácidos graxos.

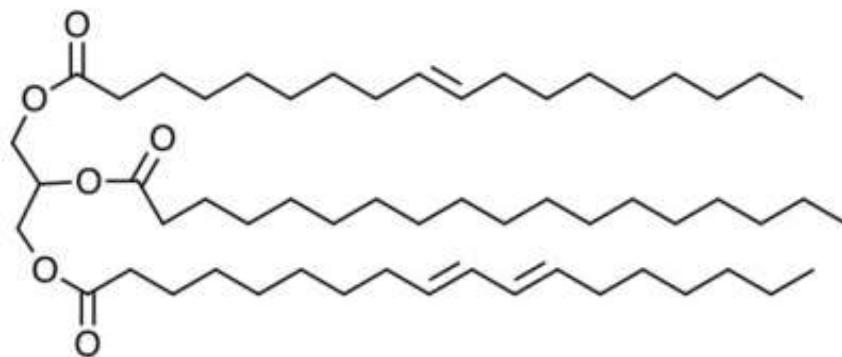
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Óleos vegetais são constituídos por misturas de compostos orgânicos que contêm aproximadamente 98% de triglicerídeos e pequenas quantidades de monoglicerídeos e diglicerídeos, além de ácidos graxos livres (ácidos carboxílicos de cadeia longa), fosfolipídios, carotenos, tocoferóis, água e outras impurezas (KHAN *et al.* 2019).

2.1 ÓLEOS VEGETAIS

O triglycerídeo é uma substância altamente hidrofóbica sintetizada a partir da combinação de 1 mol de glicerol com 3 mol de ácidos carboxílicos de cadeia longa, em que os três grupos hidroxila presentes na estrutura do glicerol se ligam aos grupos carboxílicos dos ácidos graxos, que, por sua vez, não tem necessariamente cadeias com o mesmo número de átomos de carbono (DA SILVA; SOUSA, 2013; OI *et al.* 2019). A Figura 2 ilustra a estrutura hipotética de uma molécula de triglycerídeo com ramificações de diferentes ácidos carboxílicos.

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de um triglycerídeo não saturado. A porção esquerda é obtida do glicerol; a porção direita resulta nos ácidos oléico, palmítico e linoléico.



Fonte: Da Silva; Sousa, (2013).

Os ácidos carboxílicos comumente encontrados nos óleos vegetais estão presentes em diferentes proporções (XU; JIANG; ZHAO, 2016), e apresentam comprimento de cadeia e grau de insaturação variável, dependendo do tipo de semente oleaginosa da qual o óleo foi extraído e da região onde foram produzidos (KHAN *et al.* 2019). Quando saturados, os ácidos apresentam baixa reatividade química e são sólidos à temperatura ambiente, enquanto que os insaturados apresentam-se sob a forma líquida (FARIA *et al.* 2002; HUBER *et al.* 2006). A

Tabela 1 lista a fórmula molecular, a estrutura química e o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.

Tabela 1 – Nomenclatura dos ácidos graxos comumente encontrados em óleos vegetais.

Nome comum	Nome sistemático	Estrutura*	Fórmula molecular
ácido cáprico	ácido decanóico	C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
-	ácido 2-decenóico	C10:1	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
ácido láurico	ácido dodecanóico	C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
ácido mirístico	ácido tetradecanóico	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
ácido palmítico	ácido hexadecanóico	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
ácido esteárico	ácido octadecanóico	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
ácido oléico	ácido 9-octadecenóico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
ácido ricinoléico	ácido 12-Hydroxy-9-octadecenóico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
ácido linoléico	ácido 9,12-octadecadienóico	C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
ácido linolênico	ácido 9,12,15-octadecatrienóico	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
ácido araquidônico	ácido eicosanóico	C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
ácido beénico	ácido docosanóico	C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
ácido erúcico	ácido 13-docosenóico	C22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
ácido lignocérico	ácido tetracosanóico	C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂

Fonte: Da Silva; Sousa, (2013); Xu; Jiang; Zhao, (2016); Khan *et al.* (2019); Oi *et al.* (2019).

*C16:0, 16 indica o número de carbonos e 0 indica os graus de insaturação no ácido graxo.

A estabilidade oxidativa é um parâmetro utilizado para avaliar a qualidade de óleos e gorduras (MAHER; BRESSLER, 2007; FEROLDI *et al.* 2017). Esse parâmetro está intimamente relacionado com o grau de insaturação do óleo, de modo que quanto mais insaturado for o ácido graxo, maior será sua propensão à oxidação (CREMONEZ *et al.* 2016). Nesse sentido, o ácido linoléico e o ácido linolênico são oxidados com velocidades 64 e 100 vezes maiores que a do ácido oléico, respectivamente (MASUCHI *et al.* 2008).

Os óleos vegetais são tipificados em relação a concentração de ácidos graxos que constituem os triglicerídeos (OI *et al.* 2019). A Tabela 2, que é adaptada de informações disponíveis na literatura (ALENCAR *et al.* 1983; DIA *et al.* 2005; KNOTHE *et al.* 2005; AGARWAL *et al.* 2006; MACHADO *et al.* 2006; LIMA *et al.* 2007; MARCHETTI *et al.* 2007; XU; JIANG; ZHAO, 2016; KHAN *et al.* 2019; OI *et al.* 2019), ilustra as composições típicas de óleos vegetais obtidos para diferentes oleaginosas.

Tabela 2 – Composições de triglicerídeos dos ácidos graxos (%p/p) presentes em alguns óleos vegetais.

Óleos Vegetais	C 10:0	C 10:1	C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3
Algodão				0,6-1,5	22-26	2,1-5	14-21	47-58	
Amendoim				0-0,5	6-14	1,9-6	36-67	13-49	
Babaçu	0-6,0	0,5-1,5	44-45	15-17	5,5-8	2,5-5	12-15	1,4-3	
Canola					1,2-6	1-2,5	52-67	16-33	6-14
Coco	0-8,0	0,5-1,0	43-50	13-20	7,5-9	1-3,0	5-8,0	1-2,5	
Colza				0-1,5	1-6	0,5-3,5	8-60	9-76	1-13
Girassol					3,5-7,6	1,3-6,5	14-43	44-74	
Linhaça					6	3,2-4	13-37	5-23	26-60
Milho				0-0,3	7-16,5	1-3,3	20-43	39-62	1-13
Palma				0,6-2,4	32-46,3	4-6,3	36-53	6-12	
Papoula					12,6	4,0	22,3	60,2	
P. manso				0,5-1,4	12-17	5-9,5	37-63	19-41	
Soja					2,3-13,3	2,4-6	18-31	49-57	2-10

Fonte: Alencar *et al.* (1983); Dia *et al.* (2005); Knothe *et al.* (2005); Agarwal *et al.* (2006); Machado *et al.* (2006); Lima *et al.* (2007); Marchetti *et al.* (2007); Xu; Jiang; Zhao, (2016); Khan *et al.* (2019); Oi *et al.* (2019).

Os ácidos graxos saturados mais comumente encontrados nos óleos vegetais são palmítico (16:0) e esteárico (18:0). Em relação aos ácidos monoinsaturados, o oléico (18:1) é um ácido carboxílico abundante na maioria dos óleos e gorduras vegetais. O ácido linoléico (18:2) apresenta-se em quantidades consideráveis, enquanto que ácidos graxos com 20 ou mais átomos de carbono são encontrados em concentrações ínfimas nos óleos vegetais.

O óleo de babaçu é extraído das amêndoas dos babaçuais, que se encontram nas regiões Norte e Nordeste do Brasil (NOBRE *et al.* 2018). Esse óleo é rico em ácidos graxos saturados, majoritariamente o ácido láurico (~ 45%), que lhe confere uma excelente estabilidade oxidativa (DA SILVA *et al.* 2020). Devido a sua composição, o mesmo pode ser utilizado para diferentes finalidades: alimentação, produção de cosméticos, tintas, lubrificantes, sabões e combustíveis (ZYLBERSZTAJN *et al.* 2000; MACHADO *et al.* 2006). Além do ácido láurico (dodecanóico), o óleo de babaçu apresenta em sua composição moderados percentuais dos ácidos decanóico (~ 6,0%) e 2-decenóico (~ 1,5%) (LIMA *et al.* 2007; RANUCCI *et al.* 2018).

Embora constitua apenas 10% da biomassa total do coco, o óleo de coco é considerado o produto de maior valor comercial agregado obtido do coqueiro (*Cocos nucifera*) (RAM; MONDAL, 2019). Em sua composição, encontram-se altos percentuais de ácidos graxos

saturados de cadeia média, como láurico (~ 50%) e mirístico (~ 20%), além de teores consideráveis dos ácidos palmítico (~ 9%) e cáprico (~ 8%) (AGARWAL *et al.* 2006; GUNASEKAR *et al.* 2020). O óleo de coco exibe uma elevada resistência à oxidação e ao calor a temperaturas elevadas, podendo ser utilizado para fins culinários, cosméticos, farmacêuticos, herbicidas, lubrificantes de motor e combustíveis (DIA *et al.* 2005; SAJEEB; RAJENDRAKUMAR, 2019).

Com base nos dados contidos na Tabela 2, observa-se a presença de diferentes fontes de matérias-primas baseadas em triglicerídeos que podem ser utilizadas como compostos modelo no estudo das reações de pirólise. Nesse sentido, os ácidos decanóico (C10:0) e 2-decenóico (C10:1), presentes na composição dos óleos de babaçu e coco, serão utilizados como compostos modelo de óleo vegetal a fim de ajudar a descrever a tendência cinética e os mecanismos de reação, além de obter informações sobre a seletividade dos produtos de pirólise.

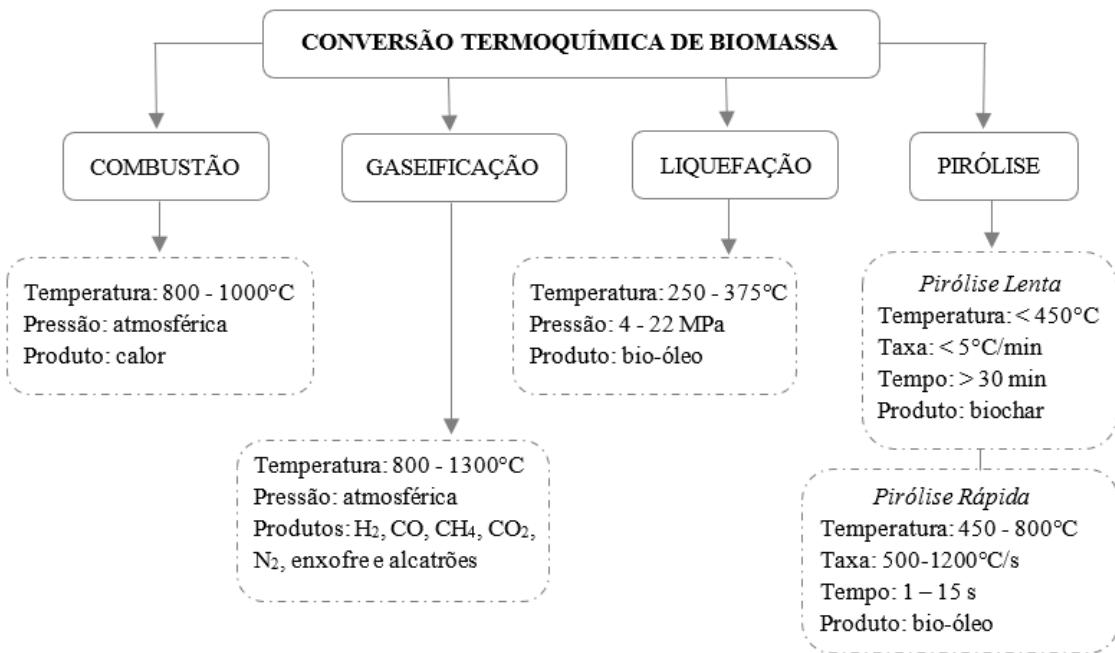
2.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE BIOMASSA

As tecnologias de conversão termoquímica de biomassa para geração de energia foram negligenciadas no passado devido aos baixos preços dos combustíveis de origem fósseis (ONG *et al.* 2019). No entanto, essas tecnologias estão sendo revisadas devido as crescentes demandas de energia e constante preocupações ambientais relacionadas à geração de energia a partir de recursos não renováveis (PANG *et al.* 2019; DASTYAR *et al.* 2019).

Os processos de conversão termoquímica mais fundamentais são: combustão direta, gaseificação, liquefação e pirólise (ONG *et al.* 2019; FAN *et al.* 2020). A Figura 3 exibe as principais características dos processos termoquímicos de conversão de biomassa.

A principal rota de conversão térmica é a combustão direta, que transforma energia química dos combustíveis em energia calorífica, através de reações em atmosfera oxidante (BRIDGWATER, 2003; BEIMS; SIMONATO; WIGGERS, 2019). Essa tecnologia utiliza temperaturas elevadas (800 – 1.000°C), podendo ser aplicada em processos para fins energéticos: geração de vapor em caldeira, movimentação de turbinas, geração de eletricidade (ONG *et al.* 2019). No Brasil, a combustão é bastante aplicada na queima do bagaço da cana-de-açúcar nas caldeiras das usinas de açúcar e de álcool (NEVES *et al.* 2011).

Figura 3 – Processos de conversão termoquímica de biomassas.



Fonte: Adaptado de Ong *et al.* (2019).

Na gaseificação, a biomassa sólida é transformada em um gás através da oxidação parcial a elevadas temperaturas (800 – 1.300°C) (REN *et al.* 2019). A combustão no gaseificador ocorre com uma quantidade limitada de oxigênio, podendo ser chamada de combustão parcial de combustível sólido (MCKENDRY *et al.* 2002; PANWAR *et al.* 2012; WANG; PANG, 2018b). O produto gasoso obtido é uma mistura rica em H₂, CO, CH₄ e algumas impurezas, como CO₂, N₂, enxofre, compostos alcalinos e alcatrões (DAMARTZIS; ZABANIOTOU, 2011; SIWAL *et al.* 2020).

A liquefação é um processo de conversão termoquímica de biomassa em combustíveis líquidos, que ocorre em ambiente pressurizado (4 - 22 MPa) e temperaturas moderadas (250 - 375°C) (ONG *et al.* 2019). Essa tecnologia é adequada para a conversão de biomassa de alta umidade, especialmente para microalgas, sem haver necessidade de secagem da biomassa (YANG *et al.* 2019). O bio-óleo obtido a partir do processo de liquefação apresenta elevada viscosidade e um conteúdo reduzido de compostos oxigenados e nitrogenados (GOLLAKOTA *et al.* 2018).

A pirólise constitui um processo alternativo de conversão termoquímica para produção de biocombustíveis a partir de fontes renováveis (MAYER *et al.* 2018). Nesse processo, a degradação do composto é realizada em atmosfera ausente de oxigênio ou de quaisquer outros compostos oxigenados (MENARES *et al.* 2020). A partir da pirólise é possível obter como produtos: líquidos condensados (bio-óleo), compostos sólidos (bio-carvão), uma mistura de

gases leves não condensáveis (H_2 , CH_4 , CO, CO_2) e alguns hidrocarbonetos gasosos (ALSBOU; HELLEUR, 2013; PARK; CHOI, 2019; BEIMS; SIMONATO; WIGGERS, 2019).

O rendimento dos produtos está associado as condições de pirólise (ZABETI *et al.* 2009). Temperaturas de reação inferiores a 450°C produzem biochar em grandes quantidades (HAMEED *et al.* 2019). O bio-óleo é o principal produto obtido ao se utilizar temperaturas na faixa de 450 - 800°C (BEIMS *et al.* 2018; LI *et al.* 2020), enquanto que elevadas temperaturas (> 800°C) conduzem à formação de gases (KIM *et al.* 2020).

As pirólises podem ocorrer de forma lenta ou rápida, a depender da taxa de aquecimento, do tempo de permanência da amostra, do tamanho de partícula e da velocidade de condensação dos produtos obtidos (BASHA *et al.* 2009; ALSBOU; HELLEUR, 2013; BEIMS *et al.* 2018; AHMED *et al.* 2020).

A pirólise lenta refere-se ao processo no qual o composto é aquecido a baixas taxas de aquecimento (< 5°C/min) (BRIDGWATER, 2012). Nessa reação, a quebra das moléculas ocorre de forma lenta, promovendo um alto tempo de residência dos vapores pirolíticos, resultando em uma maior produção de bio-carvão (LONG; YU; WU, 2020).

Na pirólise rápida, a quebra das moléculas ocorre quase que de modo instantâneo, provocando uma rápida volatilização dos produtos devido às altas taxas de aquecimento (500-1200°C/s) (MAYER *et al.* 2018; ALVAREZ-CHAVEZ *et al.* 2019). Esse processo possui um elevado rendimento de bio-óleo e os vapores pirolíticos apresentam um reduzido tempo de residência (1 a 15s) (BOATENG, 2014; TEIXEIRA *et al.* 2017).

2.3 PIRÓLISE DE ÓLEOS – PROCESSO TÉRMICO

Ao longo do processo de pirólise de óleos, ocorre o aumento da agitação das partículas do sistema, assim como da vibração das diversas ligações químicas presentes, em função da elevação da temperatura (LHAMAS, 2013). À medida que a energia cinética dos átomos presentes nas ligações químicas supera a energia que os mantém unidos, inicia-se à reação de pirólise (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000; QUIRINO, 2006).

A pirólise das moléculas de triglicerídeos conduz à formação de uma mistura de hidrocarbonetos de cadeias menores (alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos) e compostos oxigenados (aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, álcoois, éteres) (DEMIRBAS, 2009; TORRES-GARCÍA *et al.* 2020; WANG *et al.* 2020).

Diversas reações orgânicas estão envolvidas no decorrer da decomposição térmica dos triglicerídeos, dificultando a descrição exata dos mecanismos presentes durante o processo

(BEIMS *et al.* 2018; LIU; HOU; WANG, 2020). Apesar dessa complexidade, alguns autores (ALENCAR *et al.* 1983; SCHWAB *et al.* 1987; VONGHIA *et al.* 1995; IDEM *et al.* 1997) propuseram duas etapas distintas e simultâneas que podem ocorrer ao longo da pirólise de óleos.

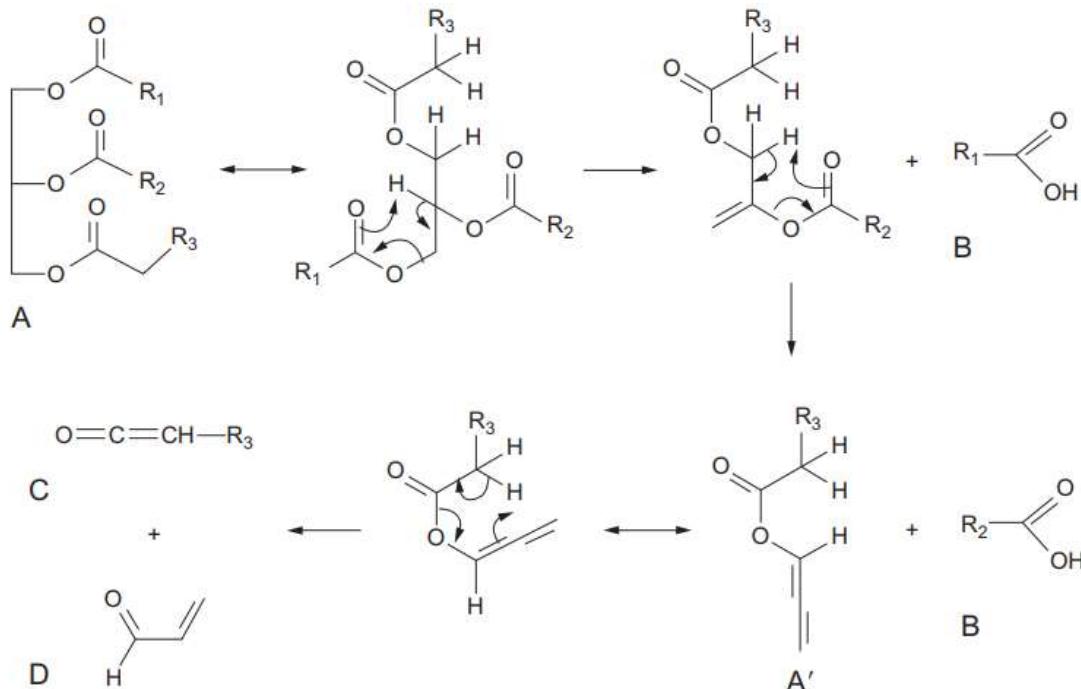
1º etapa - Craqueamento primário

Nessa etapa, há a decomposição térmica de triglicerídeos a partir da quebra das ligações C-O localizadas entre a parte glicerídica e o restante da molécula (PRADO; FILHO, 2009; BEIMS; SIMONATO; WIGGERS, 2019). Espécies ácidas, principalmente ácidos carboxílicos, são formadas durante essa etapa (BEIMS *et al.* 2018).

Segundo dados da literatura (ALENCAR *et al.* 1983; SCHWAB *et al.* 1987; VONGHIA *et al.* 1995; IDEM *et al.* 1997; PENG *et al.* 2012; CHOO *et al.* 2017; OI *et al.* 2019), o craqueamento primário pode ser explicado a partir do mecanismo de eliminação β : na molécula de triglycerídeo (A), haverá uma interação do β -hidrogênio com o par de elétrons livres do átomo de oxigênio (grupo acil), que sucederá na quebra da ligação C-O entre a porção glicerídica e o restante da cadeia carbônica; por sua vez, esse fato conduzirá a formação de um intermediário instável (A') e de ácidos graxos (B). A molécula (A') sofrerá rearranjos responsáveis pela formação de ceteno (propenal) (C) e acroleína (D).

A depender das composições dos triglycerídeos (R_1, R_2, R_3), as moléculas de ácido graxo e ceteno podem ter cadeias de comprimentos diferentes (MARTINS *et al.* 2013; BEIMS; SIMONATO; WIGGERS, 2019). O mecanismo descrito acima pode ser melhor observado na Figura 4.

Figura 4 – Mecanismo de eliminação β . A molécula hipotética de triglicerídeos (A) consiste em cadeias de carbono saturadas e/ou insaturadas representadas por R₁, R₂ e R₃. O processo de decomposição forma um intermediário (A') e moléculas de ácido graxo (B), ceteno (C) e acroleína (D).



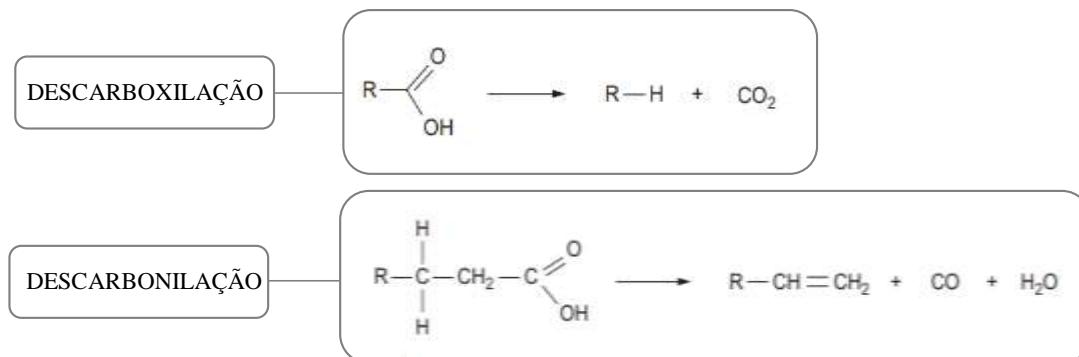
Fonte: Da Silva; Sousa, (2013).

2º etapa - Craqueamento secundário

Essa etapa é caracterizada pela desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos durante a primeira fase, conduzindo à formação de hidrocarbonetos lineares saturados e insaturados, com características semelhantes aquelas dos produtos de origem fóssil (SNÅRE *et al.* 2006; PRADO; FILHO 2009; BEIMS *et al.* 2018). A desoxigenação poderá ocorrer através de reações de descarboxilação, descarbonilação, desidratação e/ou cetonização (MARTINS *et al.* 2013; BEIMS; SIMONATO; WIGGERS, 2019).

No decorrer da descarboxilação, o grupo carboxila do ácido graxo é removido, liberando uma molécula de dióxido de carbono e formando uma molécula de hidrocarboneto parafínico (R-H) (TEIXEIRA *et al.* 2017; BEIMS *et al.* 2018). Na descarbonilação, verifica-se a formação de hidrocarboneto olefínico (R-CH=CH₂) a partir da remoção do grupo carbonil, produzindo monóxido de carbono e água (MARTINS *et al.* 2013; BEIMS; SIMONATO; WIGGERS, 2019). As reações de desoxigenação descritas acima estão ilustradas na Figura 5.

Figura 5 – Vias de desoxigenação dos ácidos carboxílicos no craqueamento secundário.



Fonte: Adaptado de Da Silva; Sousa, (2013).

Diversos trabalhos que investigam a pirólise térmica de triglicerídeos são reportados na literatura. Alguns destes se enquadram na categoria de pirólise de compostos modelos visando a pesquisa em ciência dos alimentos (CROSSLEY *et al.* 1962; NAWAR, 1969; KITAMURA, 1971; HIGMAN *et al.* 1973), enquanto que outros se dedicam a estudar a pirólise de diferentes ácidos graxos e a distribuição de seus produtos (MAHER *et al.* 2008; WANG *et al.* 2013; WANG *et al.* 2014; ASOMANING; MUSSONE; BRESSLER, 2014a; ASOMANING; MUSSONE; BRESSLER, 2014b; WANG *et al.* 2016).

Somado a isso, a literatura também apresenta uma ampla produção de trabalhos acerca da pirólise de diferentes óleos vegetais, tendo em vista sua aplicação como biocombustível: óleo de soja (WIGGERS *et al.* 2009; MELO *et al.* 2015), óleo de palma (ALENCAR *et al.* 1983; MANCIO *et al.* 2016; MÂNCIO *et al.* 2017), óleo de girassol (YIGEZU; MUTHUKUMAR, 2015), óleo de pinhão-manso (TEIXEIRA *et al.* 2017), óleo de pequi e babaçu (ALENCAR *et al.* 1983), óleo de canola (IDEM *et al.* 1997), óleo de colza (SENSOZ *et al.* 2000), óleo de macaúba (FORTES; BAUGH, 2004) e óleo residual de cozinha (KAR; GÜRBÜZ, 2016; KRAIEM *et al.* 2017).

Maher *et al.* (2008) avaliaram a pirólise térmica do ácido esteárico (n-octadecanoíco) através de um micro reator de leito fluidizado, sob uma faixa de temperatura de 370°C a 450°C, tempo de residência variando de 0,5 a 8 h e pressão interna entre 1,0 e 3,1 MPa. Os produtos obtidos nas reações de pirólise foram identificados e analisados por meio de um GCMS. Os autores constataram que em condições operacionais brandas (T=370°C) há uma formação substancial de CO₂ e n-heptadecano. Sob outra perspectiva, em condições operacionais mais severas (T=450°C), notou-se um aumento na conversão e a formação de séries de n-alcanos e alcenos. Além disso, os pesquisadores verificaram que o aumento da temperatura, da pressão e do tempo provocaram a quebra dos hidrocarbonetos para números de carbono mais baixos e,

posteriormente, a série se decompôs em aromáticos, sólidos insolúveis e espécies não identificadas de baixo peso molecular.

Asomaning, Mussone e Bressler (2014a) estudaram a pirólise térmica do ácido oléico (*cis*-9-octadecanóico) em um micro reator de leito fluidizado, sob uma faixa de temperatura de 350°C a 450°C e tempo de residência variando de 0,5 a 8 h. Um GCMS foi utilizado para analisar e identificar os produtos gasosos e líquidos. Na fase gasosa foram encontrados CO e CO₂, alcanos e alcenos (C1 a C5). A fração líquida revelou séries de n-alcanos, alcenos (C6 a C10) e ácidos graxos (C9 e C10), incluindo o ácido esteárico. Segundo os autores, a reação de descarbonilação é favorecida em condições de temperatura mais baixa, enquanto que a descarboxilação é a reação dominante em temperaturas mais altas.

Asomaning, Mussone e Bressler (2014b) analisaram a pirólise térmica do ácido linoléico (*cis, cis*-9,12-octadecadienoíco) em um micro reator de leito fluidizado, sob uma faixa de temperatura de 350°C a 450°C e tempo de residência variando de 0,5 a 8 h. A análise da fase gasosa, realizada através de um GCMS, indicou a formação simultânea de CO e CO₂, sinalizando que a desoxigenação do ácido graxo prosseguiu através dos mecanismos de descarbonilação e descarboxilação. Além disso, os produtos principais da fase gasosa foram etano e propano. A fração líquida exibiu a presença de séries de n-alcanos, alcenos (C6 a C10) alifáticos, alcanos e alcenos cíclicos e ácidos graxos (C9 e C10). Os autores ainda constataram que a descarboxilação é favorecida em temperaturas mais altas de reação, enquanto que a descarbonilação requer temperaturas mais amenas.

Wang *et al.* (2014) exploraram os mecanismos de descarboxilação de sais de ácidos graxos através da pirólise assistida por radiação de micro-ondas. Como compostos modelos foram utilizados o estearato de sódio, estearato de potássio, oleato de sódio e laurato de sódio. Na corrente de produtos gasosos foi detectada a presença de CO, CO₂, metano, etano, etileno e acetileno. Entre os produtos líquidos estão n-alcanos e os n-alco-1-enos (C8-C20) e séries de dienos homólogos (C12 a C17). Segundo os autores, as ligações duplas são mais difíceis de serem quebradas do que as ligações simples, durante a decomposição térmica por micro-ondas. Assim, a existência das duplas ligações promoveu reações de ciclização nos n-alco-1-enos (C9-C11).

Vinhal, Lima e Barbosa (2014) avaliaram a pirólise térmica do óleo de babaçu em diferentes temperaturas (400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C) através de um micropiroliador associado a um GC-MS. Os produtos identificados a partir do óleo pirolisado a 650°C incluíam alcanos, alcenos, cetonas cíclicas, aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos, que foram obtidos a partir do craqueamento dos ácidos graxos livres e triglicerídeos presentes na composição do

óleo. Os autores constataram que 650°C é a temperatura ideal para pirólise do óleo de babaçu, com base nos percentuais de produtos obtidos.

Beims *et al.* (2018) investigaram a influência do grau de insaturação do triglicerídeo na composição dos produtos da pirólise térmica, em particular na formação de compostos aromáticos. Para os experimentos os autores utilizaram óleo de soja puro e em misturas contendo 10% e 20% de gordura hidrogenada. As reações foram realizadas em um reator de fluxo contínuo, sob condições isotérmicas ($T=525^{\circ}\text{C}$) e estado estacionário. A análise dos produtos revelou que uma maior quantidade de compostos aromáticos foi obtida ao longo da pirólise térmica do triglicerídeo com maior grau de insaturação. Além disso, os autores também constataram que os ácidos graxos saturados e insaturados seguem diferentes caminhos reacionais após o craqueamento inicial dos triglicerídeos, sugerindo que uma variação na quantidade de duplas ligações conduz a diferentes rotas de reação.

2.4 PIRÓLISE DE ÓLEOS – PROCESSO CATALÍTICO

O processo catalítico é caracterizado pelo uso de catalisadores nas reações de pirólise. Estes materiais são utilizados com a finalidade de promover as reações de quebra das moléculas de triglicerídeos, além de favorecer as reações de desoxigenação, resultando em um bio-óleo quimicamente mais estável, com menor viscosidade e maior poder calorífico (LIU *et al.* 2017; LIU *et al.* 2020a).

Esses atributos são essenciais para transformar o bio-óleo em um combustível renovável, com características semelhantes às dos convencionais (fósseis) (MAYER *et al.* 2018). Nas reações de pirólise de triglicerídeos, os catalisadores atuam diminuindo a energia necessária para realizar a quebra das ligações dos grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e hidroxila ($\text{C}-\text{OH}$) (BRIDGWATER, 2012; FEKHAR; ZSINKA; MISKOLCZI, 2020), favorecendo determinadas rotas reacionais e modificando a composição final dos produtos (KUBICKA; KALUZA, 2010; OI *et al.* 2019).

Wang *et al.* (2018b) afirmam que o emprego de catalisadores ácidos na pirólise de triglicerídeos favorece a formação de hidrocarbonetos aromáticos, parafinas, olefinas, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, sendo a seletividade dependente da natureza do sólido escolhido e da composição do óleo vegetal. Além disso, Liu *et al.* (2020a) atestam que materiais catalíticos com acidez de Lewis pronunciada, como aluminossilicatos e óxidos, são mais eficientes na promoção das reações de desoxigenação dos produtos da pirólise.

Uma revisão de estudos publicados na literatura (TWAIQ *et al.* 1999; TWAIQ *et al.* 2003; SANG *et al.* 2003; OOI *et al.* 2004; OOI *et al.* 2005; TAMUNAIDU; BHATIA, 2007) sobre a pirólise catalítica do óleo de palma a 450°C, sob a influência de zeólitas e misturas de zeólitas (Tabela 3), indicou que entre os catalisadores avaliados a HZSM-5 apresentou os melhores resultados em termos de conversão e rendimento de produtos semelhantes a gasolina. Somado a isso, o uso sinérgico do catalisador mesoporoso (MCM-41) com a zeólita ácida (HZSM-5) contribuiu para o aumento da seletividade à gasolina. Esse fato pode ser associado a uma melhor difusão das macromoléculas de triglicerídeos pelos canais de poros dos catalisadores.

O processo de desenvolvimento de um catalisador ativo e estável para ser aplicado nas reações de pirólise de óleos é desafiador. Diferentes estudos (JAE *et al.* 2011; MO; TANDAR; SAVAGE, 2015; ENGTRAKUL *et al.* 2016; TEIXEIRA *et al.* 2017) foram realizados com o intuito de melhorar a produtividade das reações de pirólise incorporando zeólitas como sistemas catalíticos.

Tabela 3 – Pirólise de óleo de palma com diferentes catalisadores a 450°C.

Catalisador	Conversão (%)	Rendimento em peso (%)		
		Gasolina	Querosene	Diesel
HZSM-5	96,8	44,6	19,6	6,7
MCM-41	84,6	20,9	3,4	30,6
USY	70,7	14,3	5,0	2,3
H- β	70,9	16,1	18,5	6,8
SBA-15	61,4	20,7	15,5	4,8
10%MCM-41 + HZSM-5	95,4	47,1	14,4	6,6
30%HZSM-5 + USY	76,5	22,7	12,6	5,6
10%HZSM-5 + H- β	59,9	9,4	5,4	3,0
40%MCM-41 + H- β	72,7	33,1	6,34	1,9

Fonte: Twaiq *et al.* (1999); Twaiq *et al.* (2003); Sang *et al.* (2003); Ooi *et al.* (2004); Ooi *et al.* (2005); Tamunaidu; Bhatia, (2007).

Jae *et al.* (2011) investigaram a influência do tamanho dos poros e da seletividade de forma de diferentes zeólitas, na conversão da glicose em aromáticos. Os pesquisadores sintetizaram uma variedade de zeólitas com diferentes tamanhos e formas de poros: diâmetros pequenos ($D < 2$ nm) (ZK-5 e SAPO-34), diâmetros médios ($2 \text{ nm} < D < 50$ nm) (Ferrierita, ZSM-23, MCM-22, SSZ-20, ZSM-11, ZSM-5, IM-5 e TNU-9) e diâmetros grandes ($D > 50$

nm) (SSZ-55, zeólita Y). Os autores constataram que os catalisadores com poros pequenos não produziram aromáticos, apenas gases (CO e CO₂) e oxigenados. Por outro lado, as zeólitas com poros grandes apresentaram uma elevada formação de coque e um baixo rendimento de compostos oxigenados. Por sua vez, as zeólitas com tamanho de poros médios exibiram uma maior produção de aromáticos, em especial a ZSM-5, que apresentou o maior rendimento de hidrocarbonetos aromáticos (35,5%) e o menor rendimento de coque (30,4%).

Mo, Tandar e Savage, (2015) estudaram a pirólise catalítica do ácido palmítico na presença de HZSM-5. Os autores utilizaram uma relação ácido graxo/catalisador de 1/1, em um reator descontínuo operando a 400°C, com pressão interna de gás hélio de 4 bar, por cerca de 180 minutos. Os principais produtos líquidos obtidos foram hidrocarbonetos aromáticos (xilenos, tolueno e benzeno) e alcanos (2-metil pentano, heptano). Na corrente de produtos gasosos foram observadas quantidades de CO e CO₂, além de propano e butano. Segundo os autores, os rendimentos totais de produtos gasosos e líquidos foram superiores a 90%, em peso.

Engtrakul *et al.* (2016), avaliaram a pirólise de biomassa lignocelulósica (pinheiro) na presença de ZSM-5 com diferentes razões SiO₂/Al₂O₃ (23, 30, 50, 80 e 280), através de um pirolisador de micro forno acoplado a um GCMS. As reações de pirólise ocorreram a temperatura de 500°C e foi utilizada uma relação catalisador:biomassa de 20:1. Os autores constataram que a redução do SAR da zeólita provocou um aumento no rendimento de hidrocarbonetos aromáticos. Além disso, os pesquisadores observaram que o catalisador com valor de SAR inferior a 30 conduziu à formação de compostos aromáticos policíclicos, que são precursores de coque.

Teixeira *et al.* (2017) exploraram a pirólise catalítica dos compostos modelos, ácido mirístico e oléico, e do óleo degomado de pinhão-manso na presença da zeólita ácida HZSM-5, com razão SiO₂/Al₂O₃ de 24 e uma relação catalisador/biomassa de 5/1. Os autores utilizaram um micropirolisador acoplado a um GC/MS e a reação ocorreu a 650°C. Conversões próximas a 100% foram observadas após a pirólise dos ácidos e do óleo. Os produtos majoritários foram hidrocarbonetos aromáticos (BTX) (70-80%) e saturados (12-24%). Entre os oxigenados, observou-se a formação de pequenas quantidades de aldeídos (0,5-7%).

A nítida importância da ZSM-5, entre os diversos catalisadores investigados na literatura, se deve a presença de sítios ácidos (fortes e fracos), elevada área superficial e capacidade de adsorção, diâmetro de poros apropriado, elevada acidez e seletividade, além da forte resistência à desativação (VICHAPHUND *et al.* 2014; KABIR; HAMEED, 2017; KHAN *et al.* 2019).

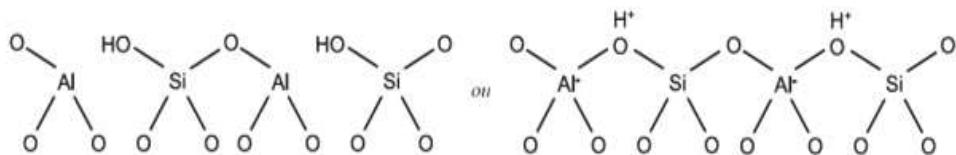
2.4.1 Zeólita ZSM-5

Zeólitas podem ser definidas como aluminosilicatos cristalinos hidratados que apresentam estrutura tridimensional, podendo ocorrer na natureza ou serem sinteticamente fabricadas (KUBŮ; MILLINI; ŽILKOVÁ, 2019). Sua estrutura é composta por tetraedros de SiO_2 e Al_2O_3 , onde os átomos de oxigênio estão ligados aos tetraedros adjacentes da estrutura cristalina (FERRAZ *et al.* 2014; SANDOVAL-DÍAZ; GONZÁLEZ-AMAYA; TRUJILLO, 2015; RAHMAN; LIU; CAI, 2018).

A atividade das zeólitas é determinada pelos sítios ácidos de Brönsted (doador de prótons) e de Lewis (receptor de pares de elétrons), que se devem principalmente à presença de alumínio na estrutura zeolítica (SANDOVAL-DÍAZ; GONZÁLEZ-AMAYA; TRUJILLO, 2015; ELFADLY *et al.* 2017).

Os sítios ácidos de Brönsted estão associados à presença de cargas negativas dos tetraedros de alumínio, que são compensadas por cátions (PAYRA; DUTTA, 2003; KUBŮ; MILLINI; ŽILKOVÁ, 2019). Em zeólitas ácidas, as cargas negativas são neutralizadas por prótons (H^+), resultando na formação de grupos OH em ponte $[\text{Al}(\text{OH})\text{Si}]$, estando o próton ligado ao átomo de O da rede e este, aos átomos Si e Al (CEJKA *et al.* 2012; RAHMAN; LIU; CAI, 2018), conforme Figura 6.

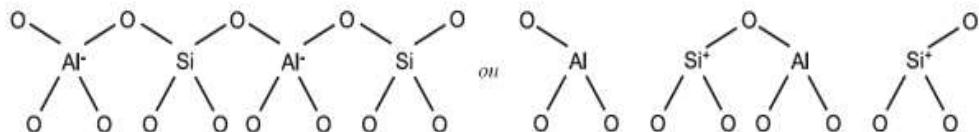
Figura 6 – Representação dos sítios ácidos de Brönsted.



Fonte: Adaptado de Moreno; Rajagopal, (2009).

A acidez de Lewis está relacionada à capacidade da zeólita de receber pares de elétrons, formando ligações coordenadas através de seus orbitais incompletos com moléculas adsorvidas (CEJKA *et al.* 2012; ELFADLY *et al.* 2017). Normalmente, os sítios de Lewis estão associados com a formação de espécies de alumínio extra rede, oriundas de processos de desaluminação, além da presença de átomos de alumínio coordenados de forma trigonal em defeitos estruturais da rede da zeólita (SANDOVAL-DÍAZ; GONZÁLEZ-AMAYA; TRUJILLO, 2015; LIU *et al.* 2020a), conforme Figura 7.

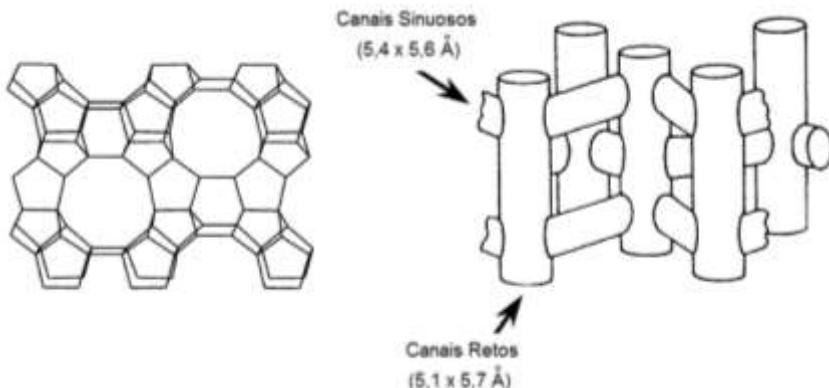
Figura 7 – Representação dos sítios ácidos de Lewis.



Fonte: Adaptado de Moreno; Rajagopal, (2009).

A zeólita ZSM-5, *Zeolite Socony Mobil*, onde 5 é referente a abertura dos poros em angström, apresenta-se em um sistema ortorrômbico, com poros formados por anéis de 10 membros divididos em dois sistemas de canais que se cruzam, sendo um retilíneo ($5,1 \times 5,7\text{\AA}$) e outro sinusoidal ($5,4 \times 5,6\text{\AA}$) (KUBŮ; MILLINI; ŽILKOVÁ, 2019), conforme Figura 8.

Figura 8 – Representação da estrutura dos canais e poros da zeólita ZSM-5.



Fonte: Adaptado de Ren *et al.* (2011).

A sua forma ácida, HZSM-5, é obtida quando o cátion de compensação que irá neutralizar as cargas negativas da estrutura da zeólita for um próton (H^+) (KUBŮ; MILLINI; ŽILKOVÁ, 2019). A HZSM-5 possui em sua estrutura sítios ácidos fracos (Lewis) e fortes (Brönsted), e estes são mais ativos na conversão de hidrocarbonetos pesados em compostos aromáticos mais leves (LIU *et al.* 2020a).

A razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) das zeólitas pode variar de 1 a infinito, influenciando em algumas de suas propriedades, como acidez, temperatura de decomposição e solubilidade na presença de compostos ácidos e básicos (CAOVILLA *et al.* 2009; SOUZA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013).

Segundo Ren *et al.* (2011), variações nos valores da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ irão afetar significativamente a acidez e a reatividade da HZSM-5 nas reações de pirólise. Desse modo, a acidez total e o número de sítios ácidos da zeólita podem ser aumentados ou diminuídos pela modificação do SAR (ENGTRAKUL *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018). Nesse contexto, a

elevada concentração de alumínio na estrutura da ZSM-5 irá diminuir o valor do SAR e aumentar a força ácida da zeólita.

Os catalisadores do tipo zeólitas podem apresentar diferentes dimensões para o diâmetro de seus poros (FEKHAR; ZSINKA; MISKOLCZI, 2020). As zeólitas microporosas apresentam-se com poros de diâmetros menores que 2 Å, enquanto que as mesoporosas exibem diâmetro de poros entre 2 e 50 Å. Poros com tamanho acima de 50 Å são característicos de zeólitas macroporosas (TSHIKESHO *et al.* 2019; OI *et al.* 2019).

A atividade da reação de pirólise é influenciada pelo tamanho dos poros do catalisador (REN *et al.* 2011). Assim, uma zeólita com poros pequenos pode dificultar a difusão de macromoléculas, sejam elas reagentes ou produtos (LIU *et al.* 2020a).

Segundo Sharifzadeh *et al.* (2019), a ZSM-5 é um dos catalisadores mais seletivos e ativos para a produção aromáticos, em virtude de sua estrutura porosa, acidez e elevada estabilidade hidrotérmica. Entretanto, algumas moléculas, como os triglicerídeos, apresentam uma difusão limitada no interior dos microporos, promovendo a formação de coque e, consequentemente, a rápida desativação do catalisador (CHEN *et al.* 2018).

Zeólitas hierárquicas podem ser sintetizadas com o objetivo de aumentar a estrutura dos poros e a acessibilidade dos triglicerídeos aos sítios ativos, elevando a vida útil do catalisador devido à menor formação de coque (VERBOEKEND; PÉREZ-RAMÍREZ, 2014; LIU *et al.* 2020a). A criação de mesoporosidade pode ser obtida por meio de tratamento alcalino, que gera poros secundários intracristalinos por remoção seletiva de átomos de silício na estrutura da zeólita (LI *et al.* 2014; QIAO *et al.* 2019). Esse método é simples, de baixo custo e eficaz para modificar a estrutura dos poros da ZSM-5 (KELKAR *et al.* 2014).

Nesse cenário, a elevada área superficial e as estruturas regulares dos canais presentes na HZSM-5 mesoporosa auxiliará na conversão dos triglicerídeos e na seletividade a hidrocarbonetos, visto que a difusão das macromoléculas será facilitada pelos poros maiores, conduzindo a uma melhor eficiência catalítica (LI *et al.* 2018).

2.4.2 Conversão de compostos graxos sobre zeólitas

Li *et al.* (2015) analisaram a influência de níquel suportado em zeólitas mesoporosas para a produção hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação (QAV), através da conversão catalítica do óleo residual de cozinha. As reações ocorreram a 400°C em um reator descontínuo. Valores de seletividade a alcanos (C8-C16) de 53, 58 e 53% foram obtidos para os catalisadores Ni/Meso-Y, Ni/SAPO34 e Ni/HY, respectivamente. Em relação aos hidrocarbonetos

aromáticos, seletividades de 13, 6 e 23% foram observadas para os catalisadores, na mesma ordem. Segundo os autores, o óleo é desoxigenado principalmente em heptadecano e pentadecano através da via de descarbonilação nas primeiras 3 horas de reação. Em seguida, os alcanos de cadeia longa são quebrados em alcanos na faixa do QAV (C8-C16).

Li *et al.* (2016) investigaram a conversão do óleo de palma na presença de três catalisadores mesoporosos (Ni/Meso-Y, Ni/Meso-Hbeta e Ni/Meso-HZSM-5), visando a produção de hidrocarbonetos semelhantes ao querosene de aviação. Para isso, foi utilizada uma proporção de catalisador:óleo de 20:1 em um reator descontínuo que operou a 400°C. O catalisador Ni/Meso-Y exibiu o maior rendimento de alcanos (55%) e o menor rendimento de hidrocarboneto aromático (9%). Enquanto que os catalisadores Ni/Meso-Hbeta e Ni/Meso-HZSM-5 apresentaram maiores rendimentos de aromáticos (40% e 89%) e menores rendimentos de alcanos (30% e 5%), respectivamente. Os autores atribuíram os diferentes valores no rendimento do QAV às propriedades mesoporosas dos suportes, como área superficial e densidade ácida.

Zhao *et al.* (2019) estudaram a conversão de biomassas (etanol e ácido oléico) frente a zeólitas mesoporosas (MZSM-5-A, MZSM-5-B e MZSM-5-C) com diferentes diâmetros de poros: 4,8 nm, 16 nm e 22 nm, respectivamente. As reações aconteceram em um reator de leito fixo, em uma faixa de temperatura de 400 a 550°C, sob fluxo de 40 mL/min de N₂. Os produtos obtidos foram analisados através de um GC-MS. Segundo os autores, na reação de conversão do etanol a 400°C, o catalisador MZSM-5-C alcançou o maior rendimento de olefinas (318 mL/g) e seletividade a etileno (42%). Por outro lado, na conversão do ácido oléico, a maior seletividade a olefinas (38%) foi alcançada a 550°C com o catalisador o MZSM-5-B. Os autores afirmam que independente da biomassa estudada, a introdução de mesoporos na estrutura da zeólita aumentou significativamente o rendimento e a seletividade a olefinas leves.

Singh *et al.* (2019) avaliaram o craqueamento do ácido linoléico na presença das zeólitas HZSM-5, HBeta, HFerrierita, HMordenita e HY, com valores de SAR de 30, 25, 20, 20 e 5, respectivamente. O craqueamento do ácido graxo ocorreu em um reator de batelada a 450°C, sob condições atmosféricas, por 90 min. Os produtos obtidos foram analisados a partir de um GC-MS, com o auxílio de padrões (PIONA). Segundo os autores, a HZSM-5 apresentou a melhor atividade catalítica, favorecendo a formação de hidrocarbonetos na faixa de gasolina, ricos em compostos aromáticos (51%). Além disso, a zeólita ácida também promoveu a produção da isoparafinas (1%) e de alguns gases, como subprodutos. Os pesquisadores afirmam que a seletividade de forma da HZSM-5 microporosa auxilia nas reações de isomerização, aromatização e craqueamento secundário, favorecendo a produção de bio-gasolina.

2.4.3 Catalisadores bifuncionais – Zeólitas modificadas

A aplicação de metais de transição suportados em zeólitas, com tamanho de poros variados e sítios ácidos fracos e fortes, têm atraído a atenção de pesquisadores, devido ao seu baixo custo e elevada atividade para otimização do bio-óleo (RAHMAN; LIU; CAI, 2018; TSHIKESHO *et al.* 2019).

Segundo Wu *et al.* (2018), a incorporação de íons metálicos conduz a uma forte mudança na acidez superficial da ZSM-5, suprimindo a formação de sítios ácidos de Brönsted e gerando novos sítios ácidos de Lewis. Essa reorganização resulta em uma forte alteração na acidez da zeólita, que modifica a seletividade dos produtos finais da pirólise (LIU *et al.* 2020a).

A adição de metais de transição à estrutura da zeólita também tem a finalidade de minimizar a formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), ao longo do processo de pirólise, que levam à formação de coque e posterior desativação do catalisador (MIHALCIK *et al.* 2011; VICHAPHUND *et al.* 2014; FERMOSO *et al.* 2016).

O molibdênio (Mo) é um metal de transição pertencente ao grupo 6B da classificação periódica, cuja química é caracterizada pela distribuição eletrônica $[Kr]4d^55s^1$. Seus estados de oxidação variam do -2 ao +6, entretanto os estados +4, +5 e +6 são comumente encontrados em óxidos e sais (ATKINS; JONES, 2012).

Materiais contendo molibdênio possuem ampla relevância na catálise heterogênea, onde o metal é utilizado em pequenas quantidades ao catalisador, ou mesmo como componente deste (ZIOLEK *et al.* 1999; AHO *et al.* 2008). Entre os usos do molibdênio como catalisador estão: oxidação parcial de metano, acoplamento não oxidativo de metano, síntese de NH₃, síntese de CO, hidrogenação de etileno e pirólise de biomassas (LIU *et al.* 2005; LIU *et al.* 2020a).

A inserção de molibdênio na estrutura da HZSM-5 irá repercutir em suas propriedades ácidas e texturais (BOTAS *et al.* 2014; TEIXEIRA *et al.* 2017), conduzindo à formação de um catalisador bifuncional que promove reações de desoxigenação, aromatização, hidrogenação e ciclização durante a pirólise de triglicerídeos (RAHMAN; LIU; CAI, 2018).

Segundo LIU *et al.* (2020a), o teor excessivo de metal impregnado na estrutura da zeólita pode provocar uma diminuição em suas propriedades físicas (área total superficial, área e volume de microporos) e em seus sítios ácidos fortes, resultando em limitações difusionais dos reagentes e produtos.

Tan *et al.* (2002) investigaram a temperatura adequada para calcinação do catalisador 2%Mo/HZSM-5. Os autores constataram que no intervalo de 500°C a 700°C ocorre migração

de espécies de Mo dispersas na superfície para os canais internos da zeólita. Em temperaturas mais elevadas ($> 750^{\circ}\text{C}$) ocorre desativação do catalisador em função da destruição da estrutura interna da zeólita e dos sítios ácidos de Brönsted pelo processo de desaluminação do suporte.

Botas *et al.* (2012) estudaram a pirólise do óleo de colza na presença de HZSM-5 nanocristalinas modificadas com Ni e Mo. As reações aconteceram em um reator de leito fixo, a 550°C ao longo de 3 horas. Os autores relataram que os catalisadores promoveram a desoxigenação quase total do óleo de colza, fato esse evidenciado pela formação de CO, CO₂ e H₂O. Além disso, foi constatado que os catalisadores de Ni/HZSM-5 exibiram uma maior seletividade à formação de olefinas leves, enquanto que os catalisadores de Mo/HZSM-5 são mais seletivos para monoaromáticos (BTX). Por fim, Botas *et al.* (2014) constataram uma grande quantidade de coque poliaromático sobre o catalisador de Ni/HZSM-5.

Chen *et al.* (2015) avaliaram a conversão catalítica do óleo de soja na presença de NiMo/HZSM-5 hierárquica, preparada através do processo de dessilicatação com solução alcalina (NaOH). As reações ocorreram em um reator de leito fixo operado a 380°C , 3MPa e fluxo de H₂ de 400 mL/min. Foi obtida uma elevada seletividade (79%) a hidrocarbonetos monoinsaturados (C16-C18) que, segundo os autores, foram produzidos a partir de reações de craqueamento e desidrogenação. Algumas olefinas foram convertidas em cicloalcanos através de reações de ciclização de Diels-Alder, e esses foram transformados em aromáticos através de reações de desidrogenação-aromatização.

Vichaphund *et al.* (2015) pesquisaram a pirólise de resíduos de pinhão-manso diante de HZSM-5 pura e impregnada com 3% de diferentes metais (Co, Ni, Mo, Ga e Pd). As reações de pirólise foram realizadas a 500°C em um micro pirolisador associado a um GCMS, com uma proporção de biomassa: catalisador de 1:10. Entre os produtos obtidos na pirólise térmica estão: ácidos carboxílicos (51%), compostos nitrogenados (20%), cetonas, álcoois, ésteres, éteres, fenóis e açúcares (25%), aromáticos (3%) e hidrocarbonetos alifáticos (1%). A adição de metais à HZSM-5 melhorou a seletividade a hidrocarbonetos aromáticos (91-97%) e diminuiu o teor de oxigenados (1-4%) e nitrogenados (2-5%). Segundo os autores, o catalisador Mo/HZSM-5 exibiu a maior seletividade a aromáticos (97%), incluindo benzeno, tolueno e xileno (BTX). Além disso, os catalisadores bifuncionais aumentaram o rendimento dos hidrocarbonetos monoaromáticos (MAH's) e reduziram os poliaromáticos (PAH's).

He *et al.* (2016) realizaram um estudo sobre o desempenho do catalisador ZSM-5 carregado com vários metais (Fe, Co, Cu, Mn, Zr, Ni, Ce e Zn) na pirólise de biomassa lignocelulósica (pó de serra) *in situ*. Os autores descobriram que o Zn/ZSM-5 melhorou a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos, mas reduziu o rendimento de bio-óleo. A melhoria

do rendimento de hidrocarbonetos aromáticos também foi relatada por Yang *et al.* (2017), que usaram catalisadores MoZn/HZSM-5 para pirolisar *switchgrass* em um reator Py-GC/MS.

Teixeira *et al.* (2017) analisaram a pirólise dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão-manso na presença de catalisadores de óxido metálico suportado em HZSM-5 (SAR=24) (7,5%MoO₃/HZSM-5 e 15%MoO₃/HZSM-5). As reações ocorreram em um micro pirolisador acoplado a um GCMS, a 650°C, com uma relação catalisador/biomassa de 5/1. As conversões dos ácidos e do óleo variaram entre 70 e 98%. Os produtos majoritários foram hidrocarbonetos aromáticos (BTX) (34-56%) e saturados (18-25%). Os autores relataram uma redução significativa na formação de hidrocarbonetos poliaromáticos ao se aumentar o teor de molibdênio no suporte.

Razzaq *et al.* (2019) investigou a co-pirólise da palha de trigo e do poliestireno, com uma proporção em peso de 1:1, na presença de HZSM-5 pura e impregnada com óxidos metálicos (Co, Ni, Zn e Fe). A reação foi realizada em um reator de leito fixo operando a 550°C. Os resultados obtidos indicaram que a impregnação da zeólita com os metais resultou em um maior rendimento de bio-óleo, em comparação com a HZSM-5 pura. Os rendimentos de bio-óleo obtidos para os catalisadores foram: Co-ZSM-5 (39%), Zn-ZSM-5 (38%), Fe-ZSM-5 (38%), Ni-ZSM-5 (36%) e ZSM-5 (28%). Segundo os autores, o rendimento de coque foi reduzido em até 50% em todas as reações com catalisadores bifuncionais. Além disso, a incorporação dos óxidos metálicos favoreceu significativamente a seletividade catalítica em relação aos hidrocarbonetos monoaromáticos (MAH's). O catalisador Fe-ZSM-5 provou ser o catalisador mais eficaz, exibindo o maior potencial de desoxigenação (97%) e o máximo conteúdo de MAH's (83%).

A Tabela 4 ilustra, de forma detalhada e simplificada, as principais informações contidas nos trabalhos citados acima, concentrando a atenção na aplicação de catalisadores bifuncionais ao longo das reações de pirólise de diferentes biomassas.

Tabela 4 – Trabalhos sobre pirólise de biomassas frente a catalisadores bifuncionais.

Autores	Biomassa	Catalisadores	Condições	Produtos principais
Botas <i>et al.</i> (2012)	Óleo de colza	HZSM-5 (SAR=36) 4%Ni/HZSM-5 ^a 6%Ni/HZSM-5 ^a 4%Mo/HZSM-5 ^b 7%Mo/HZSM-5 ^b	Reator de leito fixo T=550°C t=3 h Atmosfera N ₂ v _e =7,6h ⁻¹	Ni/HZSM-5: olefinas leves (etileno e propileno) Mo/HZSM-5: aromáticos (BTX)
Chen <i>et al.</i> (2015)	Óleo de soja	4%Ni-12%Mo-HZSM-5 ^h (SAR=54)	Reator de leito fixo T=380°C P=3 MPa QH ₂ =400 mL/min	79% de seletividade a olefinas (C16 a C18)
Vichaphund <i>et al.</i> (2015)	Resíduos de pinhão-manso	3%Metal-HZSM-5 (SAR=40) Metal → Co, Ni, Mo, Ga e Pd	Py-GC/MS T=500°C t=30 s PM/Cat → 1/10	3%Mo/HZSM-5: 97% de seletividade a aromáticos (BTX)
He <i>et al.</i> (2016)	Pó de serra	5%Metal-HZSM-5 (SAR=23) Metal → Fe, Co, Cu, Mn, Zr, Ni, Ce e Zn	Reator de leito fixo T= 300 a 600°C t=30 min Bio/Cat → 4/1	5%Zn/HZSM-5: maior rend. de aromáticos (BTX) e menor rend. de bio-óleo
Teixeira <i>et al.</i> (2017)	Ácidos mirístico e oléico Óleo de pinhão-manso	7,5%Mo/HZSM-5 ^b 15%Mo/HZSM-5 ^b (SAR=24)	Py-GC/MS T=650°C t=15 s Bio/Cat → 5/1 Atmosfera N ₂	Monoaromáticos (BTX) (34-56%) Saturados (18-25%) 15%Mo/HZSM-5: redução de PAH's
Razzaq <i>et al.</i> (2019)	Palha de trigo e Poliestireno (1:1)	5%Metal-HZSM-5 (SAR=38) Metal → Co, Ni, Zn e Fe	Reator de leito fixo T= 500°C t=30 min QN ₂ =50 mL/min	5%Fe/HZSM-5: 97% desoxigenação 83% de MAH's

Fonte: Botas *et al.* (2012); Chen *et al.* (2015); Vichaphund *et al.* (2015); He *et al.* (2016); Razzaq *et al.* (2019);

*a: catalisador reduzido; b: catalisador oxidado; h: zeólita hierárquica; v_e: velocidade espacial; Q: fluxo de gás.

2.5 MODELO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO

O conhecimento dos parâmetros cinéticos envolvidos no processo de decomposição de óleos vegetais é uma necessidade requerida para o desenvolvimento de um projeto de dimensionamento e otimização de um reator de pirólise em maior escala (SHIN *et al.* 2017; SORIA-VERDUGO *et al.* 2018).

A pirólise de triglicerídeos é um processo bastante complexo, produzindo diferentes e numerosas reações (TEIXEIRA *et al.* 2017). Logo, é nítido o grau de dificuldade em se propor mecanismos que descrevam com precisão a decomposição da biomassa em estudo, além de compreender a ordem das reações envolvidas nesse processo (ARENAS; NAVARRO; MARTÍNEZ, 2019; MUMBACH *et al.* 2019).

A estimativa dos parâmetros cinéticos a partir de dados obtidos através de técnicas termogravimétricas tem sido bastante explorada nos últimos anos (FERRARI *et al.* 2014, TEIXEIRA *et al.* 2017; SHIN *et al.* 2017; CAI *et al.* 2018; SORIA-VERDUGO *et al.* 2018; MUMBACH *et al.* 2019; LIU *et al.* 2020b; SINGH *et al.* 2020; TORRES-GARCÍA; RAMÍREZ-VERDUZCO; ABURTO, 2020).

O método isoconversional estudado por Vyazovkin, também conhecido como modelo de cinética livre (*Model-free kinetic*), pode ser utilizado para predizer o processo cinético, além de determinar o mecanismo reacional de processos com complexidade elevada (RAMANI; SRIVASTAVA; ALAM, 2010; ARENAS; NAVARRO; MARTÍNEZ, 2019; TORRES-GARCÍA; RAMÍREZ-VERDUZCO; ABURTO, 2020).

A principal vantagem de analisar dados cinéticos a partir de métodos isoconversionais é que não é necessário a adoção de um modelo característico para a ordem da reação (OSMAN *et al.* 2019). O princípio desses métodos é que o mecanismo reacional não sofre alterações significativas com a temperatura e a taxa de aquecimento do processo (ANCA-COUCE, 2016).

Segundo Vyazovkin *et al.* (2011), as taxas globais de uma reação de múltiplos passos podem ser representadas a partir da combinação de uma equação de um único passo. Assim, a velocidade de uma reação, seja ela térmica ou catalítica, irá depender da extensão da conversão (α), da temperatura (T) e do tempo (t), conforme Equação 1.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

De modo que $f(\alpha)$ é uma função que pode ser representada por diferentes expressões matemáticas, dependendo do mecanismo de reação adotado. A constante de velocidade $k(T)$ pode ser expressa segundo Equação 2 (Arrhenius).

$$k(T) = A \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (2)$$

nessa expressão, E (kJ/mol) é a energia de ativação, A (s^{-1}) é o fator pré-exponencial de Arrhenius, R (J/mol.K) é a constante universal dos gases e T (K) a temperatura absoluta. Combinando as Equações 1 e 2, obtém-se a Equação 3:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (3)$$

Sob condições não isotérmicas, a taxa de aquecimento β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) é dada por $\beta = \frac{dT}{dt}$.

Substituindo β na Equação 3, obtém-se a Equação 4:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (4)$$

Para condições de taxa de aquecimento constante, a integral em relação à temperatura é dada pela Equação 5:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_\alpha} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT \quad (5)$$

Esta equação não apresenta uma solução analítica, exigindo o uso de métodos isoconversionais integrais com diferentes aproximações da integral de temperatura (VYAZOVKIN *et al.* 2011). Nesse estudo foi utilizada a aproximação de Murray e White, (1955), a partir da qual foi obtida a Equação de Kissinger-Akahira-Sunose (KISSINGER, 1957; AKAHIRA; SUNOSE, 1971).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E_\alpha g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (6)$$

Segundo Chong *et al.* (2019), o modelo isoconversional de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) apresenta um erro relativo menor ou igual a 5% para o cálculo da energia de ativação, quando comparado com os modelos de reação propostos na literatura. Além disso, Torres-García, Ramírez-Verduzco e Aburto (2020) afirmam que o modelo de KAS oferece uma melhoria significativa na precisão dos valores de energia de ativação.

A energia de ativação aparente representa o limiar de esforço que deve ser superado para que as moléculas de triglicerídeos possam ser quebradas, formando os produtos (DROZIN *et al.* 2020). No método de KAS, o valor da energia de ativação aparente (E_α) é obtido através de um gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right)$ em função de $\left(\frac{1}{T_\alpha}\right)$, onde para cada conversão (α), o coeficiente angular das retas será proporcional ao valor de E_α (VYAZOVKIN *et al.* 2011; SINGH *et al.* 2020; TORRES-GARCÍA; RAMÍREZ-VERDUZCO; ABURTO, 2020).

Segundo Singh *et al.* (2020), através da aplicação do princípio isoconversional não é necessário para o cálculo da energia de ativação, o conhecimento da função matemática [$g(\alpha)$], que descreve o mecanismo da reação.

Entretanto, a determinação do fator pré-exponencial de Arrhenius está condicionada a escolha da função matemática, $g(\alpha)$. Com o objetivo de simplificar o estudo das reações envolvidas nesse trabalho, assumiu-se que as reações de pirólise de triglicerídeos obedecem a uma cinética de primeira ordem, segundo o modelo de reação de Mampel (VYAZOVKIN *et al.* 2011; TORRES-GARCÍA; RAMÍREZ-VERDUZCO; ABURTO, 2020), de modo que $g(\alpha)$ assume a expressão da Equação 7.

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (7)$$

O fator pré-exponencial Arrhenius (A) fornecerá uma medida da frequência com que ocorrem as colisões moleculares, independentemente do nível de energia (DROZIN *et al.* 2020). O seu valor é obtido através de um gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right)$ em função de $\left(\frac{1}{T_\alpha}\right)$, onde para cada conversão (α), o coeficiente linear das retas será proporcional ao valor de A (VYAZOVKIN *et al.* 2011; SINGH *et al.* 2020; TORRES-GARCÍA; RAMÍREZ-VERDUZCO; ABURTO, 2020).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo estão especificados os materiais utilizados e os procedimentos experimentais empregados na síntese e caracterização dos catalisadores. Também estão detalhadas as condições ideais definidas para a realização das reações de pirólise.

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS

A preparação dos catalisadores desse trabalho foi dividida em três partes principais: subseção 3.1.1: síntese dos suportes (HZSM-5) microporosos com valores iniciais de SAR: 40 e 80; subseção 3.1.2: dessiliculação das zeólicas do item anterior, para obtenção de mesoporosidade; subseção 3.1.3: impregnação de molibdênio nos suportes micro e mesoporosos com valores iniciais de SAR de 40 e 80.

3.1.1 Síntese dos suportes

O procedimento para a obtenção das zeólicas microporosas envolve três etapas principais, conforme a metodologia de Silva (2004): (1) síntese hidrotérmica das zeólicas, (2) calcinação para remoção do direcionador orgânico e (3) troca catiônica com solução de cloreto de amônio seguida de uma nova calcinação para obtenção da zeólica em sua forma ácida.

O processo de troca iônica pode ocorrer de forma direta (com solução ácida) e indireta (com solução de NH₄Cl). Apesar da via direta propiciar a rápida formação dos sítios ácidos, a mesma pode causar danos à estrutura da zeólica (GIANNETTO, 2000). Logo, nesse trabalho foi escolhido o uso da troca iônica por via indireta.

3.1.1.1 Síntese hidrotérmica das zeólicas

A zeólica ZSM-5 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, usando sílica amorfa (94% SiO₂ e 6% H₂O, Merck) como fonte de Si, hidróxido de sódio (98%, Merck) como fonte de Na, sulfato de alumínio hexadecahidratado – Al₂(SO₄)₃.16H₂O (99%, Merck) como fonte de Al, brometo de tretapropilamônio (TPABr) como direcionador estrutural (99%, Merck) e água deionizada como solvente. Os materiais precursores foram misturados em proporções estequiométricas de modo a obter dois géis com razões molares SiO₂/Al₂O₃ iguais a 40 e 80.

- Composição molar do gel com SAR=40

5,3 TPABr : 12,1 NaOH : 1,0 Al₂O₃ : 40 SiO₂ : 800 H₂O

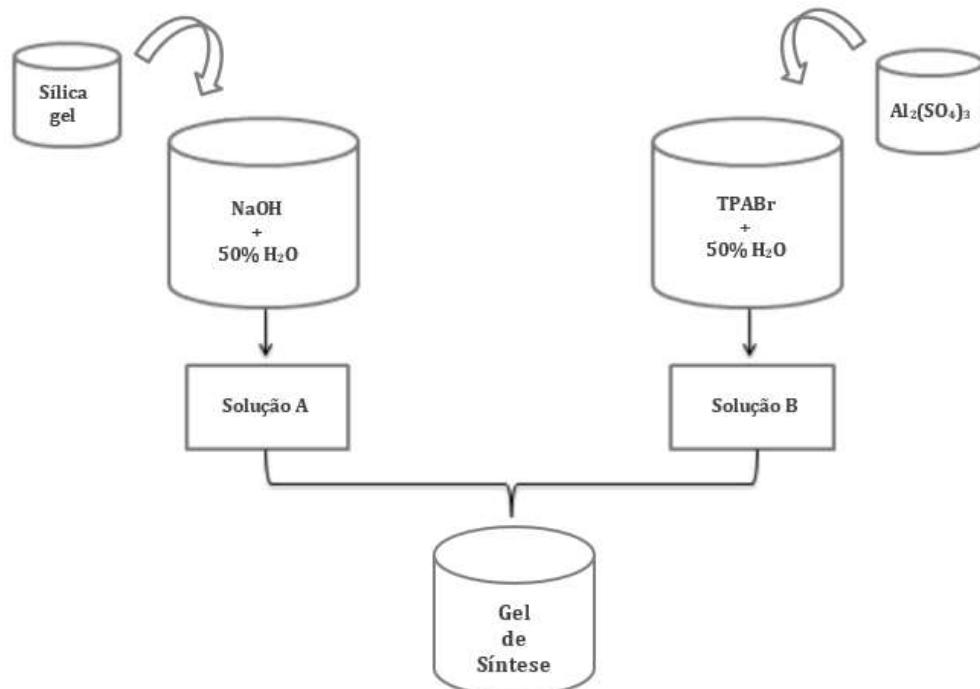
- Composição molar do gel com SAR=80

5,3 TPABr : 24,2 NaOH : 1,0 Al₂O₃ : 80 SiO₂ : 1600 H₂O

As etapas abaixo (Figura 9) foram seguidas para a obtenção dos géis de síntese da ZSM-5 microporosa:

- (1) Dissolução do NaOH em metade da água requerida na síntese;
- (2) Adição da sílica gel sob agitação (400 rpm) por 1 hora (solução A);
- (3) Dissolução do TPABr na água restante;
- (4) Adição do Al₂(SO₄)₃.16H₂O sob agitação (400 rpm) por 1 hora (Solução B);
- (5) União das soluções A e B, mantendo-as sob agitação (400 rpm) ao longo de 2 horas, para obtenção dos géis.

Figura 9 – Fluxograma para obtenção dos géis de síntese das zeólitas microporosas com diferentes valores de SAR.



Fonte: a autora (2020).

Os géis foram transferidos para vasos de teflon (V= 50 mL) e estes foram inseridos em uma autoclave de aço inoxidável (SILVA, 2004). O sistema foi submetido a aquecimento

(T=170°C) por 20 horas e após esse período a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até a temperatura ambiente. O seu conteúdo foi transferido para um Becker contendo 100 mL de água deionizada, sendo em seguida submetido a um banho de ultrassom, em baixa potência, por 30 minutos, para separar possíveis aglomerações de partículas formadas.

Logo depois, os sólidos resultantes do processo de cristalização foram separados do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, após serem lavados várias vezes com água deionizada (até pH~7) e secos em estufa a 100°C por 10 horas, obtendo-se um pó branco acinzentado.

3.1.1.2 Calcinação das zeólitas

Os materiais foram submetidos ao processo de calcinação, através das etapas seguintes:

- Rampa de aquecimento de 30°C a 650°C, sob taxa de 5°C/min, em atmosfera de nitrogênio (100mL/min);
- Os materiais foram mantidos a 650°C por 1 hora, sob fluxo de N₂;
- O fluxo de nitrogênio foi substituído por ar sintético (100mL/min) e os materiais foram mantidos nessas condições por um período de 10 horas.

A metodologia adotada para a calcinação visa a remoção do direcionador estrutural orgânico de maneira suave, evitando que o mesmo seja queimado de forma rápida pelo oxigênio, o que poderia causar danos à estrutura cristalina das zeólitas. Além disso, faz-se necessário a utilização de uma baixa taxa de aquecimento (2 - 8°C/min), assim como um alto fluxo de ar sintético (80 - 150mL/min) (GONÇALVES *et al.* 2008).

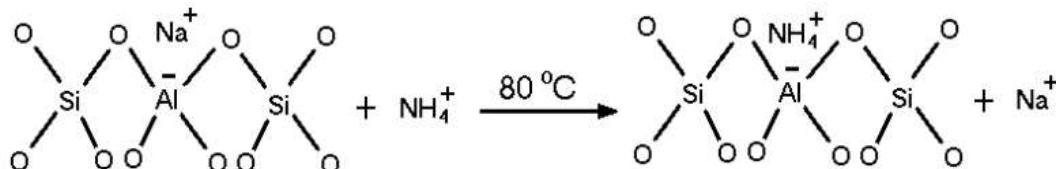
3.1.1.3 Troca iônica

Após a calcinação os suportes foram submetidos ao processo de troca iônica, onde os cátions de sódio compensando as cargas da estrutura das zeólitas foram substituídos pelos íons de amônio provenientes da solução de cloreto de amônio, conforme Figura 10. Os passos envolvidos no procedimento de troca iônica são descritos abaixo:

- (1) Transferência do suporte, previamente calcinado, para um balão de fundo chato;
- (2) Adição de 250 mL de solução 1,0 molar de NH₄Cl, mantendo o sistema sob agitação (400rpm) e aquecimento (80°C) por 2 horas;

- (3) Realização de filtração a vácuo, lavando o sólido com água deionizada, a 80°C, para remoção de íons residuais;
- (4) Repetição dos passos (2) e (3), totalizando três processos sucessivos de troca iônica.

Figura 10 – Troca entre os íons Na^+ e NH_4^+ .



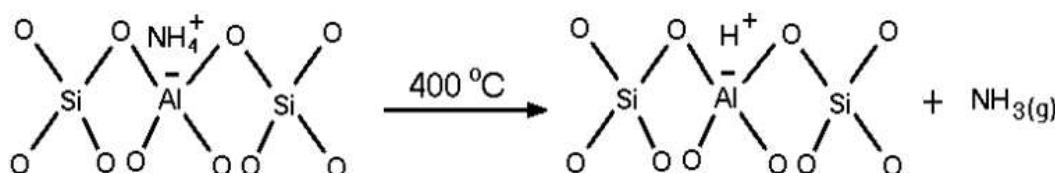
Fonte: Silva, (2004).

O suporte trocado com o íon amônio foi seco em estufa a 100°C por 10 horas e em seguida submetido ao seguinte tratamento térmico em mulfla:

- Aquecimento de 30°C a 400°C, sob taxa de 5°C/min, em atmosfera de N_2 (100mL/min);
- O suporte foi mantido a 400°C por 2 horas, para decomposição dos íons (NH_4^+ , Cl^- , OH^-) e formação de NH_3 e H^+ .

O próton (H^+) originado da decomposição do íon amônio (NH_4^+) se liga ao oxigênio próximo ao alumínio estrutural, gerando um sítio ácido de Brönsted e tornando a superfície da zeólita ácida (Figura 11).

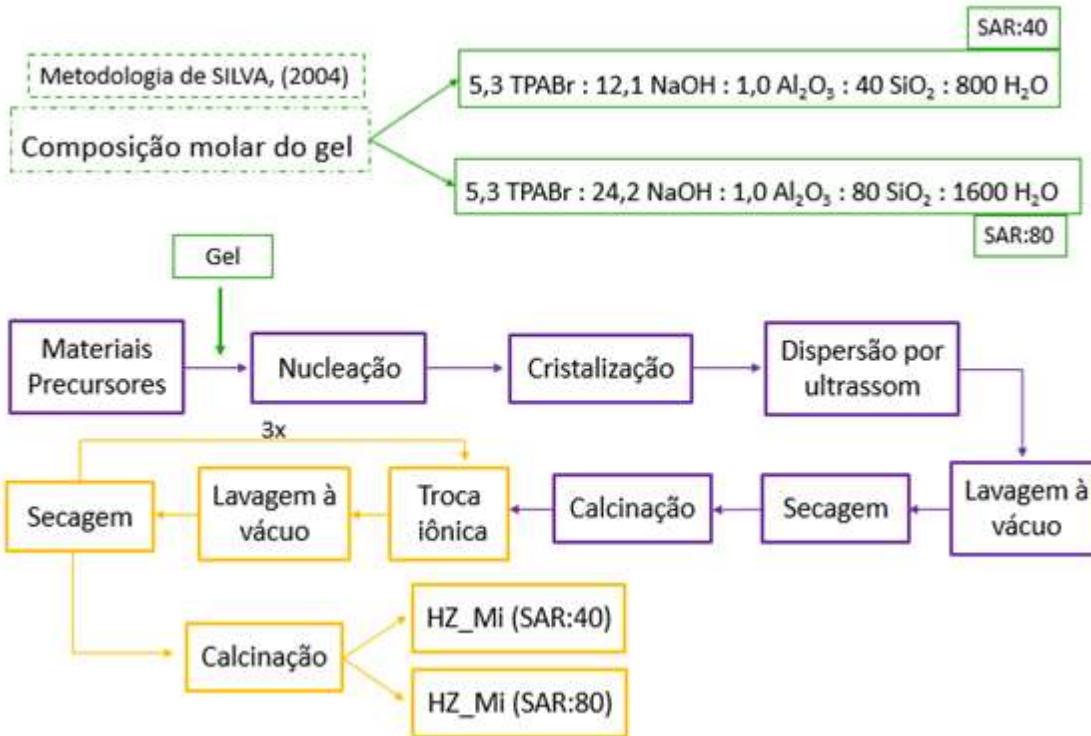
Figura 11 – Formação da HZSM-5.



Fonte: Silva, (2004).

O procedimento de troca iônica foi realizado para os dois suportes sintetizados nesse trabalho, de modo que ao fim dos processos descritos acima, foram obtidos materiais ácidos com razões iniciais de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 40 e 80, conforme Figura 12.

Figura 12 – Esquematização da síntese das zeólitas microporosas com valores iniciais de SAR de 40 e 80.



Fonte: a autora (2020).

3.1.2 Dessilicácia dos suportes microporosos

A criação de mesoporosidade na estrutura da ZSM-5 pode ser realizada a partir da síntese direta do aluminossilicato mesoporoso, da utilização de direcionadores de carbono no gel de síntese e também, a partir de modificações pós-síntese, como tratamentos hidrotérmicos, térmicos, alcalinos ou ácidos (CHRISTENSEN *et al.* 2007).

A dessilicácia é uma metodologia promissora para obtenção de mesoporosidade em zeólitas, visto que se consegue um considerável volume de mesoporos sem haver destruição de sua estrutura microporosa, responsável pela seletividade de forma e propriedades ácidas da ZSM-5 (SILVA, 2017). O processo de dessilicácia ocorre devido ao tratamento alcalino, que irá remover alguns átomos de Si da estrutura cristalina da zeólita, gerando mesoporos e preservando os átomos de Al associados à acidez do material (CHRISTENSEN *et al.* 2007; QIAO *et al.* 2019).

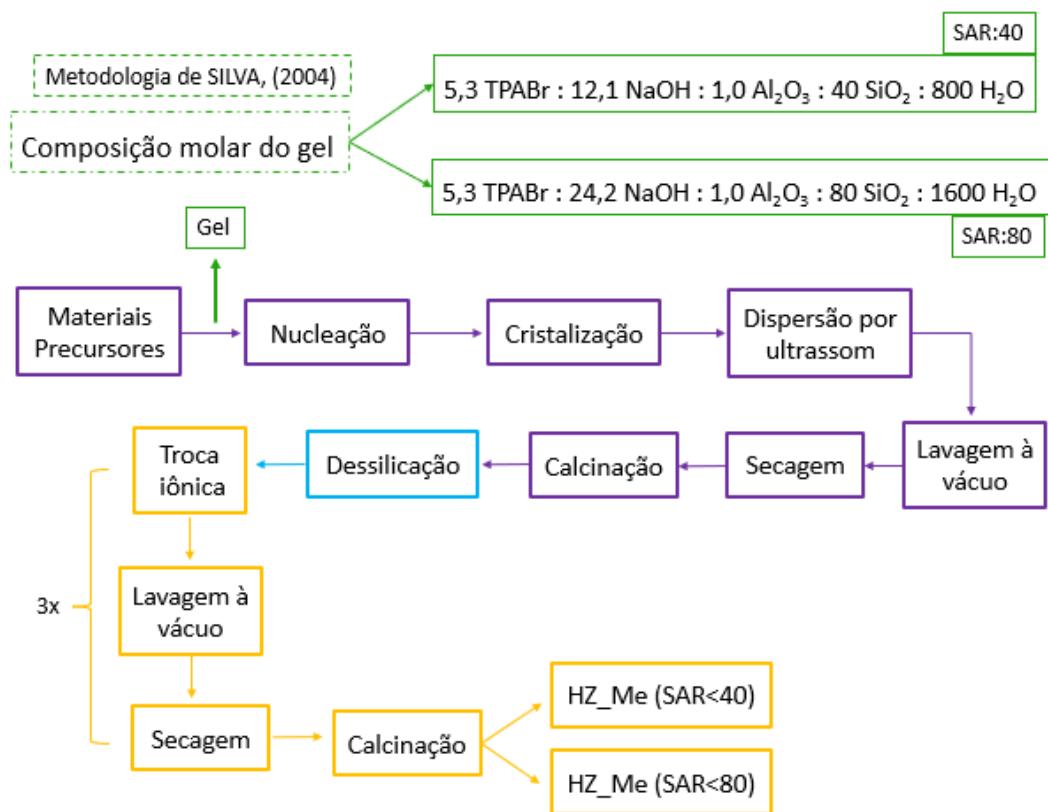
Para criar mesoporosidade aos suportes, as etapas de síntese hidrotérmica (3.1.1.1) e calcinação (3.1.1.2) foram realizadas conforme descrito anteriormente. Após a calcinação, os suportes foram submetidos ao processo de dessilicácia, detalhado abaixo:

- (1) 50mL de uma solução de NaOH (0,2M) foi adicionada a 1g de suporte;

- (2) O sistema foi mantido a 80°C, sob agitação constante de 200 rpm, por 3 horas;
- (3) Os suportes foram separados do sobrenadante por centrifugação, lavados com água até pH neutro e secos em estufa a 100°C por 6 horas.

Após o processo de dessilicatação, teve início a etapa de troca iônica que ocorreu de modo idêntico ao relatado na subseção 3.1.1.3. Ao fim dos processos descritos, foram obtidos novos materiais (mesoporosos) com valores de SAR menores que os propostos inicialmente, como resultados do processo de dessilicatação (Figura 13).

Figura 13 – Esquematização da síntese das zeólicas mesoporosas com valores de SAR menores que os iniciais



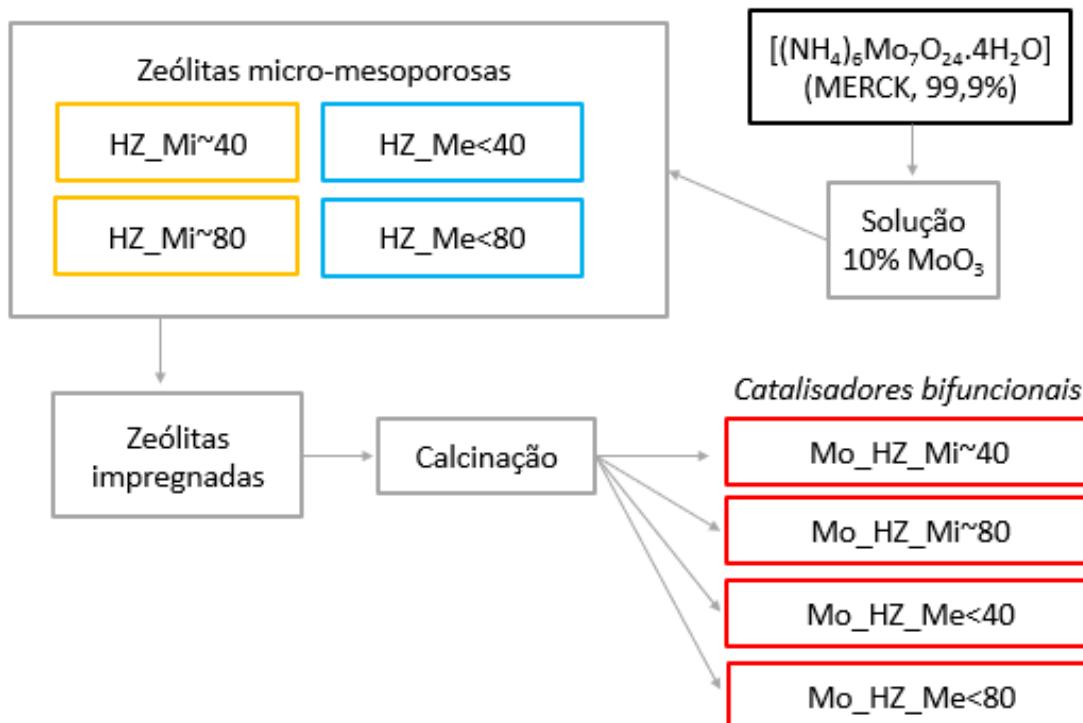
Fonte: a autora (2020).

3.1.3 Impregnação do molibdênio nos suportes micro e mesoporosos

Os catalisadores bifuncionais foram preparados fazendo-se uso da técnica de impregnação a umidade incipiente de uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (MERCK, 99,9%). A massa de sal precursor foi calculada de forma a se obter uma concentração final de 10% de MoO_3 nos suportes micro e mesoporosos.

Os suportes impregnados foram secos a 110°C por 12 horas e em seguida calcinados em uma mufla, na presença de ar, a 650°C por 6 horas, sob taxa de aquecimento de 5°C/min, conforme Figura 14. O MoO₃ utilizado como referência foi obtido via decomposição térmica do sal precursor a 650°C, utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min durante 4 horas, em atmosfera de ar.

Figura 14 – Esquematização da obtenção dos catalisadores bifuncionais, com diferentes valores de SAR.



Fonte: a autora (2020).

Ao fim dos processos descritos nesta subseção e nas anteriores, os catalisadores que foram empregados nas reações de pirólise dos compostos modelos, são expostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Sistemas catalíticos utilizados nas reações de pirólise dos compostos modelos.

Catalisadores	Porosidade	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (inicial)	Codificação
HZSM-5_Mi~40	micro	~40	HZ_Mi~40
HZSM-5_Mi~80	micro	~80	HZ_Mi~80
HZSM-5_Me<40	meso	< 40	HZ_Me<40
HZSM-5_Me<80	meso	< 80	HZ_Me<80
10%MoO ₃ _HZSM-5_Mi~40	micro	~40	Mo_HZ_Mi~40
10%MoO ₃ _HZSM-5_Mi~80	micro	~80	Mo_HZ_Mi~80
10%MoO ₃ _HZSM-5_Me<40	meso	< 40	Mo_HZ_Me<40
10%MoO ₃ _HZSM-5_Me<80	meso	< 80	Mo_HZ_Me<80

Fonte: a autora (2020).

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA PIRÓLISE

Nesse trabalho, os ácidos decanóico e 2-decenóico foram avaliados em reações de pirólise térmica e catalítica. Os mesmos foram obtidos a partir da empresa Sigma-Aldrich, ambos com pureza de 99%.

As amostras utilizadas nas reações de pirólise catalítica foram preparadas por adsorção dos ácidos graxos (AG) sobre os catalisadores, em uma relação mássica catalisador:AG de 10:1. Nessa preparação, o excesso de catalisador em relação a quantidade de ácido graxo ocorreu com o intuito de minimizar os efeitos da pirólise térmica, garantindo uma extensa disponibilidade de sítios catalíticos para o craqueamento dos compostos modelos.

A preparação das amostras foi realizada através de misturas mecânicas manuais entre o catalisador e o ácido graxo, em chapa de aquecimento (45-55°C), de modo a garantir uma melhor difusão e contato entre os mesmos, visto que o ácido decanóico é sólido a temperatura ambiente. Ao final desse processo, as amostras mantiveram-se sob a forma de pó. A codificação que será adotada para expor os resultados das reações de pirólise pode ser visualizada na Tabela 6.

Tabela 6 – Codificação das amostras submetidas às reações de pirólise.

Descrição da amostra	Codificação
Ácido decanóico	C10
Ácido 2-decenóico	C10=
Ácido decanóico + HZSM-5_Mi~40	C10_HZ_Mi~40
Ácido decanóico + HZSM-5_Mi~80	C10_HZ_Mi~80
Ácido decanóico + HZSM-5_Me<40	C10_HZ_Me<40
Ácido decanóico + HZSM-5_Me<80	C10_HZ_Me<80
Ácido 2-decenóico + HZSM-5_Mi~40	C10=_HZ_Mi~40
Ácido 2-decenóico + HZSM-5_Mi~80	C10=_HZ_Mi~80
Ácido 2-decenóico + HZSM-5_Me<40	C10=_HZ_Me<40
Ácido 2-decenóico + HZSM-5_Me<80	C10=_HZ_Me<80
Ácido decanóico + 10%MoO ₃ _HZSM-5_Mi~40	C10_Mo_HZ_Mi~40
Ácido decanóico + 10%MoO ₃ _HZSM-5_Mi~80	C10_Mo_HZ_Mi~80
Ácido decanóico + 10%MoO ₃ _HZSM-5_Me<40	C10_Mo_HZ_Me<40
Ácido decanóico + 10%MoO ₃ _HZSM-5_Me<80	C10_Mo_HZ_Me<80
Ácido 2-decenóico + 10%MoO ₃ _HZSM-5_Mi~40	C10=_Mo_HZ_Mi~40
Ácido 2-decenóico + 10%MoO ₃ _HZSM-5_Mi~80	C10=_Mo_HZ_Mi~80
Ácido 2-decenóico + 10%MoO ₃ _HZSM-5_Me<40	C10=_Mo_HZ_Me<40
Ácido 2-decenóico + 10%MoO ₃ _HZSM-5_Me<80	C10=_Mo_HZ_Me<80

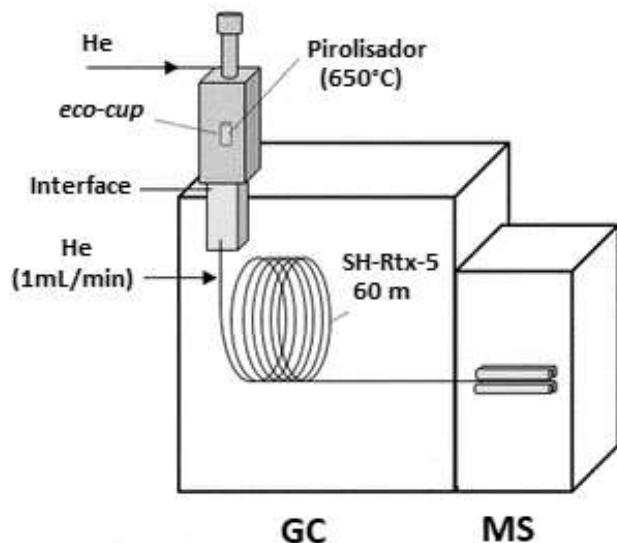
Fonte: a autora (2020).

3.3 REAÇÕES DE PIRÓLISE

As reações de pirólise foram realizadas em um micropirolosador Multi-shot Pyrolyzer Model PY-3030d, da Frontier Laboratories LTD, conectado a um cromatógrafo a gás, acoplado a um espectrômetro de massa Shimadzu GC-MS QP 2020 (Figura 15). As massas dos ácidos graxos foram sempre mantidas na faixa 100 µg, isto é, 100 µg para as reações de pirólise térmica e 1100 µg para os ácidos graxos adsorvidos nos diferentes catalisadores.

Nas reações de pirólise térmica e catalítica, as amostras foram inseridas em *eco-cups* (copinhos) e dispostas em um carrossel acoplado ao micropirolosador. Todas as reações foram processadas em duplicata, a uma temperatura de 650°C, sob uma taxa de aquecimento estimada em 1.000°C/min, ao longo de 15 segundos, sob uma vazão de hélio de 120 mL/min. A temperatura das interfaces contidas no interior do micropirolosador foi fixada em 300°C.

Figura 15 – Esquema do sistema Py-GC/MS: (1) micropirolosador, onde ocorrem as reações de pirólise; (2) GC, onde ocorre a separação dos produtos da pirólise e (3) MS, onde os produtos são analisados e identificados.



Fonte: Adaptado do Manual Frontier Laboratories LTD.

A separação dos produtos da pirólise foi realizada em uma coluna cromatográfica SH-Rtx-5 com espessura de filme 0,25 µm, 0,25 mm de diâmetro, 60 m de comprimento e vazão interna de hélio de 1 mL/min. A coluna foi mantida inicialmente a 45°C, por 5 minutos, antes de ser submetida a uma rampa de aquecimento (5°C/min) até 280°C, onde permaneceu por 10 minutos. O injetor operou a temperatura de 300°C, com *split ratio* de 50, enquanto que a temperatura da fonte de íons permaneceu a 280°C.

A detecção dos produtos via MS foi realizada sob condições de ionização por impacto de elétrons, com uma faixa de detecção carga/massa (*m/z*) que variou de 40 a 400. Os picos dos cromatogramas obtidos nas reações de pirólise foram integrados, individualmente (pico a pico) e, em seguida, identificados utilizando um banco de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), bem como comparando os resultados com dados da literatura. A probabilidade de identificação dos produtos foi igual ou superior a 90% para a grande maioria dos picos. Aqueles que apresentaram uma identificação incoerente em termos de lógica na sequência do tempo de retenção, e os que possuíram probabilidade de identificação inferior a 80%, foram agrupados na série Não Identificados (NI).

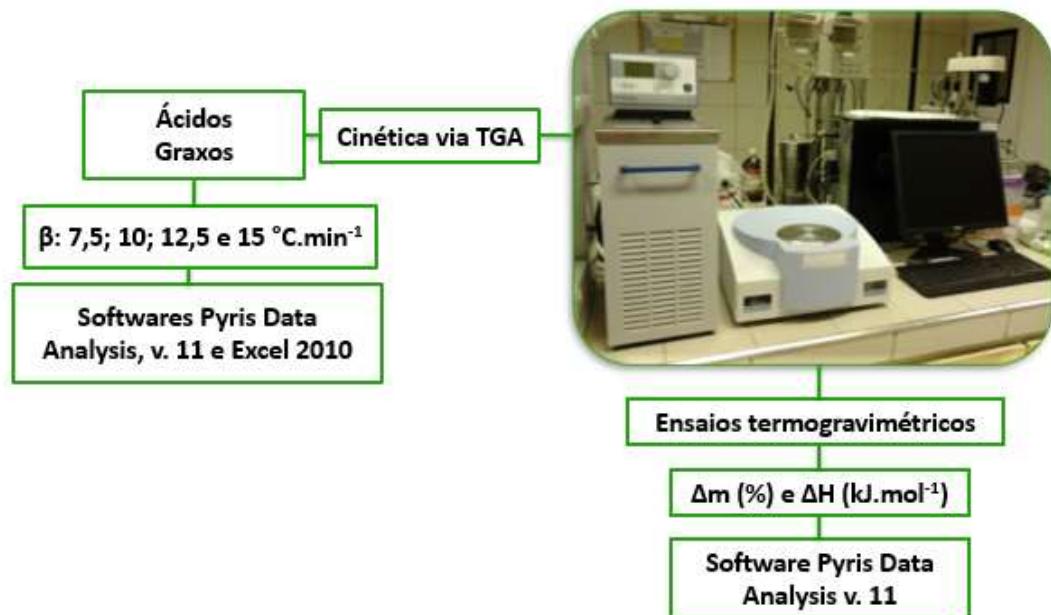
Com isso, os produtos obtidos a partir das reações de pirólise térmica e catalítica foram semi-quantificados utilizando a relação: área do pico/mg de ácido graxo, conforme relatado por alguns autores da área de pirólise (SERAPIGLIA *et al.* 2015; MULLEN; BOATENG, 2019; RAYMUNDO *et al.* 2019).

3.4 DECOMPOSIÇÃO DOS COMPOSTOS MODELOS VIA TGA

A análise termogravimétrica (TGA) baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra em função do tempo e/ou da temperatura, com o objetivo de obter informações relevantes sobre a sua estabilidade térmica, a partir de ensaios que são realizados com o auxílio de uma termobalança, em atmosfera inerte ou oxidante (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002; JESKE; SCHIRP; CORNELIUS, 2012; YAN *et al.* 2020; BRILLARD *et al.* 2020).

Nesse trabalho, os ácidos decanóico e 2-decenóico foram submetidos a ensaios termogravimétricos para aquisição de informações sobre os seus perfis de decomposição térmica (DTA – TG – DTG). Através desses dados, também foi possível calcular os parâmetros cinéticos da pirólise térmica dos compostos modelos. Os experimentos foram conduzidos em uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000, conforme Figura 16.

Figura 16 – Termobalança utilizada para a aquisição de dados termogravimétricos (TG – DTG – DTA).



Fonte: a autora (2020).

A massa de ácido graxo utilizada no cadinho de platina foi fixada em 5 mg e submetida a aquecimento de 30°C a 300°C sob fluxo de 20mL/min de N₂. Os resultados termogravimétricos foram obtidos de forma não isotérmica através do uso de quatro taxas de aquecimento diferentes: 7,5; 10; 12,5 e 15°C/min. Os dados adquiridos foram analisados e

submetidos a tratamento com o auxílio do software Pyris Data Analysis (versão 11) e Excel 2010.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesse trabalho, foram realizadas as caracterizações mais relevantes dos catalisadores: DRX, BET, BJH, MEV e EDS.

3.5.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X representa uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de zeólitas cristalinas (LI *et al.* 2006; TAYLOR *et al.* 2019). Essa técnica se baseia nos resultados das interferências construtivas e destrutivas dos raios-X espalhados ao longo do sólido cristalino, cujo intuito é a obtenção de informações a respeito da estrutura cristalina do material de interesse (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

O tamanho dos cristalitos de um sólido pode ser determinado através da expressão de Scherrer (Equação 8), que relaciona o alargamento das linhas de difração com a espessura da partícula (BURTON *et al.* 2009; ZENOU; BAKARDJIEVA, 2018). Nessa equação, L representa a dimensão média dos cristalitos, $\beta_{1/2}$ a largura a meia altura da linha de difração, λ o comprimento de onda do raio-X e K a constante que apresenta dependência com a forma dos cristalitos.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (8)$$

Os catalisadores desse trabalho foram submetidos a técnica de difração de raios-X em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advanced. Foram utilizados nas análises: método de pó, radiações de Cu-K α ($\lambda=1,5406$ Å), filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA. Os ensaios foram realizados com uma varredura angular 2θ de 3° a 40°, passo angular de 0,02° e tempo de passo igual a 1 s.

A identificação das linhas de difração contidas nos difratogramas foi realizada de modo qualitativo por comparação dos espectros de difração de raios-X dos suportes com padrões do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

3.5.2 Análise textural

O fenômeno de adsorção é a base da medição das propriedades texturais de materiais, como área total superficial, volume e distribuição do diâmetro médio dos poros (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Em um catalisador, a área de sua superfície é proporcional ao número de sítios ativos (SONWANE; LUDOVICE, 2005). Caso não haja limitações dimensionais entre o tamanho dos poros e da molécula reagente, o diâmetro de poros facilitará a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. Logo, quanto maior a superfície catalítica disponível para os reagentes, maior a quantidade de sítios ativos e, consequentemente, maior será a conversão aos produtos (NADERI, 2015; GIBSON *et al.* 2020).

Segundo Silva, Rodrigues e Nono (2008), isotermas de adsorção apresentam uma relação entre a quantidade molar de gás (n) adsorvido ou dessorvido por um sólido, a temperatura constante, em função da pressão do gás. A quantidade de gás adsorvido é dada em função de seu volume (V_a) em condições padrões (T: 0°C e P: 760 torr), enquanto que a pressão é expressa em termos de pressão relativa (P/P_0).

A expressão de Brunauer, Emmett e Teller (Equação 9) é utilizada para adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos (SKALNY; BODOR; BRUNAUER, 1971; NADERI, 2015).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[\frac{(C-1)}{CV_m} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad (9)$$

onde: V é volume de gás adsorvido (normalmente N₂) à pressão parcial P/P_0 ; V_m é volume de N₂ para cobrir o adsorvato com uma monocamada; P_0 é a pressão de saturação do N₂ líquido e C é a constante relacionada com a energia de interação entre o adsorvato (gás) e o adsorvente (sólido).

Os catalisadores foram submetidos à análise de adsorção e dessorção de N₂ para medição das propriedades texturais: área total superficial, área e volume (micro e mesoporos) e distribuição do diâmetro de poros. A área total foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller), enquanto que o volume e a área de micro e mesoporos foram calculados pelos métodos *t-plot* e *as-plot*, respectivamente. A distribuição do diâmetro de poros foi determinada através do método BJH, a partir das isotermas (trecho ascendente) de adsorção e dessorção de N₂.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas em um equipamento Quantachrome modelo NOVA-2000. Os catalisadores foram pré-tratados a 300°C, sob vácuo por 3 horas, com o intuito de remover impurezas presentes nos poros. As isotermas a 77 K foram obtidas na faixa de pressão parcial (P/P₀) de 0,01 a 0,99.

3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível identificar a morfologia, o tamanho das partículas e a homogeneidade do material (GIRÃO; CAPUTO; FERRO, 2017; MUTALIB *et al.* 2017). Os catalisadores foram submetidos a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura através de um microscópio da marca FEI®, modelo Quanta 200F. As micrografias foram obtidas com uma tensão de 20 kV, detector ETD no modo de elétrons secundários e ampliação variando de 6.000 a 10.000 vezes.

O procedimento de preparação do material, anterior às observações do MEV, consistiu no recobrimento de uma fita de carbono com a amostra seca, dispersa e levemente prensada. O conjunto (amostra + fita) foi evacuado para remoção de possíveis impurezas e, logo depois, submetido a metalização com uma fina camada de ouro para proporcionar a condutividade elétrica necessária para a análise.

Os espectros de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) apresentam-se como uma importante ferramenta para a caracterização e distribuição espacial dos elementos químicos de interesse (BURDET; CROXALL; MIDGLEY, 2015). A intensidade dos sinais EDS de cada elemento é proporcional a quantidade deste elemento na área analisada (MUTALIB *et al.* 2017). Nesse contexto, um analisador EDAX acoplado ao MEV foi utilizado para realizar análises químicas locais nos catalisadores e mapear a localização dos seus principais elementos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos ao longo dos processos de pirólise térmica e catalítica dos compostos modelos utilizados nesse trabalho.

4.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSO TÉRMICO

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos ao longo do craqueamento térmico, via análise termogravimétrica, dos compostos modelos utilizados nesse trabalho: ácidos decanóico e 2-decenóico. Esses resultados foram posteriormente utilizados para determinar os parâmetros cinéticos das variações de massa durante a rampa de aquecimento dos ácidos graxos.

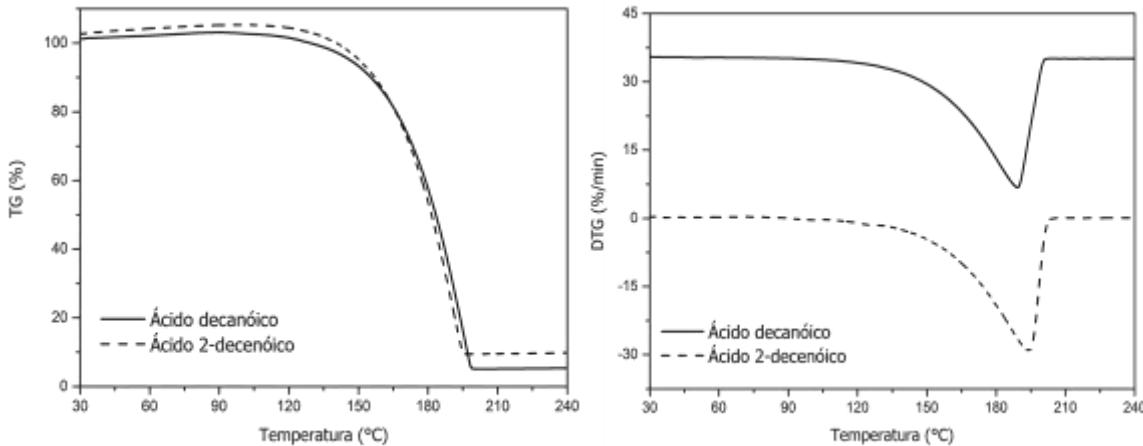
Também serão apresentados os resultados obtidos a partir das reações de pirólise térmica dos compostos modelos utilizando o sistema Py-GC/MS. Esses resultados serviram de base para o desenvolvimento de um mecanismo simplificado das principais reações envolvidas no processo de quebra dos ácidos graxos.

4.1.1 Decomposição térmica dos compostos modelos via TGA

A análise termogravimétrica foi realizada com intuito de estudar os processos de volatilização e craqueamento dos ácidos decanóico e 2-decenóico. As curvas termogravimétricas de perda de massa (TG) e a derivada das curvas de termogravimétricas (DTG) dos compostos modelos, obtidas utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, estão ilustradas na Figura 17.

Os ácidos decanóico e 2-decenóico apresentam perfis de decomposição semelhantes, com um único evento de perda de massa em suas curvas TG e DTG. Essa perda pode ser relacionada a volatilização e quebra dos compostos modelos em moléculas orgânicas menores, como já foi observado por Bruce *et al.* (2017) no craqueamento do ácido tetradeconóico (mirístico).

Figura 17 - Curvas TG e DTG dos compostos modelos, operando com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.



Fonte: a autora (2020).

A Tabela 7 apresenta as principais características das curvas termogravimétrica (TG e DTG) para a decomposição térmica dos ácidos graxos. Nela encontramos os intervalos de temperatura, a temperatura máxima de decomposição, além dos valores percentuais de perda de massa e as respectivas atribuições.

Tabela 7 – Características das curvas termogravimétricas dos compostos modelos.

Compostos modelos	ΔT (°C)	$T_{máx}$ (°C)	Δm (%)	Atribuição
Ac. decanóico	93 - 200	189	99,96	Craqueamento/Volatilização
Ac. 2-decenóico	107 - 205	194	99,98	Craqueamento/Volatilização

Fonte: a autora (2020).

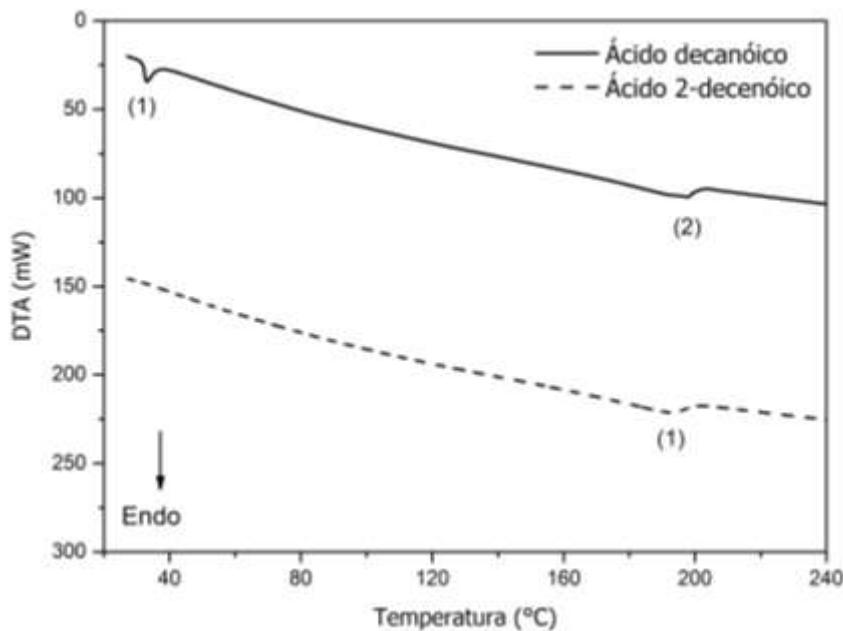
As temperaturas máximas ($T_{máx}$) observadas na decomposição térmica dos ácidos decanóico e 2-decenóico foram 189°C e 194°C, respectivamente, evidenciando que o ácido 2-decenóico requer uma maior temperatura para o início de sua decomposição. De fato, ao analisarmos as temperaturas de ebulação dos ácidos decanóico ($T_e \sim 270^\circ\text{C}$) e 2-decenóico ($T_e \sim 279^\circ\text{C}$), constatamos que o composto insaturado requer uma quantidade adicional de energia para a sua volatilização. Segundo Ponte *et al.* (2017), esse fato poderia ser associado à presença da insaturação na cadeia carbônica do composto modelo, que necessita de temperaturas mais elevadas para a sua quebra.

A Figura 18 ilustra as curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos ácidos decanóico e 2-decenóico, obtidas em atmosfera de nitrogênio, utilizando taxa de aquecimento de

10°C/min. A curva DTA do ácido decanóico apresenta dois eventos endotérmicos. O primeiro é compatível com o processo de fusão do ácido saturado, que ocorre próximo a 33°C. A ausência de perdas de massa nessa região (ver Figura 17) confirma a ocorrência do processo físico. O segundo evento acontece próximo a 200°C, estando relacionado aos processos de volatilização e, em menor escala, craqueamento.

Para o ácido 2-decenóico, a curva de análise térmica diferencial exibe um evento de cunho endotérmico, adjacente a 200°C, semelhante ao observado para o ácido decanóico. Esse evento também está vinculado a volatilização e craqueamento parcial do ácido estudado.

Figura 18 - Curvas DTA dos compostos modelos, sob taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.



Fonte: a autora (2020).

A temperatura média dos picos presentes no gráfico da Figura 18, além dos valores médios das entalpias associadas aos processos de fusão do ácido decanóico e decomposição parcial dos ácidos decanóico e 2-decenóico, estão descritos na Tabela 8.

Os dados evidenciam o caráter endotérmico dos eventos presentes na volatilização/craqueamento dos compostos modelos. Além disso, constata-se que a entalpia necessária para volatilizar/craquear o ácido 2-decenóico é, aproximadamente, o dobro do valor da entalpia requerida para o ácido decanóico. Segundo Wang *et al.* (2014) e Ponte *et al.* (2017), a presença de insaturações confere ao ácido graxo uma maior estabilidade térmica, sendo necessária uma quantidade adicional de energia para a volatilização do mesmo.

Tabela 8 – Características das curvas de análise térmica diferencial dos compostos modelos.

Compostos modelos	Evento	T _{pico} (°C)	ΔH (J.mol ⁻¹)	Atribuição
Ac. decanóico	(1)	33	+ 84,1	Fusão
	(2)	198	+ 16,4	Volatilização/Craqueamento
Ac. 2-decenóico	(1)	197	+ 30,2	Volatilização/Craqueamento

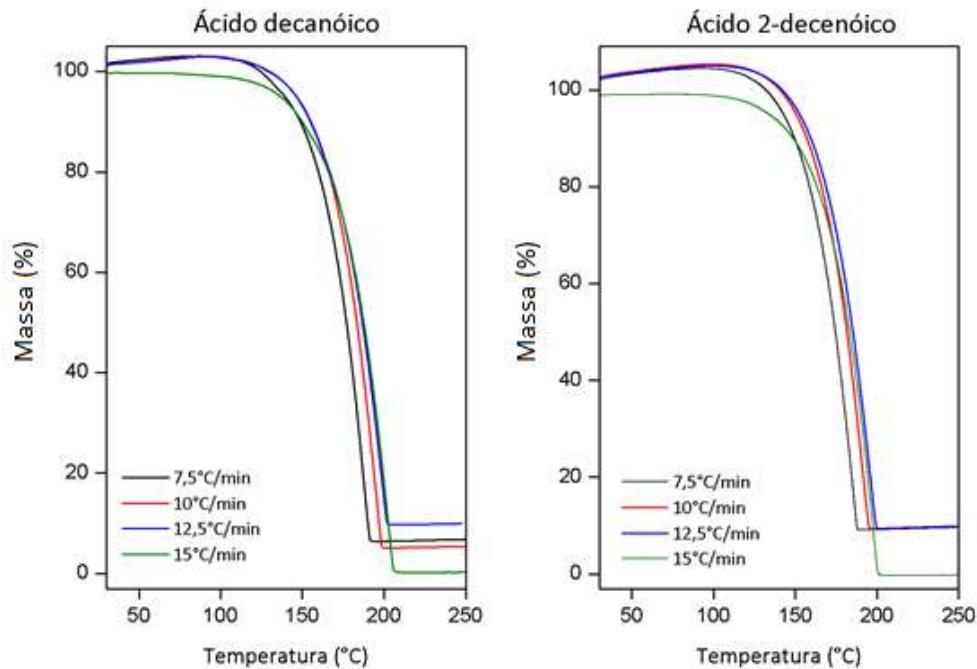
Fonte: a autora (2020).

Inoue *et al.* (2004) avaliaram o comportamento térmico dos ácidos dodecanóico (C12), tetradecanóico (C14) e hexadecanóico (C16), através de curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) realizadas com taxa de aquecimento de 1°C/min. Os autores obtiveram entalpias associadas a volatilização nos valores de 36, 45 e 52 J/mol, respectivamente, para os ácidos graxos com 12, 14 e 16 átomos de carbono em suas cadeias. Os autores sugerem que quanto maior o tamanho da cadeia carbônica, maior será a energia necessária para volatilizar/craquear o ácido graxo. Nesse sentido, a entalpia calculada para a volatilização/craqueamento do ácido decanóico (C10 ~16 J/mol) é menor e coerente com os dados publicados por Inoue *et al.* (2004) para a volatilização dos ácidos C12 (~36 J/mol), C14 (~45 J/mol) e C16 (~52 J/mol).

4.1.2 Cinética via TGA do craqueamento térmico dos compostos modelos

As curvas de perda de massa (TG) dos ácidos decanóico e 2-decenóico, obtidas em quatro diferentes taxas de aquecimento (7,5; 10; 12,5 e 15°C/min), em atmosfera de nitrogênio, são ilustradas na Figura 19. Segundo Correia *et al.* (2012), o uso de taxas de aquecimento com valores elevados requer uma faixa de temperatura mais ampla para o completo equilíbrio de peso da amostra. Nesse sentido, foram escolhidas taxas de aquecimento mais brandas, visto que os ácidos graxos desse trabalho se decompõem em temperaturas inferiores a 205°C.

Figura 19 – Curvas termogravimétricas dos compostos modelos nas taxas de aquecimento de 7,5; 10; 12,5 e 15°C/min, em atmosfera de N₂.



Fonte: a autora (2020).

Como era previsto, verifica-se a ocorrência de um singelo deslocamento no perfil das curvas termogravimétricas, para temperaturas mais elevadas, à medida que a taxa de aquecimento é ampliada, indicando coerência nas taxas de transferência de calor durante os experimentos.

Os parâmetros cinéticos do craqueamento térmico dos ácidos decanóico e 2-decenóico foram estimados a partir do modelo de Kissinger-Akahira-Sunose (KISSINGER, 1957; AKAHIRA; SUNOSE, 1971). As Figuras 20 e 21 exibem os dados da cinética isoconversional considerando o grau de conversão (α) entre 5% e 95%, no intervalo de temperatura de 93°C a 205°C.

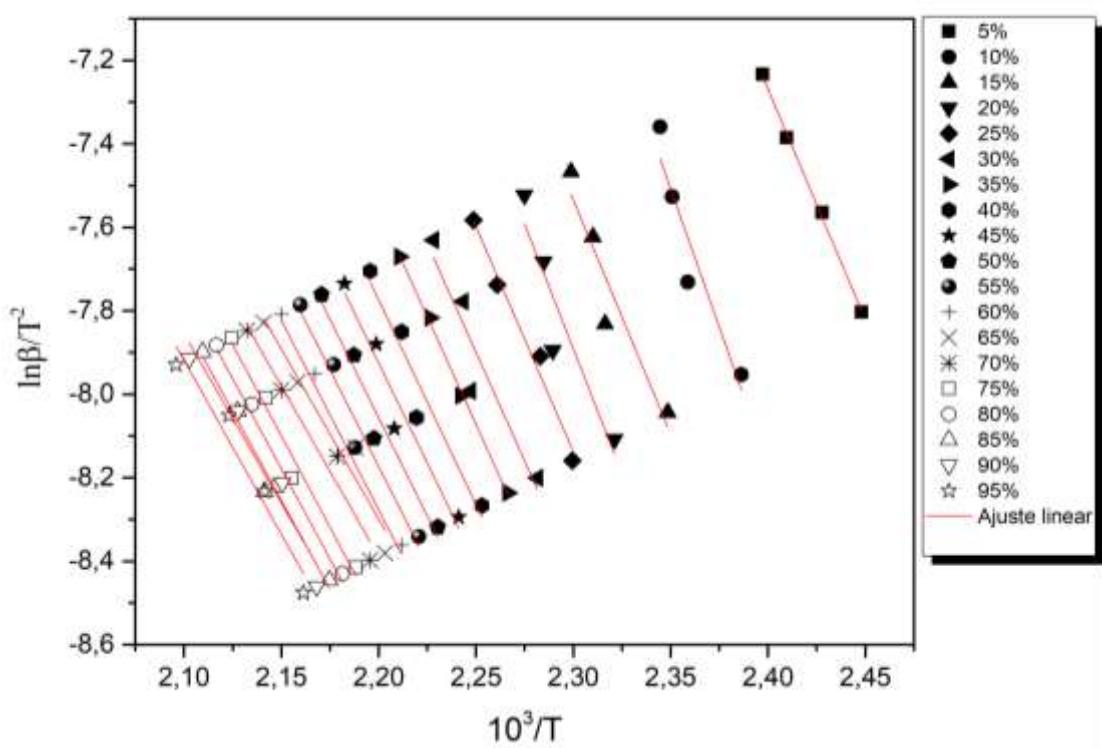
Percebe-se a boa linearidade das retas isoconversionais, confirmando sua validade para o cálculo da energia de ativação aparente ao longo do craqueamento dos ácidos graxos. Os valores médios dos coeficientes de correlação linear obtidos para as retas isoconversionais dos ácidos decanóico e 2-decenóico foram, respectivamente: 0,928 e 0,934.

As energias de ativação aparente (E_a) dos compostos modelos foram calculadas a partir dos coeficientes angulares das retas, como exposto na Equação 6 da seção 2.5. Os valores médios, com desvios padrões, obtidos para os ácidos decanóico e 2-decenóico foram $80,9 \pm 3,9$ kJ/mol e $83,0 \pm 2,6$ kJ/mol, respectivamente. A pequena diferença entre as medidas de energia

pode ser associada a presença da insaturação na cadeia do ácido 2-decenóico, que requer um esforço adicional para o craqueamento do composto modelo em produtos mais leves, como observado por Wang *et al.* (2014) e Ponte *et al.* (2017).

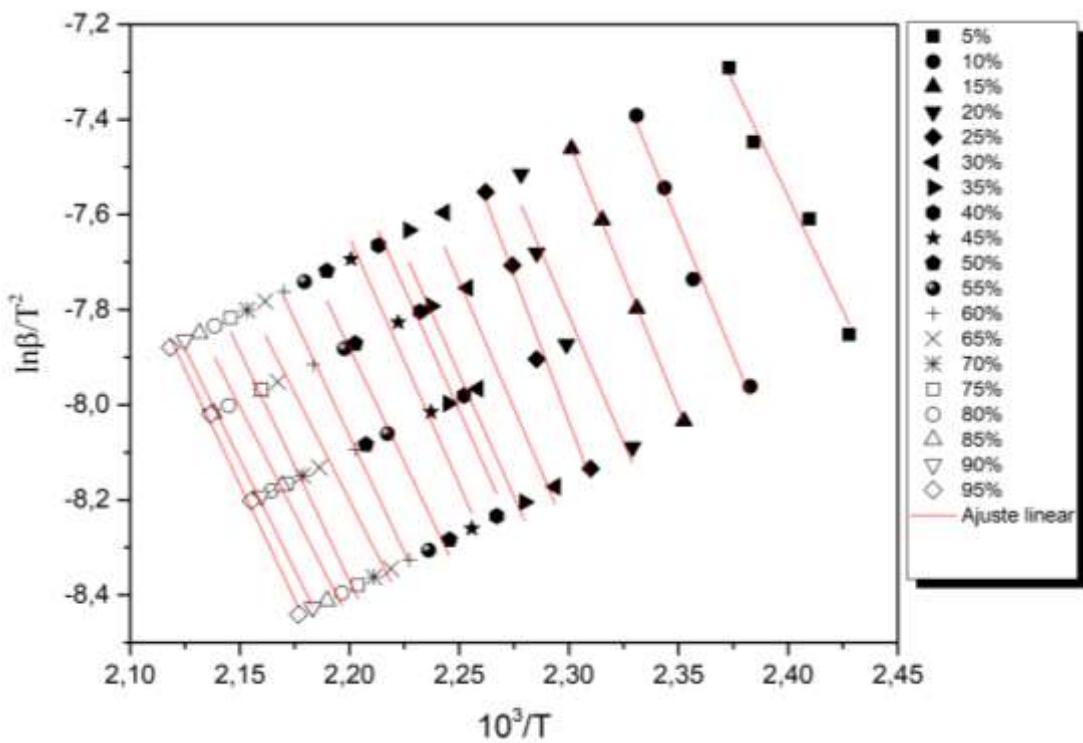
Comparando os valores das energias de ativação aparente ($80,9 \pm 3,9$ kJ/mol e $83,0 \pm 2,6$ kJ/mol) com as entalpias obtidas a partir das curvas DTA (16,4 J/mol e 30,2 J/mol) na decomposição térmica dos ácidos decanóico e 2-decenóico, respectivamente, constata-se que a energia necessária para realizar apenas o craqueamento térmico dos compostos modelos é muito maior que a requerida para o processo de volatilização.

Figura 20 – Retas isoconversionais da cinética do craqueamento térmico do ácido decanóico, com grau de conversão entre 5 e 95% e intervalo de temperatura entre 93 e 205°C.



Fonte: a autora (2020).

Figura 21 – Retas isoconversionais da cinética do craqueamento térmico do ácido 2-decenóico, com grau de conversão entre 5 e 95% e intervalo de temperatura entre 107 e 205°C.

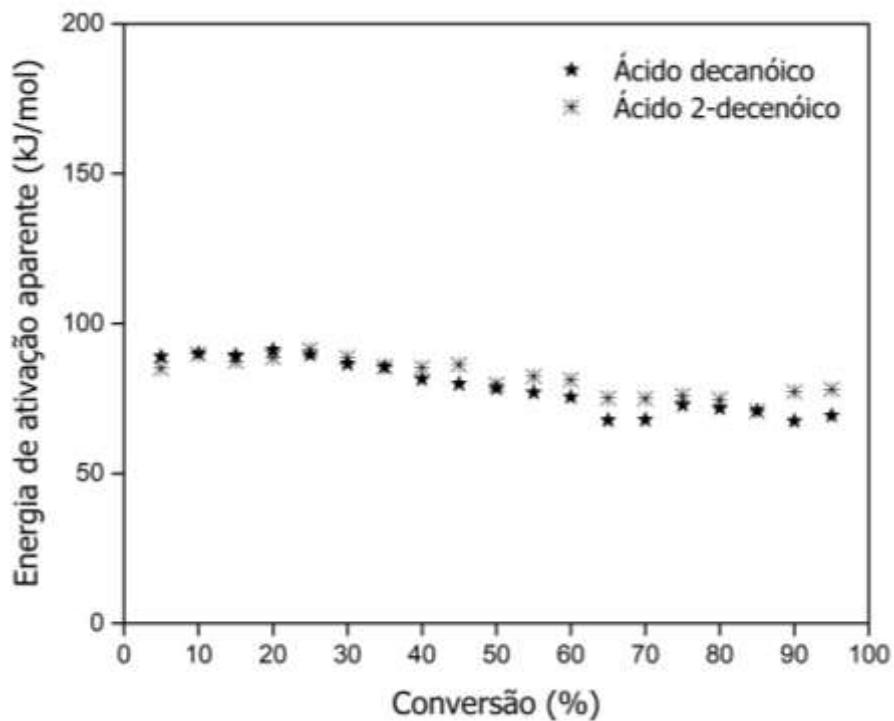


Fonte: a autora (2020).

A Figura 22 exibe a dependência da energia de ativação aparente com o grau de conversão dos ácidos graxos. Ao analisar o comportamento dos dados, constata-se uma variação muito pequena nos valores das energias de ativação. Segundo Vyazovkin *et al.* (2001), esse comportamento indica que a cinética global de decomposição dos ácidos decanóico e 2-decenóico pode ser governada por uma única etapa da reação.

Para a determinação do fator pré-exponencial de Arrhenius (A) foram utilizados os coeficientes lineares das retas isoconversionais das Figuras 20 e 21. Também foi utilizada a função matemática de primeira ordem (Equação 7 - Seção 2.5), modelo de reação de Mampel, com o objetivo de simplificar o estudo das reações envolvidas no craqueamento térmico dos compostos modelos. Os valores médios, com desvios padrões, obtidos para o fator de frequência (A) dos ácidos decanóico e 2-decenóico foram, respectivamente: $2,6 \times 10^4 \pm 21,4 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ e $6,7 \times 10^4 \pm 19,7 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$.

Figura 22 – Avaliação da energia de ativação aparente em função da conversão no craqueamento térmico dos ácidos decanóico e 2-decenóico.



Fonte: a autora (2020).

A Tabela 9 correlaciona alguns resultados da literatura a respeito da cinética de decomposição térmica de algumas moléculas de triglicerídeos e derivados, com os dados desse trabalho. Bruce *et al.* (2017) avaliaram a cinética do craqueamento térmico via TGA do ácido mirístico a partir do modelo cinético de Flynn-Wall-Ozawa (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965). Os autores encontraram valores de energia de ativação aparente entre 87 a 90 kJ/mol ao trabalharem em uma faixa de conversão de 20 a 90%, reforçando a pequena variação da energia de ativação com a conversão para a decomposição de ácidos graxos.

Li, Niu e Lu (2017) investigaram o craqueamento térmico do óleo de mamona por meio da análise termogravimétrica em atmosfera de N₂. Foram utilizadas quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 K/min) sob uma faixa de temperatura de 298 a 873K. Os autores fizeram uso de dois modelos cinéticos: Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Flynn-Wall-Ozawa (FWO). Os valores médios calculados para as energias de ativação aparente foram 202,9 kJ/mol e 203,7 kJ/mol para os métodos KAS e FWO, respectivamente.

Tabela 9 – Dados cinéticos do craqueamento térmico de algumas moléculas de triglicerídeos e derivados.

Autor	Molécula	Modelo cinético	Energia de ativação (kJ/mol)
Bruce <i>et al.</i> (2017)	C14:0	FWO	87,0 – 90,0
Almeida (2015)	C14:0	Vyazovkin	80,4
Almeida (2015)	C18:1	Vyazovkin	88,5
Vecchio <i>et al.</i> (2008)	C18:0	KAS	88,0
Vecchio <i>et al.</i> (2008)	C18:1	KAS	126,0
Vecchio <i>et al.</i> (2008)	C18:2	KAS	151,0
Vecchio <i>et al.</i> (2008)	C18:3	KAS	145,0
Li, Niu e Lu (2017)	Óleo de mamona	KAS	202,9
Li, Niu e Lu (2017)	Óleo de mamona	FWO	203,7
Correia <i>et al.</i> (2012)	Óleo de girassol	Vyazovkin	210,0
Santos <i>et al.</i> (2014)	Óleo de palma	Vyazovkin	191,3
Santos <i>et al.</i> (2014)	Óleo de palma	FWO	184,6
Autora (2020)	C10:0	KAS	80,9
Autora (2020)	C10:1	KAS	83,0

Fonte: a autora (2020).

Almeida (2015) estudou a cinética via TGA do craqueamento térmico dos ácidos oléico e mirístico a partir do modelo cinético de Vyazovkin. Foram obtidos valores de energia de ativação aparente de 80,4 kJ/mol e 88,5 kJ/mol, para os ácidos mirístico e oléico, respectivamente, em uma faixa de conversão de 10 a 90%.

Correia *et al.* (2012) analisaram a cinética do craqueamento térmico do óleo de girassol através do modelo cinético de Vyazovkin, encontrando uma energia de ativação aparente de 210 kJ/mol para o óleo bruto. Em trabalho semelhante, Santos *et al.* (2014) investigaram o craqueamento térmico do óleo de palma, obtendo valores médios de energia de ativação aparente de 191,3 kJ/mol e 184,6 kJ/mol ao se utilizar os modelos cinéticos de Vyazovkin e Ozawa– Flynn–Wall, respectivamente.

Vecchio *et al.* (2008) investigaram a cinética do craqueamento térmico dos ésteres: triestearato de glicerila (C18:0), trioleato de glicerila (C18:1), trilinoleato de glicerila (C18:2) e trilinolenato de glicerila (C18:3), através do modelo cinético de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Os autores obtiveram energias de ativação de 88, 126, 151 e 145 kJ/mol para os ésteres C18:0, C18:1, C18:2 e C18:3, respectivamente.

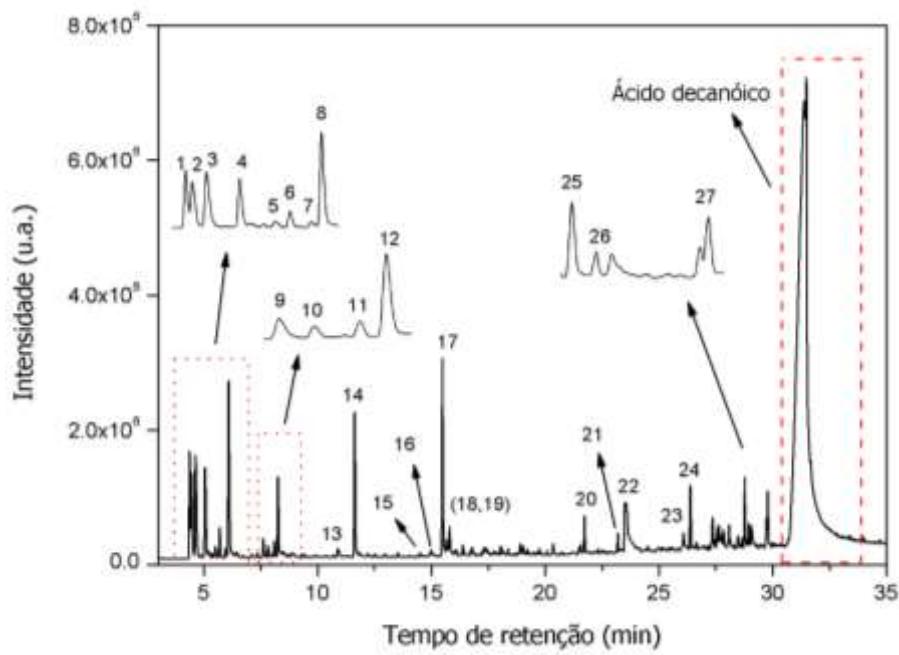
A partir dos dados expostos acima, observa-se uma diferença significativa entre os valores de energia de ativação no craqueamento térmico dos ácidos graxos puros e dos óleos

vegetais. Esse contraste pode ser associado ao fato dos ácidos graxos que compõem o óleo estarem ligados a molécula de glicerol, requerendo assim, maiores valores de energia para a quebra dos triglycerídeos que compõem o óleo e, posterior volatilização de compostos leves produzidos após o início do processo térmico.

4.1.3 Pirólise térmica dos compostos modelos

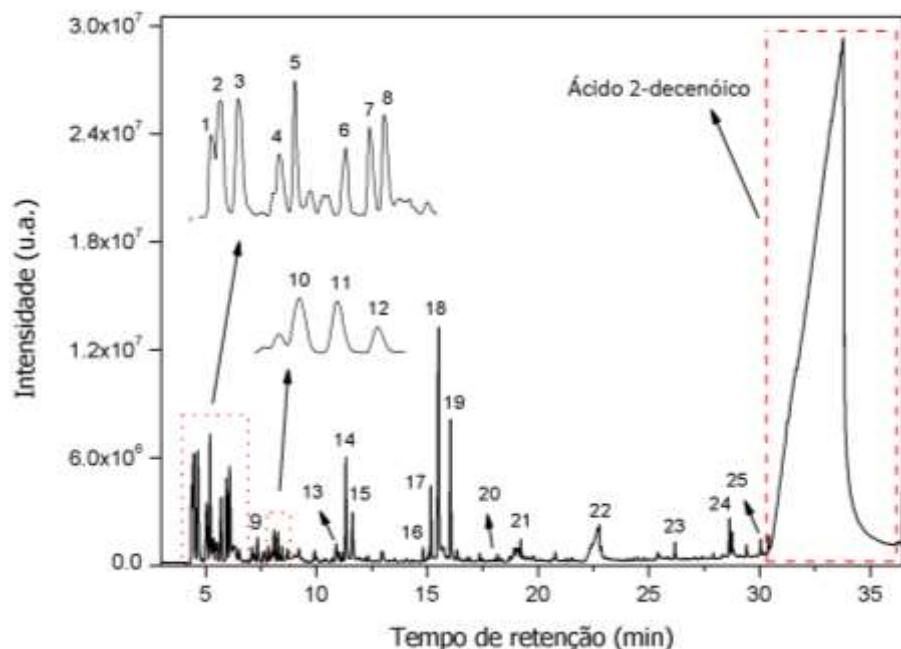
Os pirogramas obtidos a partir da pirólise térmica dos ácidos decanóico e 2-decenóico, utilizando o sistema Py-GC/MS a 650°C, estão ilustrados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Conversões próximas a 23% e 14% foram estimadas para os ácidos saturado e insaturado, respectivamente, com base nos compostos graxos não convertidos.

Figura 23 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise térmica do ácido decanóico a 650°C: (1) CO₂; (2) propeno; (3) 2-buteno; (4) 1-penteno; (5) 1,3-ciclopentadieno; (6) ciclopenteno; (7) 1,5-hexadieno; (8) 1-hexeno; (9) benzeno; (10) NI; (11) ciclohexeno; (12) 1-hepteno; (13) tolueno; (14) 1-octeno; (15) etilbenzeno; (16) xileno; (17) 1-noneno; (18) 4-noneno; (19) nonano; (20) butilbenzeno; (21) nonanal; (22) NI; (23) ácido octanóico; (24) decanal; (25) 2-butilciclohexanona; (26) 2-pentil-ciclopentanona; (27) 2,4-decadienal.



Fonte: a autora (2020).

Figura 24 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise térmica do ácido 2-decenóico a 650°C: (1) CO₂; (2) propeno; (3) 1,3-butadieno; (4) 1-penteno; (5) 1,3-pentadieno; (6) ciclopenteno; (7) 1,5-hexadieno; (8) 1-hexeno; (9) benzeno; (10) ciclohexeno; (11) 1-hepteno; (12) 1,5-heptadieno; (13) tolueno; (14) 1-octeno; (15) 1,6-octadieno; (16) etilbenzeno; (17) xileno; (18) 1-noneno; (19) 1,8-nonadieno; (20) ácido 5-hexenóico; (21) 1-deceno; (22) ácido 5-heptenóico; (23) decanal; (24) 2-butilciclohexanona; (25) 2-pentil-ciclopentanona.



Fonte: a autora (2020).

A concentração de compostos modelos não pirolisados pode ser minimizada aumentando-se a temperatura de pirólise e/ou introduzindo catalisadores no processo, como será visto na seção 4.2. Os produtos obtidos foram semi-quantificados e divididos em grupos químicos: hidrocarbonetos, compostos oxigenados, não identificados e não convertidos, conforme dados da Tabela 10.

Tabela 10 – Relação área/massa de AG dos grupos de produtos obtidos a partir da pirólise térmica dos compostos modelos.

Ácidos graxos	Hidrocarbonetos	Oxigenados	Não identificados	Não convertidos*
Ácido decanóico	18,7 ± 1,4	4,2 ± 0,5	0,2 ± 0,0	76,9 ± 3,4
Ácido 2-decenóico	12,2 ± 1,0	1,7 ± 0,1	0,2 ± 0,0	85,9 ± 4,1

Fonte: a autora (2020).

Em relação aos hidrocarbonetos, estes foram semi-quantificados e divididos em subgrupos: saturados (lineares e cílicos), monoinsaturados (lineares e cílicos), poli-insaturados (lineares e cílicos) e aromáticos, conforme Tabela 11.

Tabela 11 – Relação área/massa de AG dos hidrocarbonetos identificados na pirólise térmica dos compostos modelos.

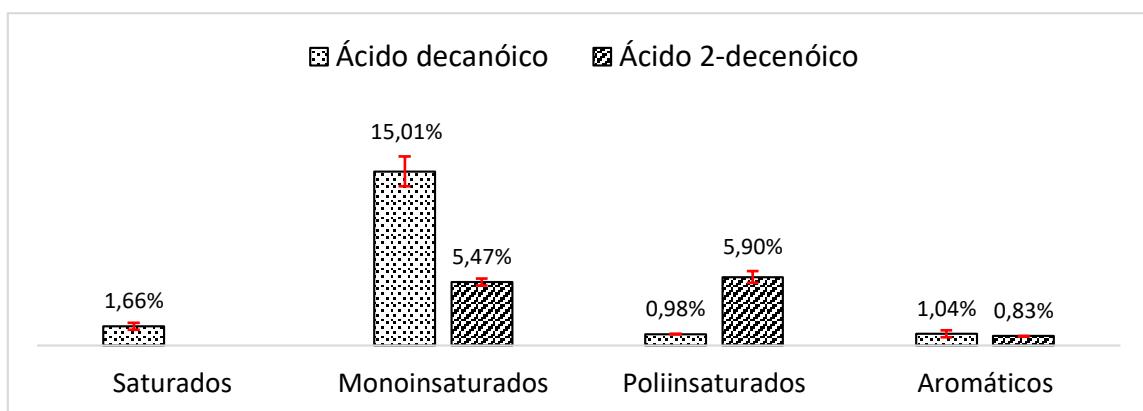
Ácidos graxos	Saturados	Monoinsaturados	Poli-insaturados	Aromáticos
Ácido decanóico	1,7 ± 0,1	15,0 ± 1,3	1,0 ± 0,0	1,0 ± 0,1
Ácido 2-decenóico	0,0 ± 0,0	5,5 ± 0,1	5,9 ± 0,2	0,8 ± 0,0

Fonte: a autora (2020).

Entre os hidrocarbonetos, os monoinsaturados são predominantes entre os produtos da pirólise térmica do ácido decanóico. Esse resultado está em concordância com os trabalhos de Teixeira *et al.* (2017) e de Almeida (2015), e pode ser usado como um indicador de que as reações de descarbonilação são essenciais no processo de desoxigenação do ácido graxo saturado.

Em relação aos produtos da pirólise do ácido 2-decenóico, foram obtidas quantidades próximas de hidrocarbonetos mono e poli-insaturados. Em contrapartida, não foram observados traços significativos de compostos saturados, fato que pode ser associado a limitações nas reações de descarboxilação do ácido graxo insaturado. Os dados contidos na Tabela 11 estão ilustrados na Figura 25.

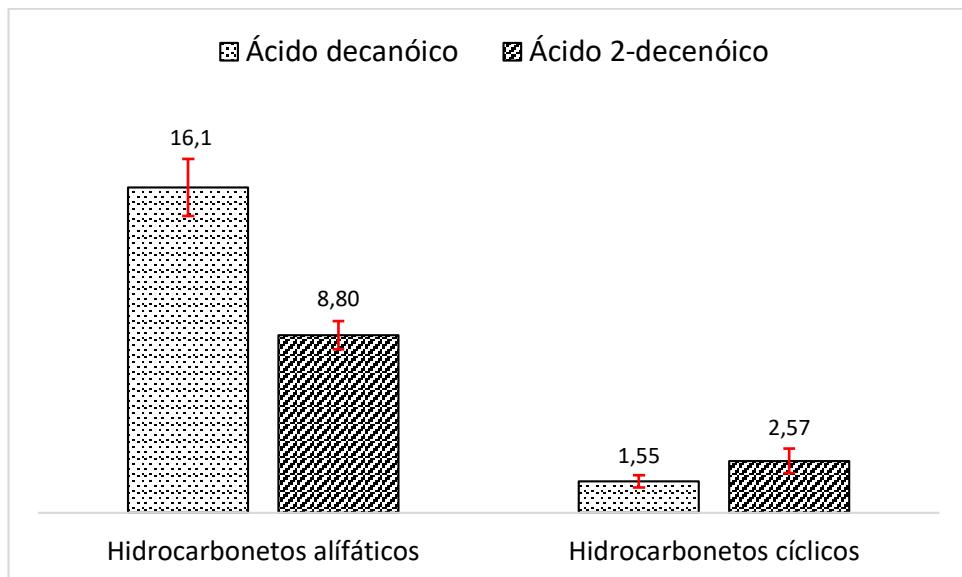
Figura 25 – Relação área/massa de AG dos hidrocarbonetos identificados na pirólise térmica dos compostos modelos.



Fonte: a autora (2020).

Os hidrocarbonetos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados foram subdivididos de acordo com o tipo de suas cadeias: cíclica ou alifática, conforme Figura 26. Após a pirólise dos ácidos decanóico e 2-decenóico, observou-se a formação de maiores percentuais de hidrocarbonetos de cadeia alifática, indicando à não prevalência de reações de ciclização entre os produtos de pirólise dos compostos modelos.

Figura 26 – Relação área/massa de AG dos tipos de cadeias dos hidrocarbonetos identificados na pirólise térmica dos compostos modelos

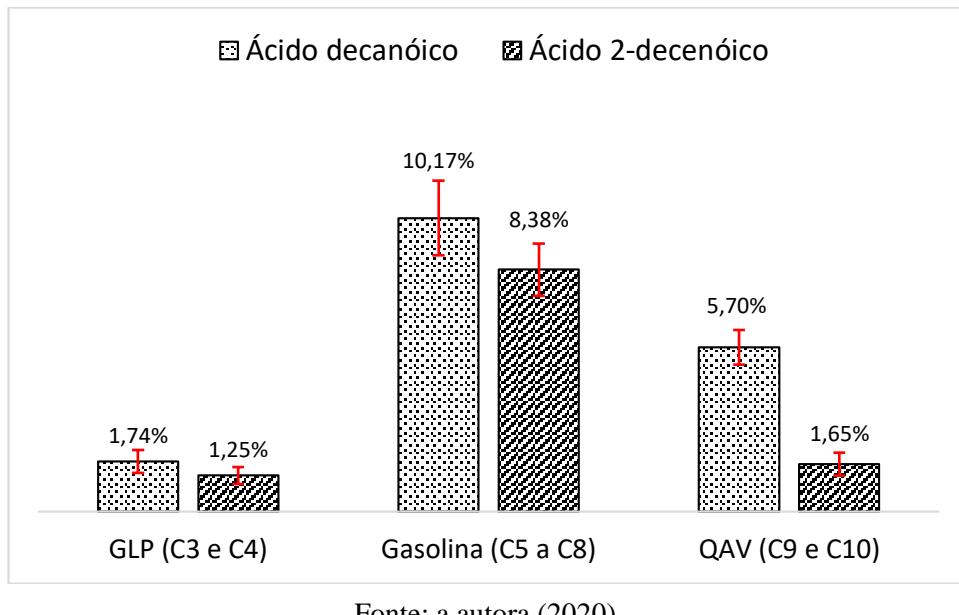


Fonte: a autora (2020).

Os hidrocarbonetos foram segmentados em relação ao tamanho de suas cadeias: gás liquefeito de petróleo - GLP (C_3 e C_4), gasolina (C_5 a C_8) e querosene de aviação - QAV (C_9 e C_{10}). A Figura 27 ilustra a distribuição dos produtos obtidos na pirólise térmica dos ácidos decanóico e 2-decanóico, evidenciando a dominância dos hidrocarbonetos com tamanho de cadeia compatível com a faixa da gasolina.

Os hidrocarbonetos obtidos na pirólise térmica dos compostos modelos desse trabalho podem ser empregados como combustíveis renováveis com características similares ao GLP, a gasolina e ao querosene de aviação. Para tanto, faz-se necessário um tratamento posterior dos produtos, como por exemplo a hidroisomerização de olefinas tendo em vista à obtenção de parafinas (cíclicas e ramificadas), de modo a evitar o aparecimento de gomas e a diminuição do número de cetano.

Figura 27 – Distribuição dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise dos compostos modelos, em relação ao GLP, a gasolina e ao QAV



Fonte: a autora (2020).

Os compostos oxigenados também foram semi-quantificados e divididos em famílias orgânicas: CO₂, ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois, cetonas, éteres e fenóis, conforme dados da Tabela 12 e Figura 28.

Tabela 12 – Relação área/massa de AG das famílias orgânicas identificadas na pirólise térmica dos compostos modelos.

Famílias orgânicas	Ácido decanóico	Ácido 2-decenóico
CO ₂	1,1 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Ácidos carboxílicos	0,4 ± 0,0	0,6 ± 0,1
Aldeídos	1,8 ± 0,1	0,1 ± 0,0
Álcoois	0,0 ± 0,0	0,5 ± 0,0
Cetonas	0,7 ± 0,1	0,1 ± 0,0
Éteres	0,5 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Fenóis	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0

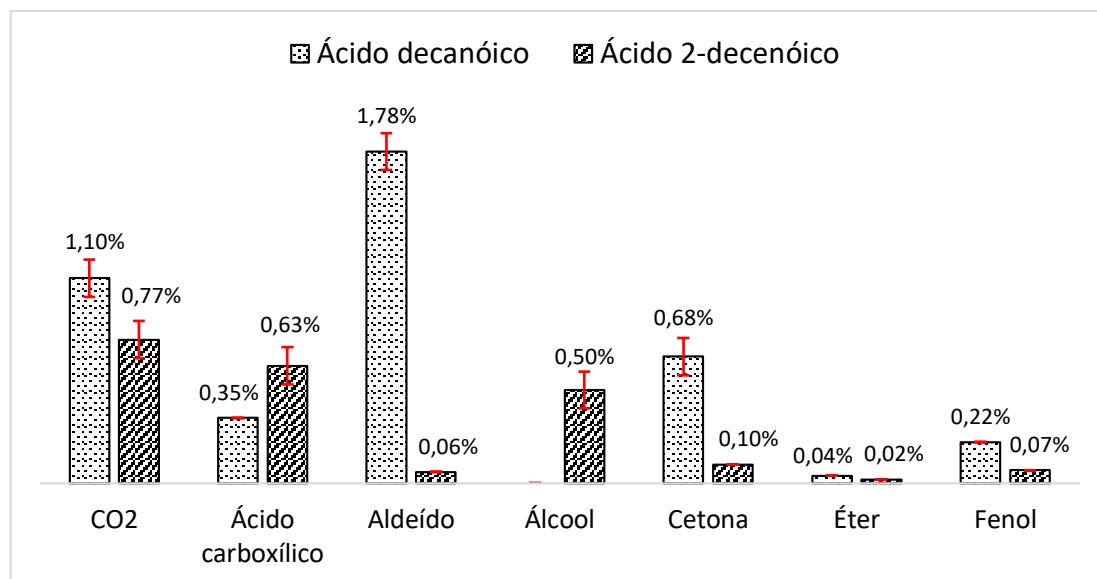
Fonte: a autora (2020).

A presença de CO₂ na corrente de produtos reafirma a ocorrência de reações de descarboxilação, que aparenta ocorrer de forma mais extensiva na pirólise do ácido decanóico, como já discutido nos parágrafos anteriores. A formação de ácidos carboxílicos pode estar

associada as quebras das cadeias carbônicas dos ácidos graxos, além da decomposição de cetonos, como já foi relatado por Suarez *et al.* (2007).

Na Figura 28 constata-se uma maior formação de aldeídos (nonanal, decanal e 2,4-decadienal) ao longo da pirólise do ácido decanóico. Esse fato pode estar associado a mono-desoxigenação do ácido graxo saturado.

Figura 28 – Relação área/massa de AG das famílias orgânicas identificadas na pirólise térmica dos compostos modelos.



Fonte: a autora (2020).

Cetonas são um dos subprodutos da pirólise de triglicerídeos, sendo convertidas em α -olefinas, através do mecanismo de transferência de hidrogênio (BILLAUD *et al.*, 2001). Esse fato poderia justificar a formação de cetonas e a elevada quantidade de hidrocarbonetos monoinsaturados (olefinas) entre os produtos da pirólise do ácido decanóico.

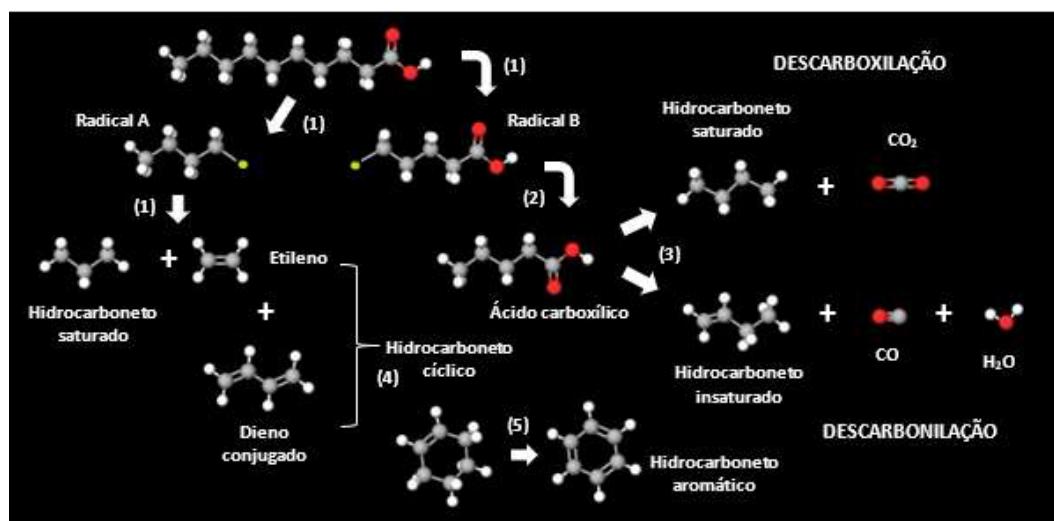
Em alguns trabalhos da literatura (BILLAUD *et al.* 2001 e VONGHIA *et al.* 1995) é citada a formação de cetonas simétricas e metil cetonas, na pirólise térmica e catalítica (Al_2O_3) dos ácidos octanóico e heptanóico, respectivamente. Contudo, na pirólise dos ácidos decanóico e 2-decenóico foram observadas apenas cetonas cíclicas (2-butilciclohexanona e 2-pentilciclopentanona). Essa discrepância pode ser justificada em função dos diferentes valores de temperaturas utilizadas nas reações de pirólises dos ácidos octanóico (550°C), heptanóico (600°C) e decanóico (650°C), além do fato de que a produção de cetonas simétricas pode ser favorecida pela presença de catalisadores com propriedades ácidas e oxirreduutoras (RENZ, 2005).

4.1.4 Mecanismo da pirólise térmica

A determinação de todos os mecanismos presentes na pirólise térmica de triglicerídeos é bastante complexa, em virtude da variedade de reações envolvidas (MUMBACH *et al.* 2019).

Beims *et al.* (2018) afirmam que os ácidos graxos saturados e insaturados podem seguir diferentes caminhos reacionais após o craqueamento inicial dos triglicerídeos. Nesse contexto, tomando por base os esquemas de reações contidos na Figura 29, foram desenvolvidos dois mecanismos simplificados para justificar a formação dos principais produtos obtidos na pirólise térmica dos ácidos decanóico e 2-decenóico.

Figura 29 – Mecanismo simplificado das principais etapas presentes na pirólise térmica dos compostos modelos.

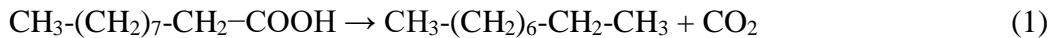


Fonte: a autora (2020).

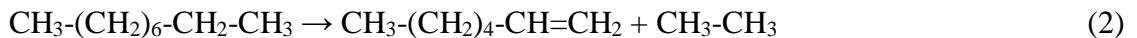
4.1.4.1 Mecanismo simplificado da pirólise térmica do ácido decanóico

- Etapa (1): quebra do ácido decanóico e produção dos radicais livres: (Radical A) RCH_2 e (Radical B) RCOOH . A partir do radical (A) é produzido nonano ($1,7 \pm 0,1$) e etileno, mediante reação de desproporcionamento (MAHER; BRESSLER, 2007).
- Etapa (2): a partir do radical (B) são produzidos ácidos carboxílicos ($0,4 \pm 0,0$) que serão decompostos dando início ao craqueamento secundário.
- Etapa (3): no craqueamento secundário, os ácidos carboxílicos são desoxigenados a partir de duas vias: descarboxilação e descarbonilação (BEIMS; SIMONATO; WIGGERS,

2019). Na descarboxilação ocorreu a formação de CO₂ (1,1 ± 0,1) e de nonano (1,7 ± 0,1), conforme o esquema de reação (1):



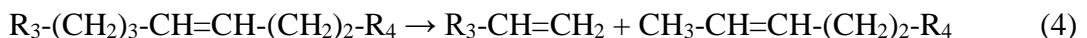
Em seguida, o nonano foi craqueado gerando etano (não detectado) e 1-hepteno (1,5 ± 0,1), conforme o esquema de reação (2):



Ainda na etapa (3) do craqueamento secundário, ocorreu também a reação de descarbonilação do ácido graxo, produzindo 1-noneno (3,3 ± 0,2), conforme o esquema de reação (3):

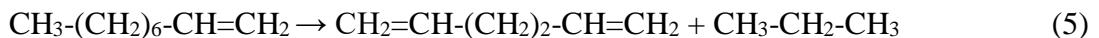


As reações de descarbonilação são bastante pronunciadas na pirólise térmica do ácido decanóico, sendo responsável pela formação de 80% do total de hidrocarbonetos obtidos. O 1-noneno sofre isomerização e, em seguida, uma quebra no carbono β em relação a ligação dupla, produzindo dois alcenos de cadeias menores, conforme o esquema (4):

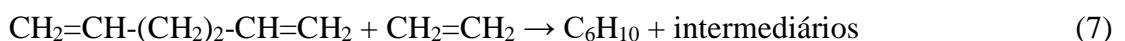
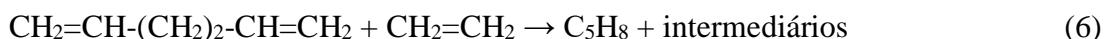


Nessa etapa, foram formados os seguintes pares de alcenos lineares: 1-hexeno (2,5 ± 0,2) + propeno (1,1 ± 0,1) e 1-penteno (1,4 ± 0,0) + 1-buteno (1,7 ± 0,1).

Paralelo as reações acima, o 1-noneno foi craqueado gerando o 1,5-hexadieno (0,2 ± 0,0) e o propano (não detectado), conforme o esquema de reação (5):



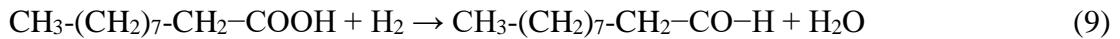
➤ Etapa (4): o etileno produzido na etapa 1 reage com o 1,5-hexadieno, através da reação de Diels-Alder, para formar ciclopenteno (0,4 ± 0,0) e ciclohexeno (0,2 ± 0,0), conforme os esquemas de reação (6) e (7):



➤ Etapa (5): o ciclohexeno sofre desidrogenação (-H₂), via transferência de hidrogênio, produzindo pequenas quantidades de benzeno (0,5 ± 0,1), como constatado por Wang *et al.* (2019).



- Etapa (6): segundo Rogers e Zheng (2016), o ácido graxo pode ser hidrogenado pelo H₂ proveniente da reação de transferência de hidrogênio, produzindo decanal ($0,7 \pm 0,1$), conforme o esquema de reação (9):



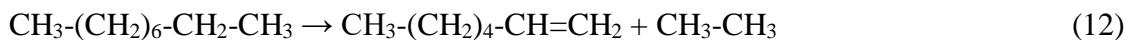
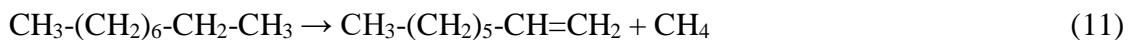
- Etapa (7): as cetonas identificadas na pirólise térmica do ácido decanóico foram: 2-butilciclohexanona ($0,2 \pm 0,0$) e 2-pentil-ciclopentanona ($0,2 \pm 0,0$). Segundo Vinhal, Lima e Barbosa (2014), cetonas cíclicas podem ser formadas a partir do radical RCO* (oriundo da pirólise do ácido graxo) e subsequente ciclização através da divisão homolítica da cadeia carbônica.

4.1.4.2 Mecanismo simplificado da pirólise térmica do ácido 2-decenóico

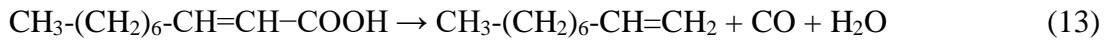
- Etapa (1): quebra do ácido 2-decenóico e formação dos radicais livres: (Radical A) RCH₂ e (Radical B) RCOOH.
- Etapa (2): a partir do radical (B) são produzidos os ácidos carboxílicos ($0,6 \pm 0,0$) que, em seguida, serão decompostos iniciando a 2° fase do craqueamento.
- Etapa (3): desoxigenação do ácido 2-decenóico através da reação de descarboxilação, formando CO₂ ($0,8 \pm 0,0$) e nonano (intermediário da reação), conforme o esquema de reação (10):



Em seguida, o nonano foi rapidamente craqueado gerando metano (não detectado) + 1-octeno ($0,4 \pm 0,1$) e etano (não detectado) + 1-hepteno ($0,2 \pm 0,0$), conforme os esquemas de reação (11) e (12):

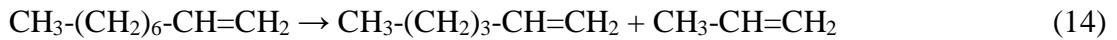


O ácido 2-decenóico também sofre descarbonilação, produzindo 1-noneno ($0,7 \pm 0,1$), conforme o esquema de reação (13):

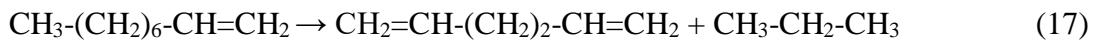
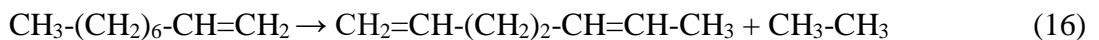
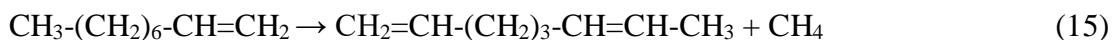


Nessa etapa, as reações de descarbonilação são responsáveis pela formação de 45% do total de hidrocarbonetos obtidos na pirólise térmica do ácido 2-decenóico. O 1-noneno sofre

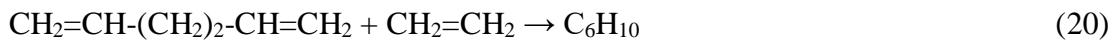
isomerização e quebra na posição β , gerando 1-hexeno ($0,7 \pm 0,1$) e propeno ($0,9 \pm 0,1$), conforme o esquema (14):



Simultaneamente, ocorreu o craqueamento do 1-noneno formando uma variedade de hidrocarbonetos poli-insaturados: 1,6-octadieno ($1,1 \pm 0,2$), 1,5-heptadieno ($0,2 \pm 0,0$), 1,5-hexadieno ($0,9 \pm 0,1$), 1,3-pentadieno ($0,7 \pm 0,1$), 1,3-butadieno ($1,2 \pm 0,2$), e alcanos (intermediários de reação), conforme os esquemas (15), (16), (17), (18) e (19), respectivamente:



➤ Etapa (4): o 1,5-hexadieno e o 1,3-pentadieno reagem com o etileno (etapa 1), através de reações de Diels-Alder, formando ciclohexeno ($0,3 \pm 0,0$) e ciclopenteno ($0,7 \pm 0,1$), conforme os esquemas de reação (20) e (21), respectivamente:



➤ Etapa (5): desidrogenação (-H₂) do ciclohexeno para formação de benzeno ($0,3 \pm 0,0$), conforme o esquema de reação (22):



➤ Etapa (6): hidrogenação do ácido 2-decenóico, através do H₂ proveniente da reação de transferência de hidrogênio, produzindo decanal ($0,1 \pm 0,0$), conforme o esquema de reação (23):



➤ Etapa (7): produção de 2-butilciclohexanona ($0,05 \pm 0,00$) e 2-pentil-ciclopentanona ($0,05 \pm 0,00$) na pirólise térmica do ácido 2-decenóico. Essas cetonas cíclicas provavelmente foram formadas a partir do radical RCO* e subsequente ciclização através da divisão homolítica da cadeia carbônica (VINHAL; LIMA; BARBOSA, 2014).

No processo de pirólise térmica dos ácidos graxos, constatou-se que a formação de compostos aromáticos foi bastante modesta, ocorrendo de forma pouco pronunciada para os dois ácidos. Além disso, o aumento da temperatura poderia facilitar a produção de hidrocarbonetos monoaromáticos, principalmente na pirólise não catalítica, conforme relatado por Maher e Bressler (2007).

É válido mencionar que as etapas dos mecanismos propostos acima não, necessariamente, ocorrem na ordem citada. Elas podem acontecer de forma paralela e/ou consecutiva, favorecendo ou dificultando determinadas rotas do processo.

Diante das informações obtidas nas reações de pirólise térmica dos compostos modelos, conclui-se que óleos vegetais ricos em ácidos graxos saturados terão uma maior propensão em formar olefinas através das reações de descarbonilação, enquanto que óleos formados por grandes quantidades de ácidos graxos insaturados, produzirão além de olefinas, poliolefinas em valores consideráveis.

4.2 AVALIAÇÃO DO PROCESSO TERMOCATALÍTICO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos através das técnicas de caracterização dos catalisadores e das reações de pirólise catalítica dos compostos modelos utilizando o sistema Py-GC/MS.

4.2.1 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores desse trabalho foram submetidos a diferentes técnicas de caracterização: difração de raios-X, análise termogravimétrica, adsorção/desorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva.

4.2.1.1 Concentração dos metais

Através de um analisador de energia dispersiva de raios-X (EDS) foi possível mapear a distribuição de metais nas zeólitas micro e mesoporosas. Os resultados de identificação para elementos possíveis evidenciaram a presença de silício (Si), alumínio (Al) e molibdênio (Mo).

As concentrações mássicas normalizadas dos espectros de EDS para os catalisadores em estudo encontram-se sumarizadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Composição química por EDS dos catalisadores calcinados.

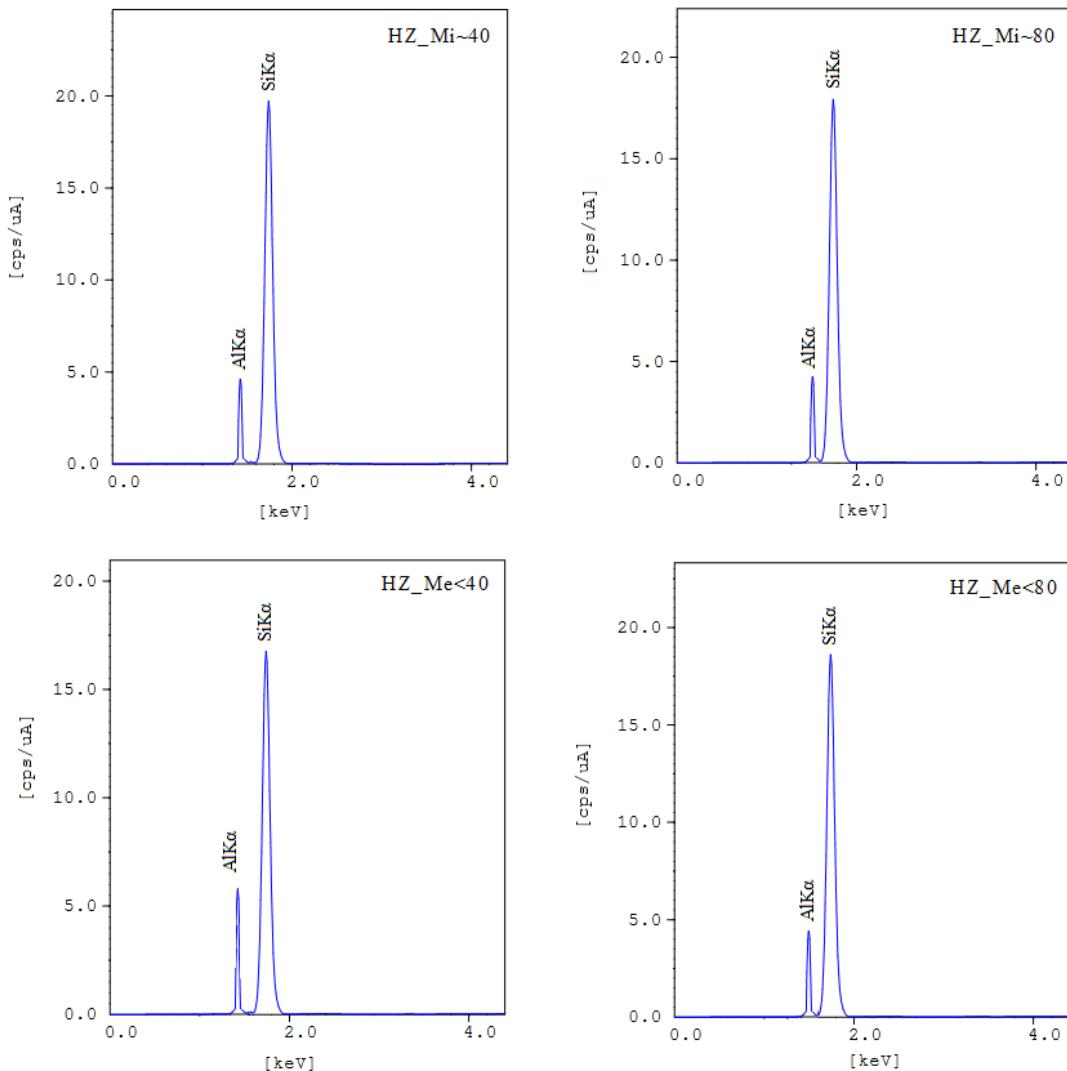
Catalisadores	Concentração Mássica (%)			
	Si	Al	Mo	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
HZ_Mi~40	97,55	2,45	-	39,82
HZ_Mi~80	98,76	1,24	-	79,65
HZ_Me<40	97,49	2,51	-	38,84
HZ_Me<80	98,74	1,26	-	78,37
Mo_HZ_Mi~40	89,68	2,30	8,02	38,99
Mo_HZ_Mi~80	90,22	1,15	8,63	78,45
Mo_HZ_Me<40	88,90	2,23	8,87	39,87
Mo_HZ_Me<80	89,91	1,14	9,05	78,78

Fonte: a autora (2020).

As concentrações de molibdênio obtidas nos catalisadores bifuncionais apresentaram valores próximos ao teórico calculado (10%). Essa diferença pode ser devido ao fato do EDS ser uma medida pontual, não refletindo com exatidão a composição química global dos materiais e, além disso, a dificuldade em definir com precisão as massas dos sólidos utilizados (sal precursor + zeólita) durante as análises, em virtude da elevada umidade no ambiente laboratorial.

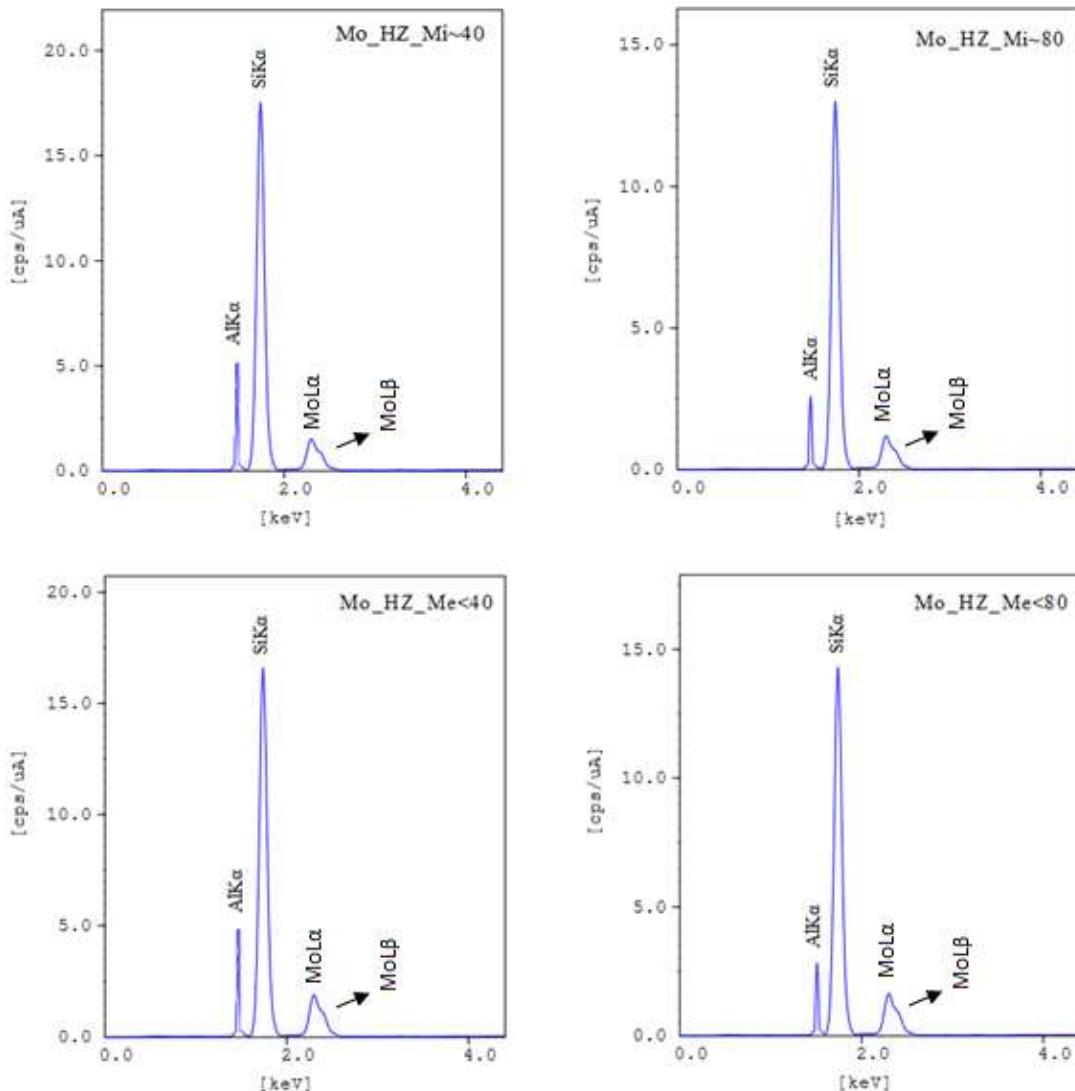
Os gráficos de intensidade versus energia, obtidos para as zeólitas puras e impregnadas com molibdênio, são apresentados nas Figuras 30 e 31, respectivamente. A absorção é uma função da energia dos raios-X. Logo, os picos de baixa energia serão mais fortemente absorvidos quando comparados com os picos de energia mais elevada. Os picos relativos aos átomos de alumínio (Al K α) e silício (Si K α) são detectados em 1,49 e 1,74 keV, respectivamente. O molibdênio, por outro lado, apresenta duas linhas primárias de absorção, Mo L α e Mo L β , que são detectadas em 2,31 e 2,45 keV, respectivamente (LIAO, 2018).

Figura 30 – Espectro de EDS da HZSM-5 micro e mesoporosa.



Fonte: a autora (2020).

Figura 31 – Espectro de EDS dos catalisadores bifuncionais.

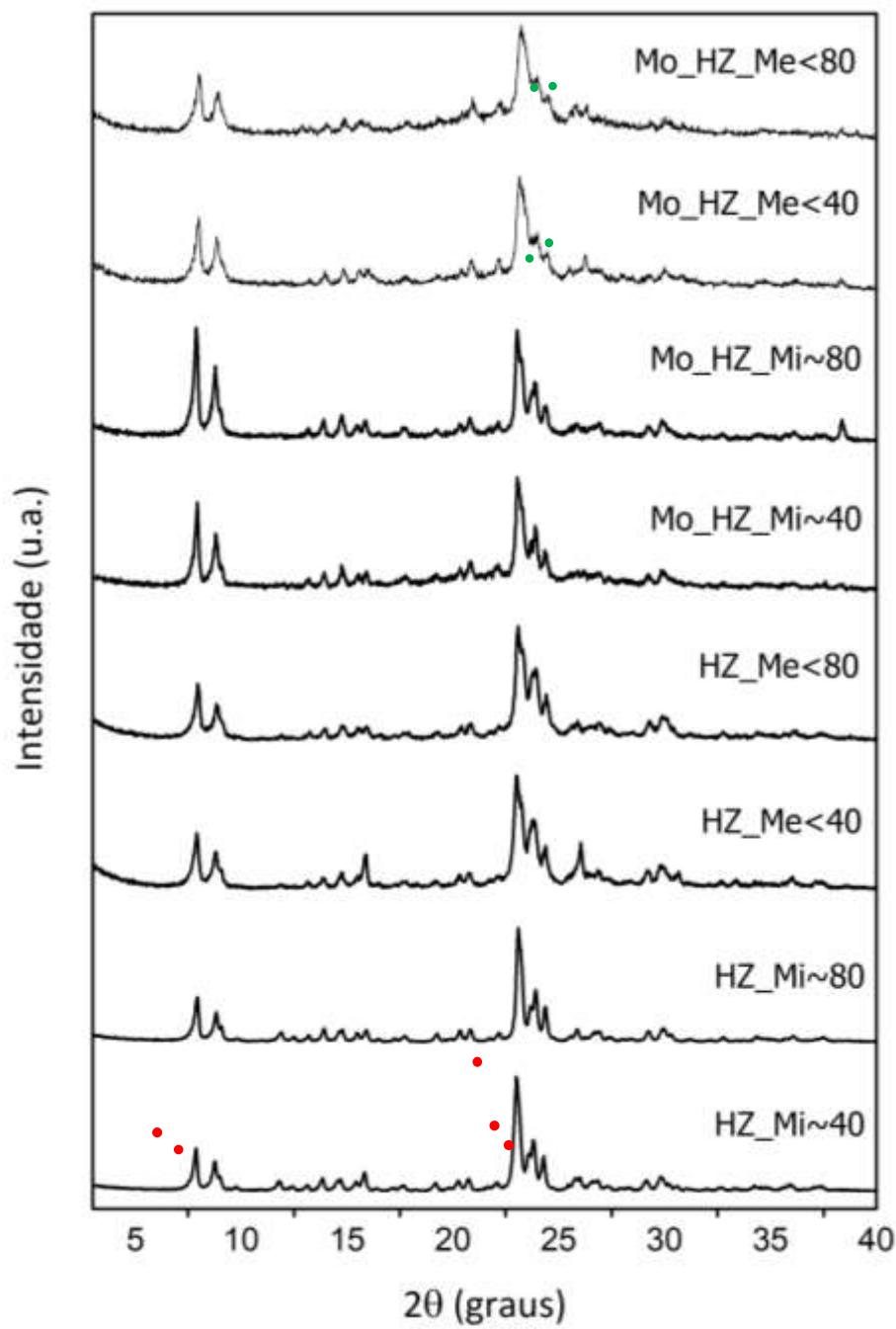


Fonte: a autora (2020).

4.2.1.2 Difração de raios-X

A zeólita HZSM-5 possui dados cristalográficos largamente estudados e bem descritos no banco de dados da IZA (*International Zeolite Association*). Os difratogramas de raios-X dos catalisadores após calcinação, obtidos em alto ângulo na faixa de 2θ entre 3° e 40° , estão ilustrados na Figuras 32. As zeólitas apresentaram estruturas cristalinas do tipo MFI, com a presença de cinco picos característicos: um duplete ($2\theta = 7,8$ e $8,8^\circ$) e um triplo ($2\theta = 23, 23,8$ e $24,5^\circ$), sinalizados em vermelho. Segundo Che *et al.* (2019), estes cinco picos são atribuídos às linhas de reflexão dos planos cristalográficos (101), (200), (501), (151) e (133), respectivamente.

Figura 32 – DRX dos catalisadores calcinados na faixa de 2θ entre 3° e 40° . Os picos indicados em vermelho são relativos aos ângulos $2\theta = 7,8; 8,8; 23; 23,8$ e $24,5^\circ$ da ZSM-5 e os picos em verde são relacionados aos ângulos $2\theta = 25,5$ e $26,2^\circ$ do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

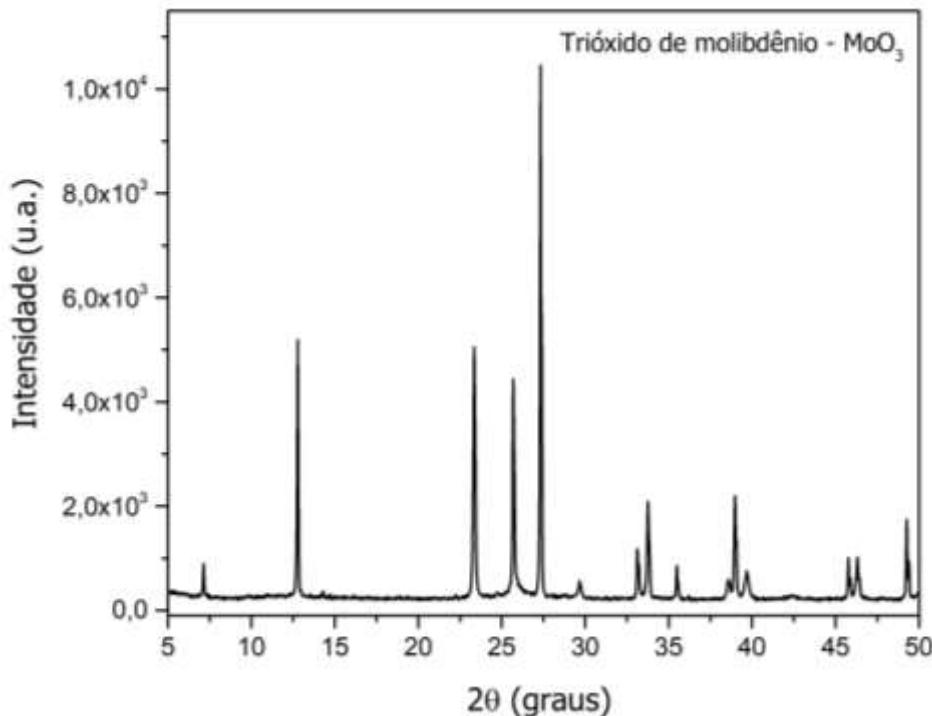


Fonte: a autora (2020).

É possível observar que mesmo após serem submetidas a alguns tratamentos térmicos (calcinação para remoção do direcionador orgânico, troca iônica seguida de calcinação, processo de dessilicatação com solução alcalina), as zeólicas mantêm sua estrutura cristalina característica, indicando que são materiais bastante resistentes.

A Figura 33 apresenta o difratograma de raios-X do trióxido de molibdênio (MoO_3), obtido no intervalo de 2θ entre 3° e 40° , cujos picos de difração específicos são iguais a: $12,8^\circ$; $23,3^\circ$; $25,6^\circ$; $27,2^\circ$; $33,6^\circ$; $38,9^\circ$ e $49,2^\circ$ (JCPDS-ICDD nº 84-1360).

Figura 33 – DRX do trióxido de molibdênio com picos de 2θ iguais a: $12,8^\circ$; $23,3^\circ$; $25,6^\circ$; $27,2^\circ$; $33,6^\circ$; $38,9^\circ$ e $49,2^\circ$.



Fonte: a autora (2020).

Segundo Rathnasamy e Alagan (2018), o trióxido de molibdênio pode apresentar-se sob a forma de polimorfos, divididos em três fases: (1) fase ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$), que é a mais estável termodinamicamente, (2) fase metaestável hexagonal (h-MoO_3) e (3) fase metaestável monoclinica ($\beta\text{-MoO}_3$). Com base nos dados da Figura 33, constata-se que os picos do MoO_3 são característicos da fase ortorrômbica e correspondem às linhas de reflexão dos planos cristalográficos (020), (110), (040), (021), (101), (060) e (002), respectivamente, conforme dados cristalográficos (ICSD nº 35076) do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Nos difratogramas dos catalisadores bifuncionais (Figura 32) foram observadas a presença dos picos característicos da HZSM-5, indicando que a ordem estrutural foi mantida após a incorporação do molibdênio. Entretanto, constata-se que na região de baixos ângulos, 2θ entre 5° e 10° , ocorre uma redução sistemática da cristalinidade do suporte mesoporoso após a incorporação do metal. Segundo Yang, Kumar e Apblett (2016), a intensidade dos picos de

baixos ângulos é sensível à presença de espécies metálicas dentro dos canais da zeólita, podendo haver quebra parcial da rede cristalina pelas partículas de molibdênio.

Além disso, observa-se a presença de picos mal definidos, sinalizados em verde, com valores de 2θ iguais a $25,5^\circ$ e $26,4^\circ$ nos difratogramas dos catalisadores bifuncionais mesoporosos (Figura 32). Segundo Bruce et al. (2017), esses picos podem ser atribuídos à formação de aluminato de molibdênio de baixa cristalinidade, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Desse modo, constata-se a presença de uma interação química entre o sal de molibdênio e a alumina (Al_2O_3) formando um novo composto, o aluminato de molibdênio [$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$].

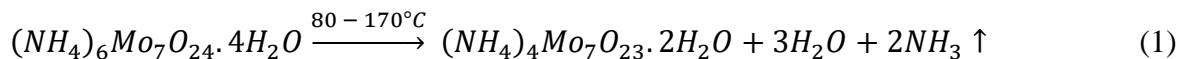
Em relação aos suportes microporosos, estes não ilustraram mudanças notáveis em sua estrutura cristalina após a incorporação do metal, indicando que o molibdênio pode ter permanecido de forma dispersa sobre a superfície externa da zeólita (LÓPEZ-MARTÍN; CABALLERO; COLÓN, 2020). A ausência dos picos principais do MoO_3 nos suportes zeóliticos é reportada na literatura e justificada em virtude do teor de molibdênio utilizado ser inferior a 12% (JULIAN et al. 2020).

4.2.1.3 Análise termogravimétrica do sal precursor

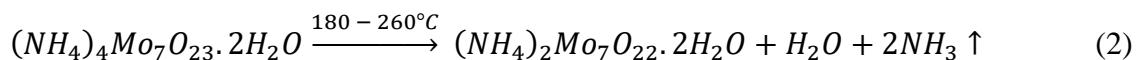
As curvas de TG, DTG e DTA da decomposição térmica do sal precursor de molibdênio, heptamolibdato de amônio tetrahidratado (HMA), utilizando taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de ar sintético, são ilustradas na Figura 34. De um modo geral, essa análise indica que as diversas etapas de decomposição do sal ocorrem em temperaturas abaixo de 350°C . A partir da curva TG, observa-se a presença de três eventos principais de perda de massa ao longo da decomposição do HMA. Os eventos são todos endotérmicos, como pode ser verificado na curva DTA.

Valmalette et al. (1997) descreveram os eventos da decomposição térmica do HMA.

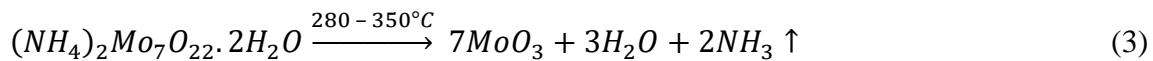
O 1º evento é atribuído à perda de moléculas de água adsorvidas fisicamente, além da liberação de amônia:



A eliminação de moléculas de água de cristalização e amônia são observadas no 2º evento:

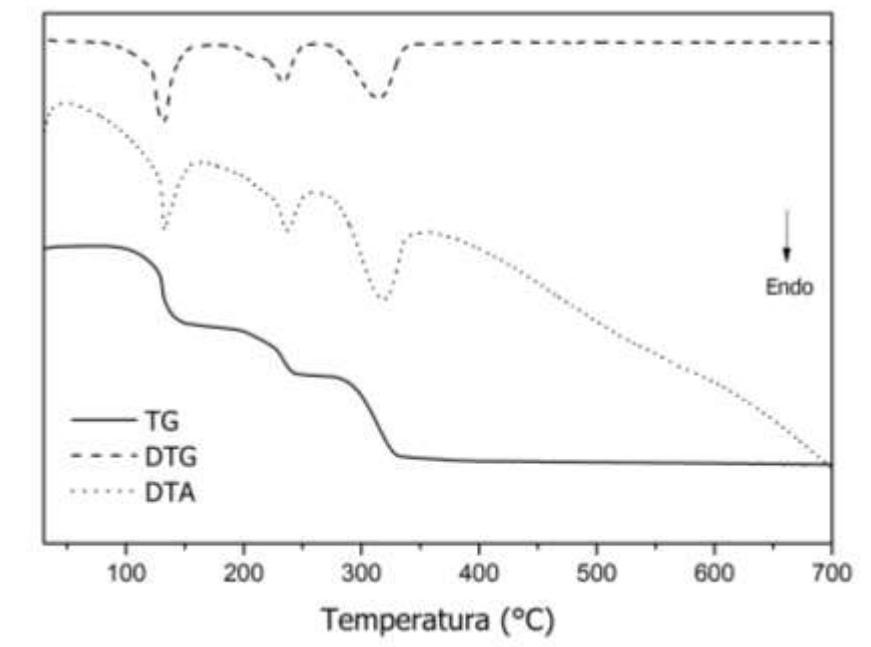


No 3º evento ocorre a perda final de moléculas de amônia e de água quimicamente adsorvida, havendo a formação do trióxido de molibdênio:



Valmalette *et al.* (1997) afirmam que acima de 700°C ocorre sublimação do MoO₃, além da quebra da estrutura interna da HZSM-5. Logo, os catalisadores sintetizados nesse trabalho foram submetidos a temperatura máxima de calcinação de 650°C.

Figura 34 – Curvas TG, DTG e DTA obtidas para a decomposição térmica do HMA.

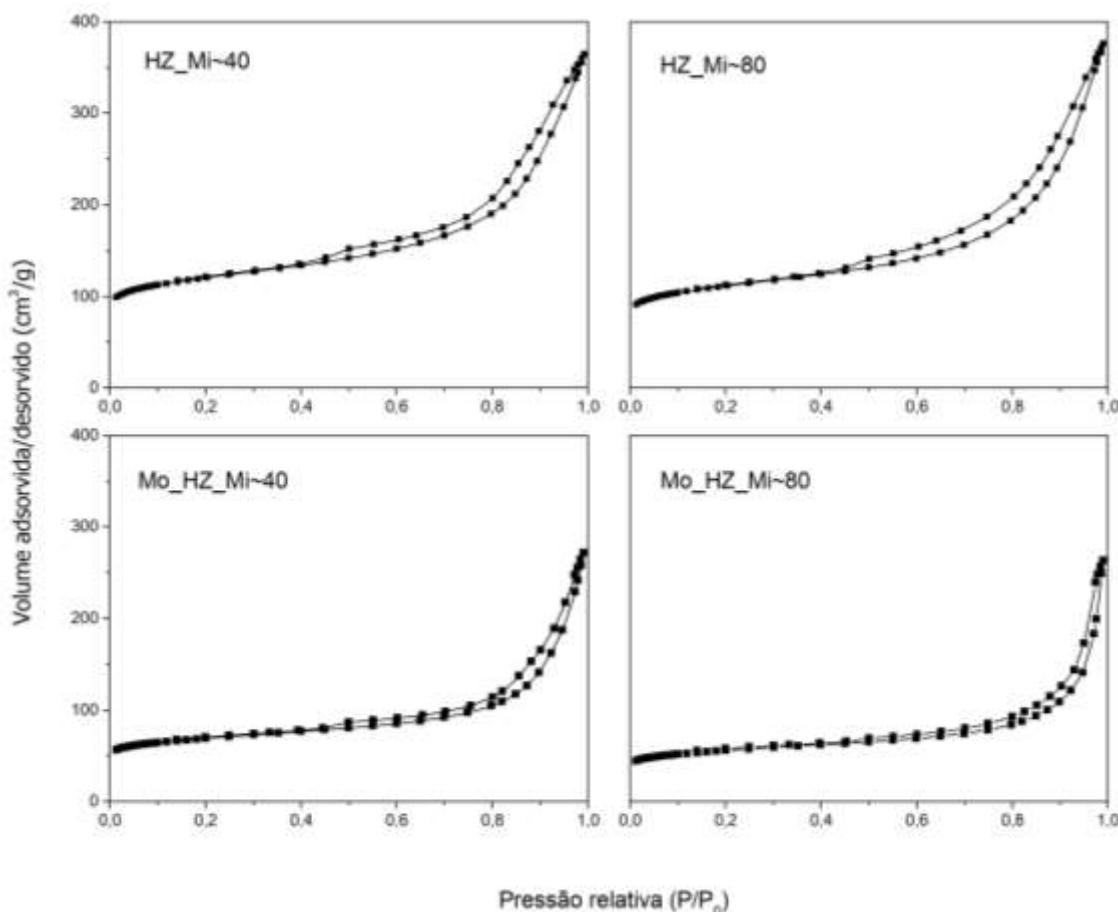


Fonte: a autora (2020).

4.2.1.4 Análise Textural

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a 77 K, utilizadas para obtenção das áreas superficiais dos catalisadores micro e mesoporosos, podem ser visualizadas nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

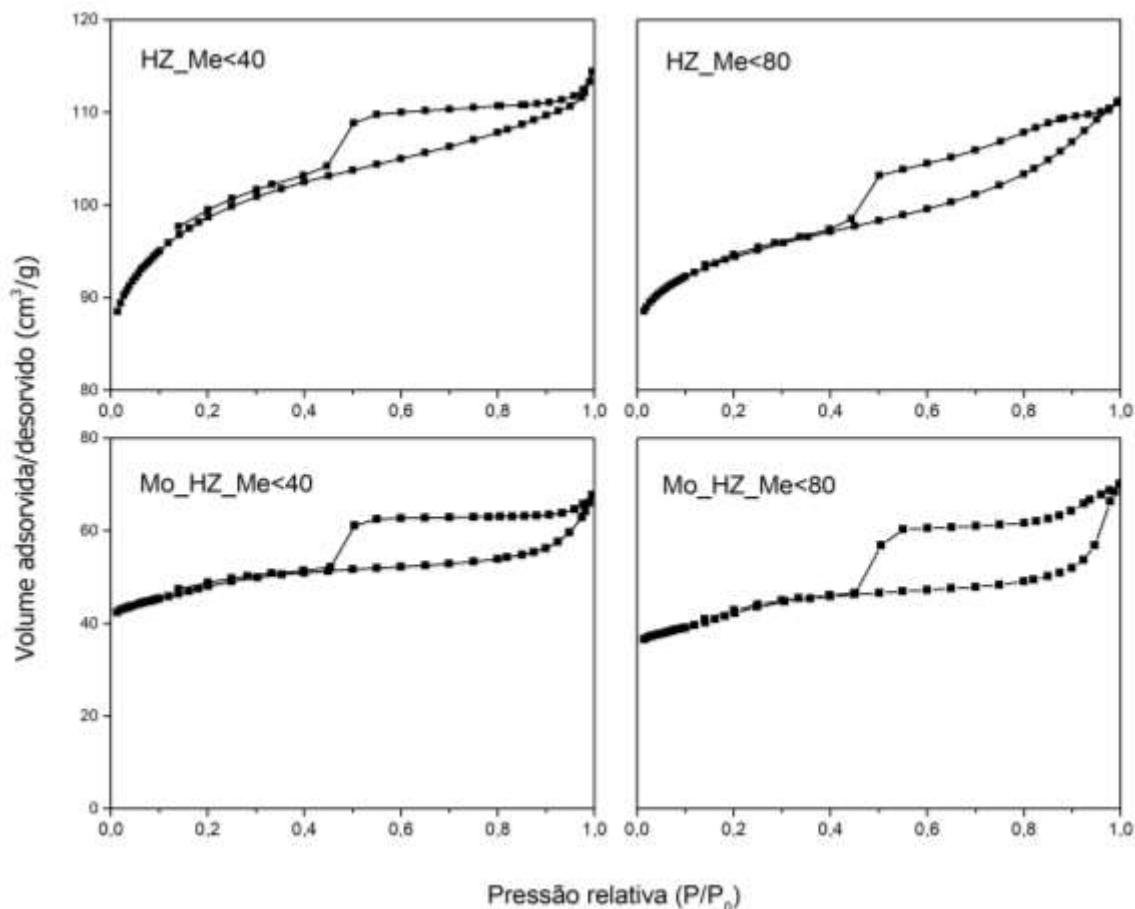
Figura 35 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas para os catalisadores microporosos.



Fonte: a autora (2020).

Segundo a classificação da IUPAC (1982), as isotermas contidas na Figura 35 são classificadas como do tipo I, características de materiais microporosos. É possível constatar a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas entre 0,45 e 0,95. Esse fato pode ser atribuído a diferentes pressões de saturação para a condensação (adsorção) e a evaporação (dessorção) de N₂, formando histerese (KOSTYNIUK; KEY; MDLELENI, 2019). Essas zeólitas são essencialmente microporosas, com a presença de espaços entre os seus cristais e aglomerados, formando pseudo-mesoporos (CARVALHO; URQUIETA-GONZALEZ, 2015; SOUSA *et al.* 2017).

Figura 36 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas para os catalisadores mesoporosos.



Fonte: a autora (2020).

As isotermas visíveis na Figura 36 são características de materiais mesoporosos do tipo IV (IUPAC, 1982). Algumas particularidades podem ser observadas nas curvas dessas zeólitas: (1) aumento do volume adsorvido, a baixa pressão, devido a adsorção na mono e multicamada das paredes internas dos poros; (2) em pressões intermediárias, ocorre um aumento significativo no volume adsorvido, devido a condensação nos mesoporos; (3) acréscimo do volume em pressões mais elevadas em decorrência da adsorção na multicamada fora dos poros.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros texturais dos catalisadores, calculados a partir das isotermas de adsorção e dessorção das Figuras 35 e 36, como: área total superficial (S_{total}), área de microporos (S_{micro}) e mesoporos (S_{meso}), volume de microporos (V_{micro}) e mesoporos (V_{meso}) e diâmetro de poros (D_{poro}).

Tabela 14 – Parâmetros texturais dos catalisadores calcinados.

Catalisadores	S _{total} (m ² /g) ^a	S _{micro} (m ² /g) ^b	V _{micro} (cm ³ /g) ^b	S _{meso} (m ² /g) ^b	V _{meso} (cm ³ /g) ^b	D _{poro} (nm) ^c
HZ_Mi~40	370	296	0,12	74	0,05	1,9
HZ_Mi~80	434	323	0,13	111	0,11	2,2
HZ_Me<40	444	271	0,11	172	0,41	4,7
HZ_Me<80	462	281	0,11	181	0,49	5,2
Mo_HZ_Mi~40	177	118	0,05	59	0,05	2,2
Mo_HZ_Mi~80	286	152	0,06	133	0,13	2,7
Mo_HZ_Me<40	253	150	0,06	104	0,29	5,6
Mo_HZ_Me<80	204	113	0,05	92	0,23	5,5

Fonte: a autora (2020).

Métodos de análise: a - BET; b - *t-plot - as-plot*; c – BJH.

Observa-se que o procedimento de dessilicatação das zeólitas foi eficaz na geração de mesoporosidade, proporcionando aumento nos valores de área (S_{total} e S_{meso}) e volume de mesoporos dos catalisadores HZ_Me<40 e HZ_Me<80. O processo de dessilicatação dos suportes provocou diminuições nos valores de área (S_{micro}) e volume (V_{micro}) de microporos, sugerindo que a formação de mesoporosidade tenha ocorrido a partir do colapso parcial dos microporos promovido pelo tratamento básico (REN *et al.* 2018).

Nota-se que a variação do valor do SAR nos suportes, de 40 para 80, influencia no aumento dos valores dos parâmetros texturais (Tabela 14). Nesse sentido, zeólitas com SAR 80, micro ou mesoporosas, apresentam maiores áreas superficiais disponíveis para as reações de pirólise dos compostos modelos.

Constata-se que a incorporação de molibdênio na estrutura das zeólitas influencia diretamente na diminuição dos valores de área total, área e volume de microporos. Ren *et al.* (2018) e Li *et al.* (2014a) afirmam que esse decréscimo pode ser associado ao bloqueio parcial dos canais das zeólitas.

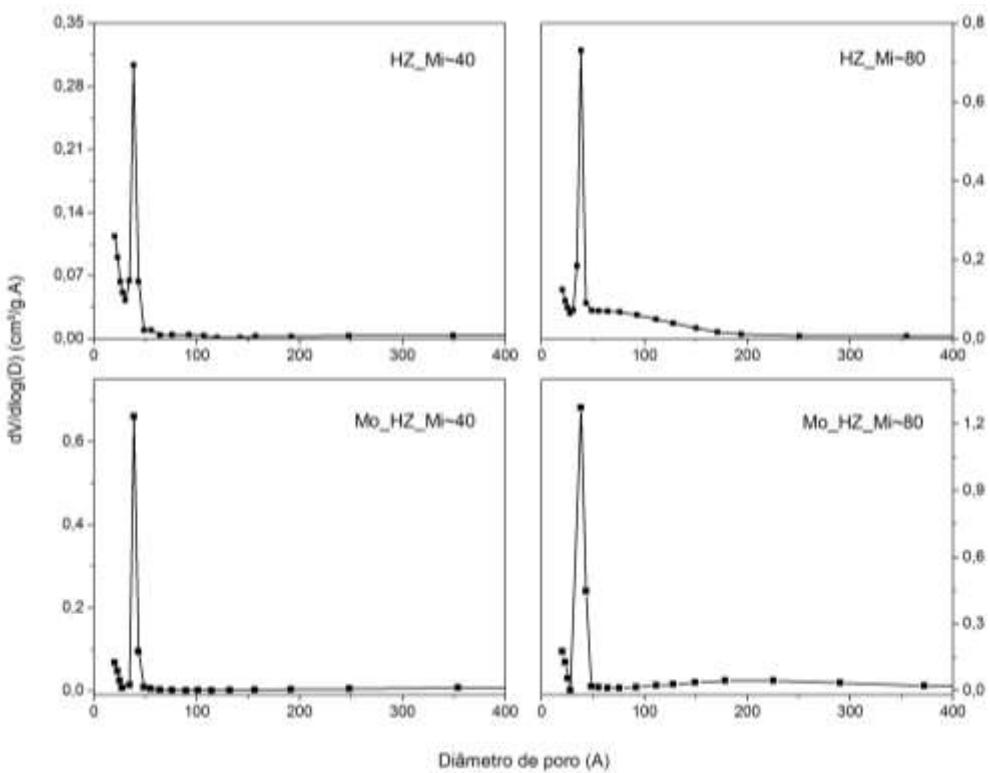
Botas *et al.* (2012) e Liu *et al.* (2004) obtiveram valores de área total de superfície de 377 e 342 m²/g, para a HZSM-5 microporosa de SAR 36 e 50, respectivamente. Esses valores são próximos aos obtidos nesse trabalho, que variou de 370 a 434 m²/g para as zeólitas microporosas e de 444 a 462 m²/g para as mesoporosas.

Em relação à área total superficial após a incorporação de molibdênio, Botas *et al.* (2012) e Liu *et al.* (2004) relataram valores de 283 e 281 m²/g para os catalisadores 7%Mo/HZSM-5 (SAR=36) e 5,6%Mo/HZSM-5 (SAR=50), respectivamente. No presente

trabalho, foram atingidos valores de 177, 286, 253 e 204 m²/g, para os catalisadores Mo_HZ_Mi~40, Mo_HZ_Mi~80, Mo_HZ_Me<40, Mo_HZ_Me<80, respectivamente.

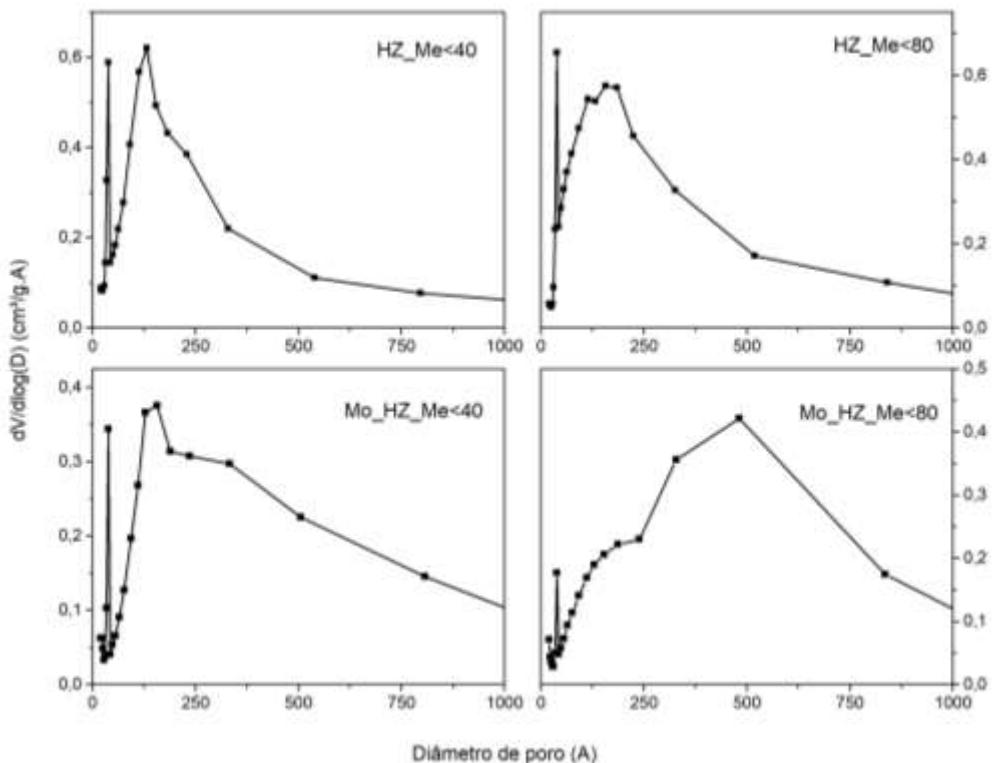
As Figuras 37 e 38 exibem a distribuição de diâmetros de poros dos catalisadores micro e mesoporosos, respectivamente. É possível observar que os catalisadores microporosos apresentam uma distribuição bimodal de seus diâmetros de poros e, conforme os dados da Tabela 14, os valores médios de diâmetros de poros variaram entre 1,9 e 2,7 nm. Em relação aos catalisadores mesoporosos, as curvas de distribuição bimodal de tamanho de poros exibem intervalos de variação bem mais amplos, com diâmetros médios variando entre 4,7 e 5,6 nm.

Figura 37 – Distribuição bimodal do diâmetro de poros para os catalisadores microporosos, com diferentes valores de SAR, puros e impregnados com molibdênio.



Fonte: a autora (2020).

Figura 38 – Distribuição bimodal do diâmetro de poros para os catalisadores mesoporosos, com diferentes valores de SAR, puros e impregnados com molibdênio.



Fonte: a autora (2020).

A inserção de molibdênio na estrutura das zeólitas micro e mesoporosas acarretou no aumento dos valores médios de diâmetros de poros (Tabela 14). Segundo Ren *et al.* (2018), a deposição de molibdênio nos poros e canais internos da HZSM-5 pode ocorrer de forma seletiva, causando um aumento no diâmetro aparente dos poros das zeólitas impregnadas com o metal.

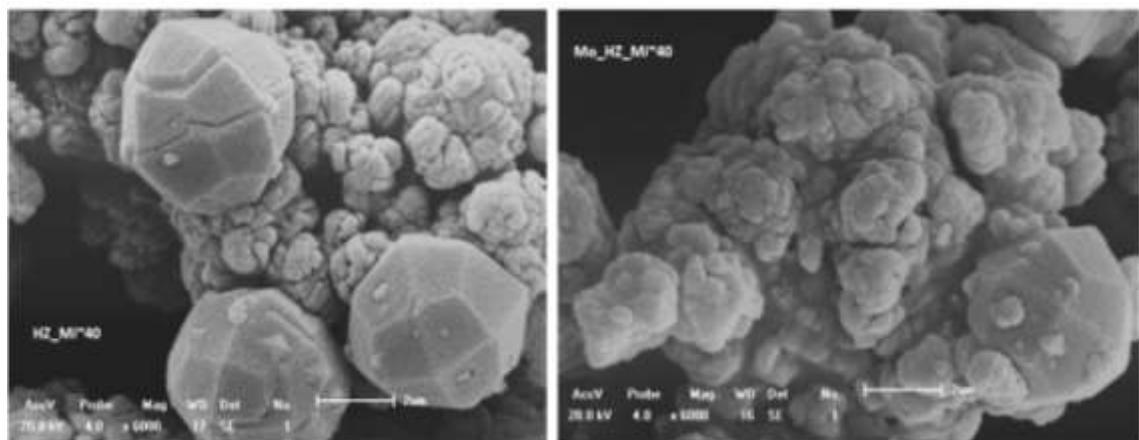
4.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das zeólitas puras e dos catalisadores bifuncionais, com diferentes valores de SAR e porosidade, são apresentadas nas Figuras 39, 40, 41 e 42. Conforme relatado por Razzaq *et al.* (2019), a zeólita HZSM-5 apresenta uma morfologia do tipo ortorrômbica e seus cristalitos estão dispostos em forma arredondada.

As micrografias das zeólitas puras e impregnadas com molibdênio ilustram a ausência de modificações notáveis no tamanho e na morfologia dos materiais estudados, indicando que

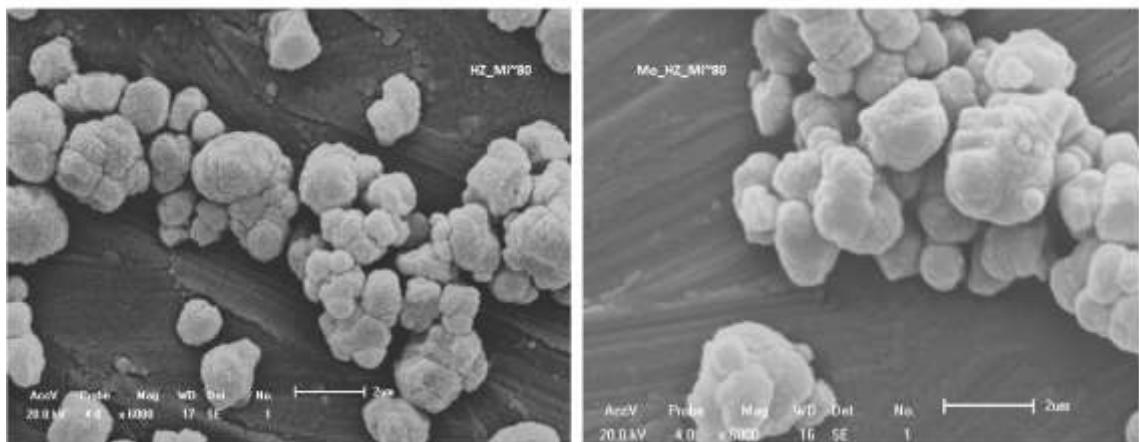
o *habitus* da HZSM-5 não foi significativamente alterado após impregnação do Mo nos catalisadores.

Figura 39 – Micrografia da HZSM-5 microporosa de SAR 40, na ausência (esquerda) e presença (direita) de molibdênio.



Fonte: a autora (2020).

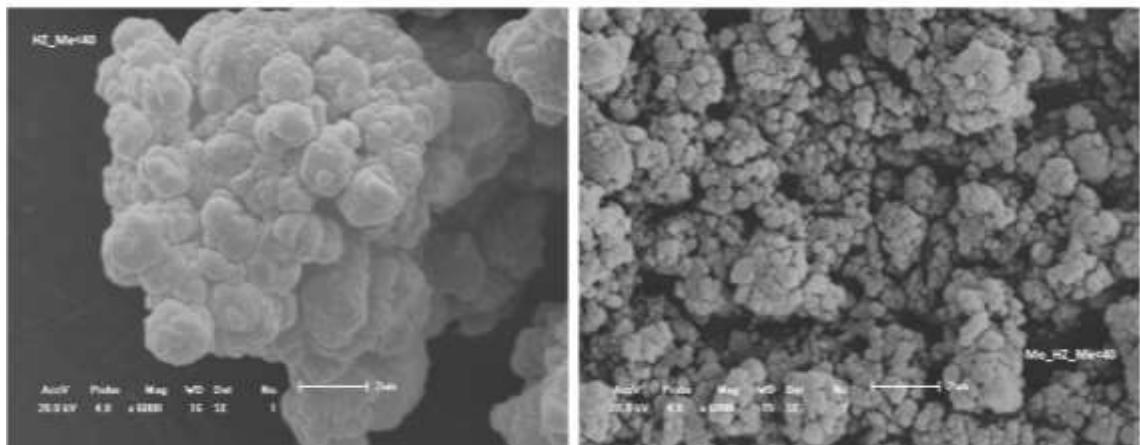
Figura 40 – Micrografia da HZSM-5 microporosa de SAR 80, na ausência (esquerda) e presença (direita) de molibdênio.



Fonte: a autora (2020).

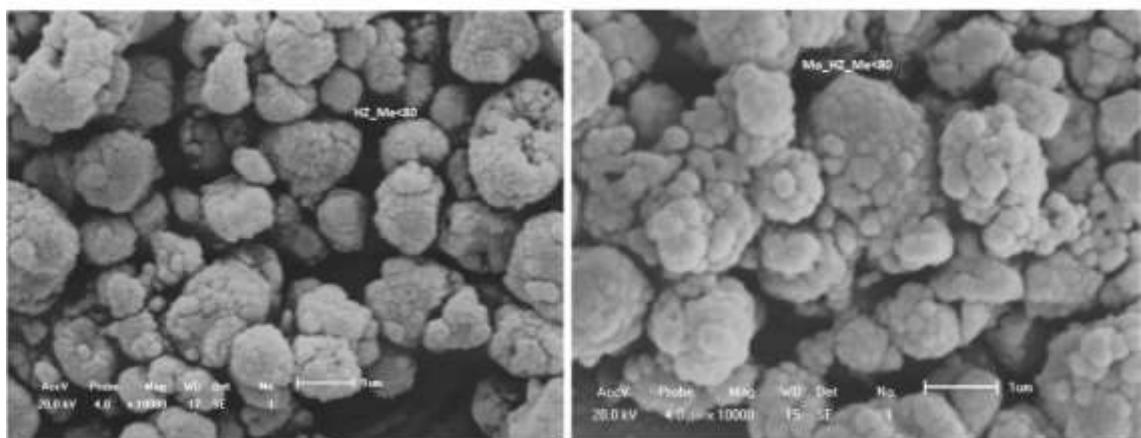
Alterações foram observadas nas superfícies das zeólitas após o processo de dessilicatação para produção de mesoporosidade (Figuras 41 e 42). A HZSM-5 mesoporosa exibe uma morfologia pouco uniforme com a presença de partículas dispostas de modo aglomerado e pequenas quantidades de materiais de baixa cristalinidade (SUN *et al.* 2016). Esse fato sugere uma dessilicatação não homogênea, mas parcialmente localizada, que pode estar associada a desaglomeração dos cristais da zeólita, devido a remoção de parte dos átomos de silício de seu esqueleto (REN *et al.* 2018).

Figura 41 – Micrografia da HZSM-5 mesoporosa de SAR 40, na ausência (esquerda) e presença (direita) de molibdênio.



Fonte: a autora (2020).

Figura 42 – Micrografia da HZSM-5 mesoporosa de SAR 80, na ausência (esquerda) e presença (direita) de molibdênio.

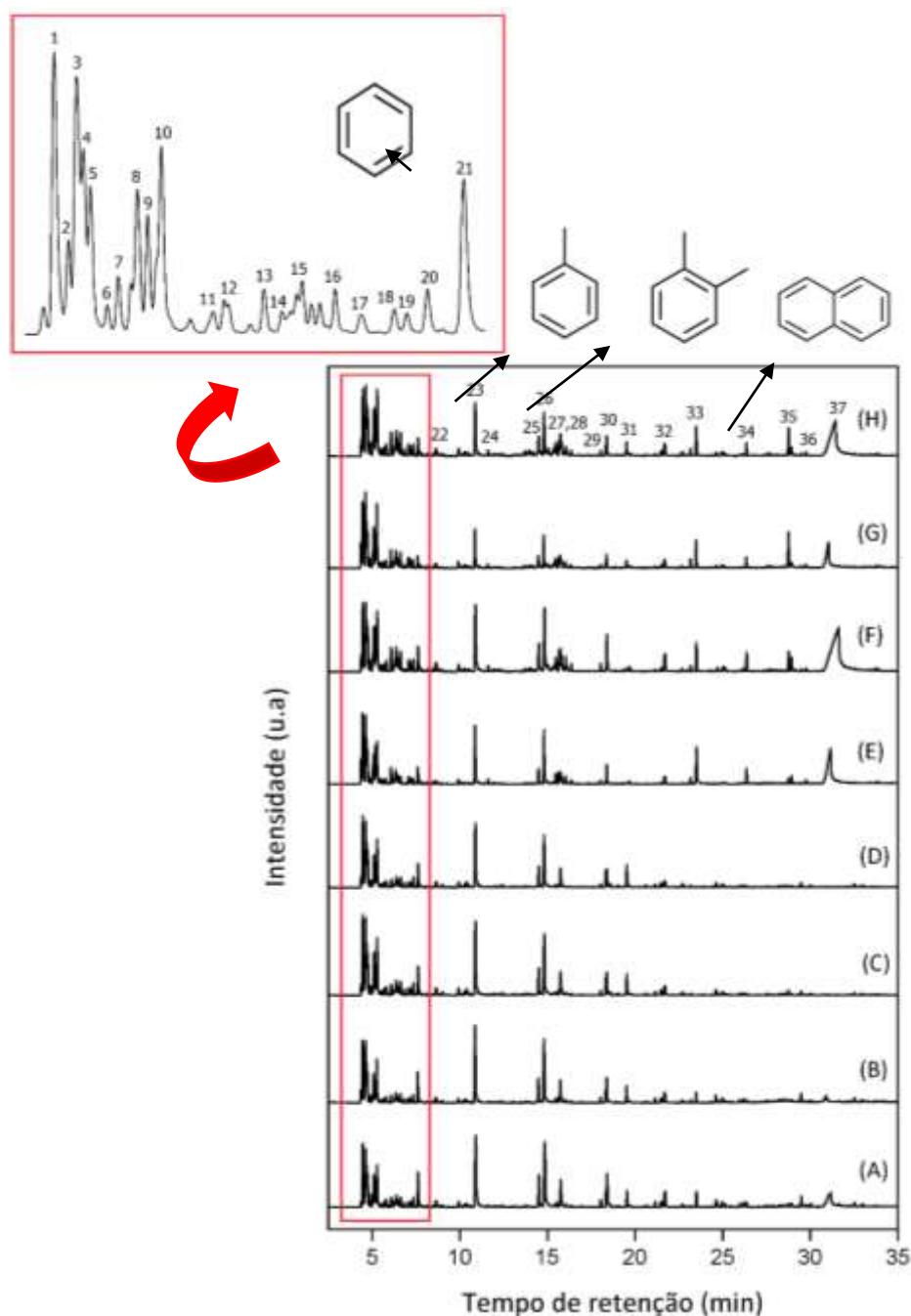


Fonte: a autora (2020).

4.2.2 Pirólise catalítica dos compostos modelos

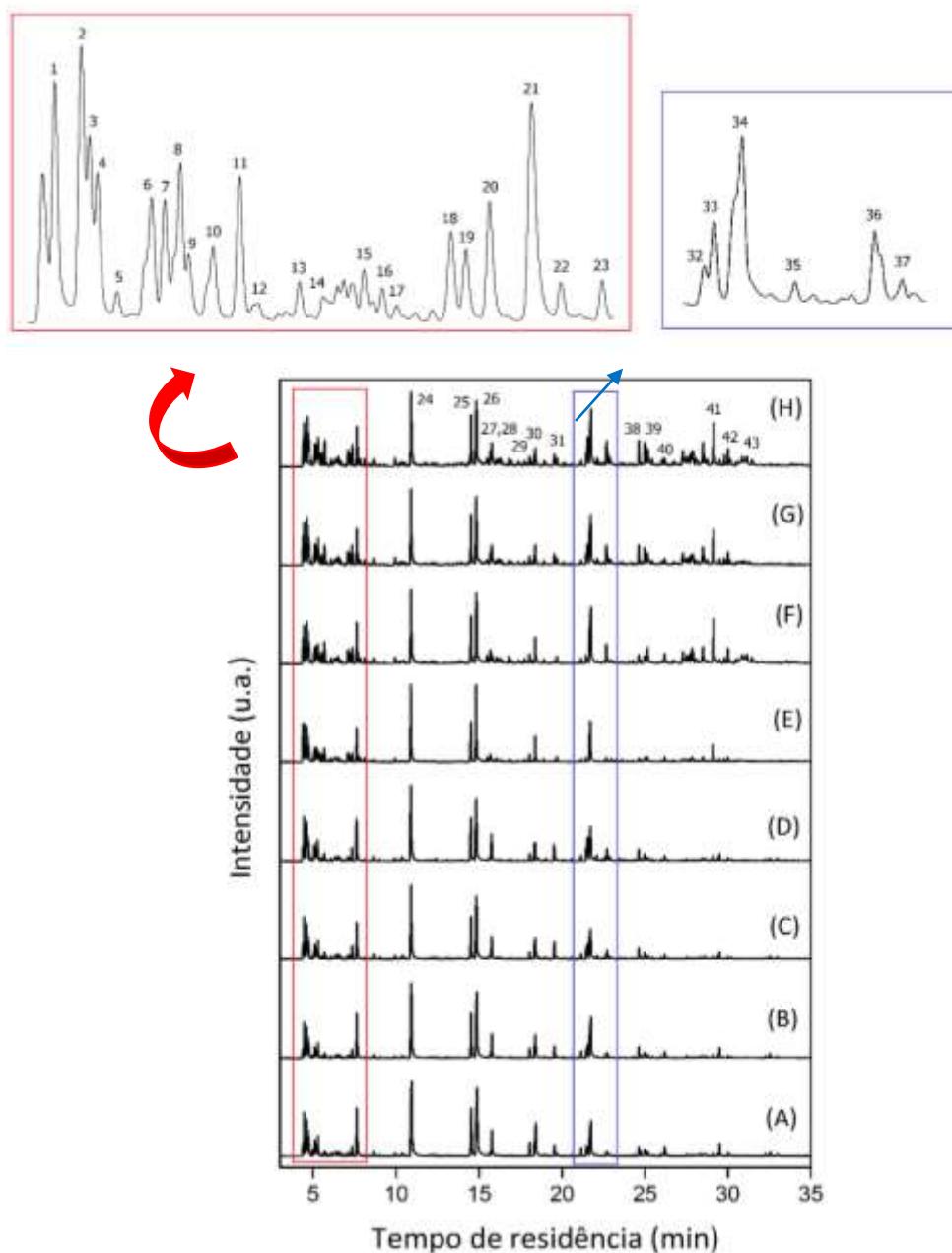
Os pirogramas obtidos a partir da pirólise catalítica dos ácidos decanóico e 2-decenóico, frente as zeólicas micro e mesoporosas, puras e impregnadas com molibdênio, através do sistema Py-GC/MS a 650°C, encontram-se expostos nas Figuras 43 e 44, respectivamente.

Figura 43 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise catalítica do ácido decanóico: (A) C10_HZ_Mi~40, (B) C10_HZ_Mi~80, (C) C10_HZ_Me<40, (D) C10_HZ_Me<80, (E) C10_Mo_HZ_Mi~40, (F) C10_Mo_HZ_Mi~80, (G) C10_Mo_HZ_Me<40 e (H) C10_Mo_HZ_Me<80. Dentre os produtos, estão: 1) propeno; 2) 2-metil-propeno; 3) ciclobutano; 4) 2-buteno; 5) 1-buteno; 6) 3-metil-buteno; 7) 2-metil-butano; 8) 1-penteno; 9) 2-penteno; 10) 1,2-dimetil-ciclopropano; 11) ciclopenteno; 12) 3-metil-pentano; 13) 2-metil-1-penteno; 14) hexano; 15) 2,3-dimetil-1-buteno; 16) 2-metil-2-penteno; 17) 3-metil-2-penteno; 18) 1-metil-1,3-ciclopentadieno; 19) 1,3,5-hexatrieno; 20) 1-metil-ciclopenteno; 21) benzeno; 22) 1-hepteno; 23) tolueno; 24) 1-octeno; 25) etilbenzeno; 26) o-xileno; 27) 1-noneno; 28) p-xileno; 29) propilbenzeno; 30) o-etyl-tolueno; 31) 1,3,5-trimetil-benzeno; 32) 1,4-dietyl-benzeno; 33) ciclooctanona; 34) naftaleno; 35) 5-deceno; 36) 1-metil-naftaleno e 37) ácido decanóico (C10).



Fonte: a autora (2020).

Figura 44 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise catalítica do ácido 2-decenóico: (A) C10=_HZ_Mi~40, (B) C10=_HZ_Mi~80, (C) C10=_HZ_Me<40, (D) C10=_HZ_Me<80, (E) C10=_Mo_HZ_Mi~40, (F) C10=_Mo_HZ_Mi~80, (G) C10=_Mo_HZ_Me<40 e (H) C10=_Mo_HZ_Me<80. Dentre os produtos, estão: 1) propeno; 2) ciclobutano; 3) 2-buteno; 4) 1-buteno; 5) 3-metil-buteno; 6) 1-penteno; 7) 2-metil-buteno; 8) 1,2-dimetil-ciclopropano; 9) 1,4-pentadieno; 10) 1,3-ciclopentadieno; 11) ciclopenteno; 12) 2,3-dimetil-1-buteno; 13) 2-metilpenteno; 14) 2-butanona; 15) 1-metil-ciclopenteno; 16) 3-metil-2-penteno; 17) 4-metil-2-penteno; 18) 1-metil-1,3-ciclopentadieno; 19) 1,3,5-hexatrieno; 20) 1-metil-ciclopenteno; 21) benzeno; 22) 4-metileno-ciclopenteno; 23) ciclohexeno; 24) tolueno; 25) etilbenzeno; 26) o-xileno; 27) 1-noneno; 28) p-xileno; 29) propilbenzeno; 30) o-etil-tolueno; 31) 1,3,5-trimetil-benzeno; 32) indeno; 33) 1-metil-3-propil-benzeno; 34) 2-metil-propilbenzeno; 35) 1-metil-4-propil-benzeno; 36) 1-etenil-3-etil-benzeno; 37) 1-etenil-4-etil-benzeno; 38) 2-metil-1-Indeno; 39) 1-metil-1-Indeno; 40) naftaleno; 41) 2-pentil-2-ciclopenten-1-nona; 42) 1-metil-naftaleno e 43) ácido 2-decenóico (C10=).



Fonte: a autora (2020).

A temperatura de pirólise, 650°C, foi escolhida levando-se em consideração os resultados de Fréty *et al.* (2014a), Bruce *et al.* (2017), Mayer *et al.* (2018) e Santos *et al.* (2020), que obtiveram bons rendimentos de produtos desoxigenados durante a pirólise de diferentes biomassas, fazendo uso do mesmo micropiroliador utilizado nesse trabalho.

Os pirogramas ilustram séries de picos cromatográficos homólogos (α -olefinas, n-alcanos e isômeros de olefinas lineares), sugerindo a formação de tipos semelhantes de moléculas que diferem no comprimento da cadeia de carbono. Além disso, observa-se também a formação de algumas moléculas alquiladas e cíclicas, com comprimento de cadeia variando principalmente entre C4 e C10.

Os produtos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos foram semi-quantificados e divididos em grupos químicos: hidrocarbonetos (HC), compostos oxigenados (OXI) e não identificados (NI), conforme dados da Tabela 15.

Tabela 15 – Relação área/massa de AG dos grupos de produtos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos, frente as zeólitas micro e mesoporosas, puras e impregnadas com molibdênio.

AG	Misturas	HC	OXI	NI	*Conversão (%)
Ácido decânico	C10_HZ_Mi~40	88,0 ± 1,8	4,6 ± 0,2	0,0 ± 0,0	92,6
	C10_HZ_Mi~80	95,0 ± 2,1	3,1 ± 0,1	0,3 ± 0,0	98,4
	C10_HZ_Me<40	97,5 ± 2,0	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	100,0
	C10_HZ_Me<80	96,3 ± 1,5	2,7 ± 0,2	0,9 ± 0,1	100,0
	C10_Mo_HZ_Mi~40	64,5 ± 1,0	16,1 ± 0,1	0,6 ± 0,0	81,2
	C10_Mo_HZ_Mi~80	63,7 ± 1,2	5,0 ± 0,2	0,3 ± 0,1	69,0
	C10_Mo_HZ_Me<40	77,4 ± 1,7	9,6 ± 0,2	2,2 ± 0,0	89,2
	C10_Mo_HZ_Me<80	70,0 ± 1,1	5,9 ± 0,6	1,6 ± 0,4	77,6
Ácido 2-decenóico	C10=_HZ_Mi~40	97,8 ± 2,0	1,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1	100,0
	C10=_HZ_Mi~80	96,5 ± 1,8	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,1	100,0
	C10=_HZ_Me<40	97,0 ± 1,7	2,7 ± 0,2	0,4 ± 0,0	100,0
	C10=_HZ_Me<80	97,4 ± 1,6	2,3 ± 0,2	0,3 ± 0,0	100,0
	C10=_Mo_HZ_Mi~40	85,9 ± 2,6	12,1 ± 0,1	2,0 ± 0,1	100,0
	C10=_Mo_HZ_Mi~80	86,7 ± 2,5	11,1 ± 0,1	0,4 ± 0,0	98,3
	C10=_Mo_HZ_Me<40	90,2 ± 1,7	8,9 ± 0,1	0,7 ± 0,0	99,7
	C10=_Mo_HZ_Me<80	88,2 ± 1,4	11,1 ± 0,1	0,61 ± 0,0	99,9

Fonte: a autora (2020).

*Estimativa com base nos ácidos graxos presentes nos cromatogramas.

O ácido 2-decenóico foi totalmente convertido na presença das zeólitas micro e mesoporosas, com diferentes valores de SAR, e apresentou valores de conversão bem próximos

à 100% frente aos catalisadores bifuncionais. Por outro lado, o ácido decanóico exibiu uma faixa mais ampla de conversão (77,6 - 100%), que talvez possa ser associada as condições utilizadas durante a preparação das misturas (catalisador + ácido graxo), de modo que interferências difusionais podem ter impedido o completo acesso do composto modelo aos canais internos das zeólitas. Assim, uma quantidade considerável do ácido saturado permaneceu na região externa dos catalisadores, sendo submetido ao processo de pirólise térmica, e não catalítica.

Uma outra hipótese é a possibilidade dos catalisadores utilizados terem alterado a ordem de reatividade dos compostos modelos ao longo do processo catalítico. Nas reações de pirólise térmica foi observado que o ácido 2-decanóico apresentava-se menos reativo quando comparado com o ácido decanóico (Tabela 10). Por outro lado, observa-se uma ordem inversa na reatividade dos ácidos graxos na pirólise catalítica (Tabela 15).

Outro fator que reforça esta última hipótese é o cálculo da razão entre compostos oxigenados e hidrocarbonetos (OXI/HC). No processo térmico, essa razão variou entre 0,1 e 0,2, enquanto que o processo catalítico apresentou OXI/HC variando entre 0,03 e 0,2. Esses dados confirmam o poder de desoxigenação das zeólitas ácidas puras e ilustram que os catalisadores bifuncionais apresentam valores um pouco mais elevados para a razão (OXI/HC= 0,2), indicando que o molibdênio limita, em parte, a força de desoxigenação dos suportes. Segundo Fréty *et al.* (2014a), esses dados reafirmam o importante papel dos catalisadores nas reações de pirólise de espécies adsorvidas, sugerindo a utilização da pirólise como um teste catalítico útil para diferenciar as principais propriedades dos catalisadores.

Os dados da Tabela 15 ilustram o elevado percentual de hidrocarbonetos produzidos na pirólise catalítica dos compostos modelos, quando comparado com os baixos valores obtidos no processo térmico (Tabela 10). Segundo Vichaphund *et al.* (2014), a presença da HZSM-5 contribui para a diminuição de cetonas e ácidos carboxílicos, o que pode ser constatado pelo baixo teor de oxigenados produzidos na corrente de produtos do processo catalítico.

Em relação aos hidrocarbonetos, estes foram semi-quantificados e divididos em subgrupos: saturados (lineares e cílicos), monoinsaturados (lineares e cílicos), poli-insaturados (lineares e cílicos), monoaromáticos e poliaromáticos, conforme Tabela 16. Na distribuição dos produtos da pirólise catalítica dos compostos modelos, frente as zeólitas micro e mesoporosas, com diferentes valores de SAR, a formação de hidrocarbonetos monoaromáticos foi predominante, seguida de monoinsaturados e saturados. Entre os principais monoaromáticos, estão benzeno, tolueno e xileno (BTX's), que podem ser utilizados como produtos químicos brutos de alto valor agregado.

A HZSM-5 é bastante conhecida por promover reações de craqueamento produzindo hidrocarbonetos monoinsaturados (olefinas) (RAZZAQ *et al.* 2019). As vias de reação envolvidas na formação da α -olefina provavelmente se baseiam em uma reação de descarbonilação, $R-CH_2-CH_2-COOH \rightarrow R-CH_2-CH_2-OH + CO$, seguida de desidratação, $R-CH_2-CH_2-OH \rightarrow R-CH=CH_2 + H_2O$ (SANTOS *et al.* 2020).

Tabela 16 – Relação área/massa de AG dos tipos de hidrocarbonetos identificados na pirólise catalítica dos compostos modelos, frentes as zeóliticas micro e mesoporosas, puras e impregnadas com molibdênio.

AG	Misturas	Sat.	MonoI.	PoliI.	MonoA.	PoliA.
Ácido decanóico	C10_HZ_Mi~40	$10,8 \pm 0,2$	$21,5 \pm 0,9$	$3,4 \pm 0,2$	$50,4 \pm 1,3$	$1,8 \pm 0,1$
	C10_HZ_Mi~80	$16,3 \pm 0,5$	$24,7 \pm 1,1$	$3,1 \pm 0,4$	$49,2 \pm 1,0$	$1,7 \pm 0,0$
	C10_HZ_Me<40	$15,8 \pm 0,8$	$33,5 \pm 1,0$	$2,6 \pm 0,2$	$45,4 \pm 1,1$	$0,2 \pm 0,0$
	C10_HZ_Me<80	$17,3 \pm 0,5$	$28,7 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,3$	$45,7 \pm 1,0$	$1,1 \pm 0,1$
	C10_Mo_HZ_Mi~40	$10,5 \pm 0,3$	$29,6 \pm 0,6$	$2,5 \pm 0,1$	$21,8 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,0$
	C10_Mo_HZ_Mi~80	$11,5 \pm 0,5$	$27,1 \pm 1,0$	$2,4 \pm 0,3$	$22,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,0$
	C10_Mo_HZ_Me<40	$18,7 \pm 0,3$	$33,8 \pm 1,2$	$5,0 \pm 0,1$	$19,7 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,0$
	C10_Mo_HZ_Me<80	$13,9 \pm 0,7$	$31,9 \pm 1,3$	$2,9 \pm 0,4$	$21,0 \pm 1,1$	$0,3 \pm 0,0$
Ácido 2-decenóico	C10=_HZ_Mi~40	$7,4 \pm 0,4$	$13,2 \pm 1,1$	$1,6 \pm 0,1$	$71,7 \pm 1,6$	$4,0 \pm 0,1$
	C10=_HZ_Mi~80	$6,2 \pm 0,2$	$12,3 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,0$	$74,4 \pm 2,2$	$2,5 \pm 0,3$
	C10=_HZ_Me<40	$6,2 \pm 0,3$	$17,5 \pm 1,3$	$2,2 \pm 0,1$	$69,6 \pm 1,5$	$1,5 \pm 0,1$
	C10=_HZ_Me<80	$7,2 \pm 0,2$	$17,5 \pm 1,1$	$2,4 \pm 0,1$	$68,8 \pm 1,6$	$1,5 \pm 0,0$
	C10=_Mo_HZ_Mi~40	$5,9 \pm 0,6$	$15,4 \pm 1,3$	$6,8 \pm 0,3$	$57,1 \pm 3,0$	$0,7 \pm 0,0$
	C10=_Mo_HZ_Mi~80	$5,6 \pm 0,3$	$20,0 \pm 1,4$	$7,6 \pm 1,0$	$52,8 \pm 2,4$	$0,7 \pm 0,1$
	C10=_Mo_HZ_Me<40	$5,3 \pm 0,3$	$20,7 \pm 2,6$	$7,3 \pm 0,4$	$56,0 \pm 2,6$	$0,9 \pm 0,1$
	C10=_Mo_HZ_Me<80	$4,6 \pm 0,4$	$21,5 \pm 1,6$	$7,9 \pm 0,8$	$53,3 \pm 2,1$	$0,9 \pm 0,0$

Fonte: a autora (2020).

Saturados (Sat.), Mono e Poli-insaturados (MonoI. e PoliI.), Mono e Poliaromáticos (MonoA. e PoliA.).

Os dados contidos nas Figuras 43 e 44 indicam que os sítios ácidos da HZSM-5 favoreceram a formação de α -olefina, além de olefinas cíclicas e alquil-olefinas. A pirólise do ácido 2-decenóico forneceu maiores quantidades de α -olefinas lineares com 3 e 4 átomos de carbono em suas cadeias. Esse resultado é uma evidência de quebras preferenciais na posição β à ligação C=C.

A incorporação de molibdênio aos suportes micro e mesoporosos, com diferentes SAR, ocasionou um aumento na formação de olefinas, especialmente na pirólise do ácido decanóico. Entre os hidrocarbonetos monoinsaturados produzidos na pirólise catalítica dos compostos

modelos, estão: propeno, 2-buteno, 2-metil-2-buteno, 1-penteno, ciclopenteno, 2-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno e 1-noneno, que são valiosas matérias-primas petroquímicas.

A presença do molibdênio nos catalisadores bifuncionais também influenciou na diminuição dos percentuais de hidrocarbonetos poliaromáticos, como pode ser visto na Tabela 16. O papel do metal de transição é vital nas reações de pirólise catalítica, visto que os compostos poliaromáticos são precursores de coque, que tendem a se depositar sobre os catalisadores, reduzindo sua vida útil.

A pirólise catalítica do ácido decanóico proporcionou uma maior formação de alcanos, quando comparada com a pirólise do ácido 2-decenóico. Esse fato pode ser associado a reações mais intensas de descarboxilação, $R-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}^- \rightarrow R-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{CO}_2$, além de uma maior capacidade do ácido decanóico em iniciar reações de transferência de hidrogênio, como foi constatado por SANTOS *et al.* (2020) na pirólise dos ácidos palmítico e oléico.

Os compostos oxigenados também foram semi-quantificados e divididos em famílias orgânicas: CO_2 , aldeídos, álcoois, cetonas, fenóis e éteres, conforme dados da Tabela 17. O conteúdo de compostos oxigenados diminuiu significativamente ao compararmos os processos térmico e catalítico (Tabelas 12 e 17), evidenciando o importante papel da HZSM-5 nas reações de desoxigenação dos compostos modelos.

Entre os produtos da pirólise catalítica dos compostos modelos, foi observada uma maior quantidade de oxigenados ao longo do craqueamento do ácido decanóico. Isso reafirma a hipótese levantada anteriormente, de que uma parcela do ácido saturado foi submetida ao processo de pirólise térmica, em virtude de possíveis interferências difusionais durante a mistura do ácido graxo e dos catalisadores.

Não foram observadas quantidades consideráveis de ácidos carboxílicos entre os produtos identificados no final das reações de pirólise catalítica dos ácidos graxos. Fréty *et al.* (2014b) citam a formação de ácidos carboxílicos intermediários, no decorrer do processo de quebra catalítica de triglicerídeos, que serão utilizados como precursores de novas reações de descarboxilação e descarbonilação.

Além disso, constatou-se que a incorporação de molibdênio nas zeólicas micro e mesoporosas, com diferentes valores de SAR, provocou uma diminuição na área total superficial das zeólicas e, consequentemente, em sua atividade catalítica, o que justifica o aumento observado na quantidade de cetonas.

Tabela 17 – Relação área/massa de AG das famílias orgânicas identificadas na pirólise catalítica dos compostos modelos, frentes as zeólitas micro e mesoporosas, puras e impregnadas com molibdênio.

AG	Misturas	CO ₂	Aldeídos	Álcoois	Cetonas	Fenóis	Éteres
Ácido decanóico	C10_HZ_Mi~40	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	1,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	C10_HZ_Mi~80	1,4 ± 0,1	0,5 ± 0,0	0,1 ± 0,0	1,1 ± 0,2	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	C10_HZ_Me<40	1,1 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	C10_HZ_Me<80	1,3 ± 0,1	0,4 ± 0,0	0,1 ± 0,1	0,7 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	C10_Mo_HZ_Mi~40	2,5 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,0 ± 0,1	9,9 ± 0,2	0,5 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	C10_Mo_HZ_Mi~80	1,0 ± 0,1	1,5 ± 0,3	0,0 ± 0,0	2,2 ± 0,4	0,3 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	C10_Mo_HZ_Me<40	2,8 ± 0,1	2,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	4,1 ± 0,2	0,5 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	C10_Mo_HZ_Me<80	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,2	0,0 ± 0,0	2,8 ± 0,6	0,3 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Ácido 2-decenóico	C10=_HZ_Mi~40	1,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	C10=_HZ_Mi~80	1,0 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	C10=_HZ_Me<40	1,7 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,7 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	C10=_HZ_Me<80	1,4 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,8 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	C10=_Mo_HZ_Mi~40	4,9 ± 0,2	0,5 ± 0,0	2,5 ± 0,2	3,5 ± 0,1	0,6 ± 0,0	0,5 ± 0,0
	C10=_Mo_HZ_Mi~80	2,4 ± 0,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,5 ± 0,5	0,7 ± 0,0	0,5 ± 0,1
	C10=_Mo_HZ_Me<40	2,7 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,4 ± 0,2	0,8 ± 0,1	0,0 ± 0,0
	C10=_Mo_HZ_Me<80	2,3 ± 0,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,3 ± 0,6	1,5 ± 0,3	0,0 ± 0,0

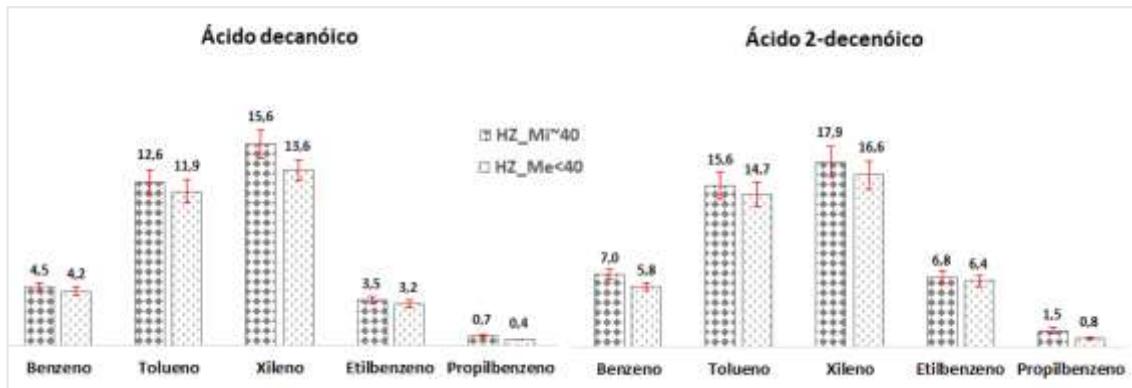
Fonte: a autora (2020).

4.2.2.1 Influência da porosidade da HZSM-5 na distribuição dos produtos de pirólise

A criação de mesoporos em zeólitas é realizada com o objetivo de melhorar a sua atividade catalítica, preservando algumas de suas principais características, como seletividade e estabilidade (QIAO *et al.* 2019). Com o propósito de analisar somente a influência da porosidade da HZSM-5 na distribuição dos principais produtos obtidos na pirólise dos compostos modelos, nesta subseção, fixou-se a razão SiO₂/Al₂O₃ em 40, e trabalhou-se com as zeólitas micro (HZ_Mi~40) e mesoporosa (HZ_Me<40).

A Figura 45 ilustra a distribuição dos principais hidrocarbonetos monoaromáticos obtidos na pirólise catalítica dos ácidos decanóico e 2-decenóico, frente as zeólitas micro e mesoporosas, de SAR 40. Observa-se que a presença de mesoporosidade na HZSM-5 ocasiona uma moderada diminuição dos percentuais de hidrocarbonetos monoaromáticos, principalmente de xileno e propilbenzeno.

Figura 45 – Influência da porosidade da HZSM-5 (SAR 40) na distribuição (%) dos hidrocarbonetos monoaromáticos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C

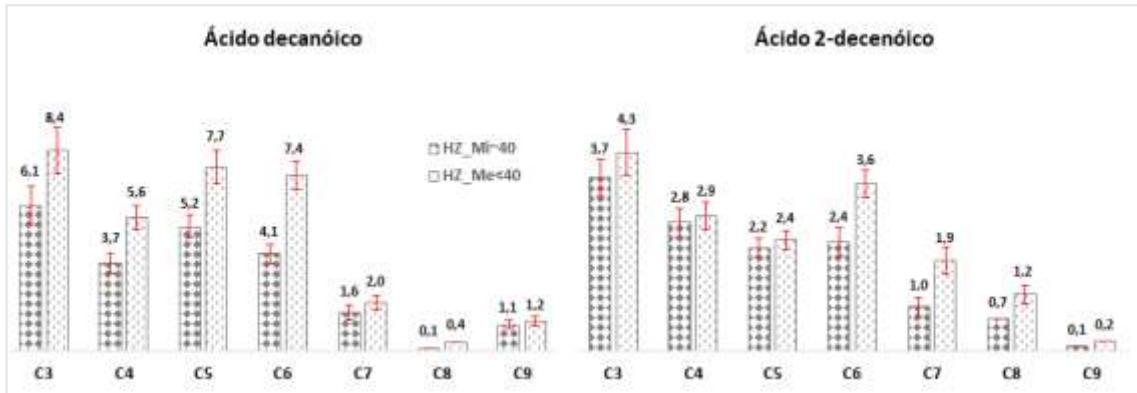


Fonte: a autora (2020).

Jae *et al.* (2011) estudaram a influência do tamanho de poros de várias zeólitas na conversão da glucose em aromáticos, através da pirólise catalítica. Os autores constataram que a HZSM-5 de poros médios apresentou os melhores resultados de conversão e a maior formação de hidrocarbonetos monoaromáticos. Segundo os autores, zeólitas com diâmetros de poros grandes tendem a formar menos monoaromáticos devido ao favorecimento da produção de coque, em virtude dos ‘espaços vazios’ em seus canais.

A Figura 46 ilustra a influência da porosidade da HZSM-5 na distribuição dos hidrocarbonetos monoinsaturados (α -olefinas, olefinas lineares alquiladas e olefinas cíclicas), que foram agrupados por tamanho de cadeia de carbonos. Na pirólise do ácido decanóico, olefinas com 3, 5 e 6 átomos de carbono foram obtidas em maiores quantidades, enquanto que na pirólise do ácido 2-decenóico, são majoritárias as olefinas com 3, 6 e 4 átomos de carbono.

Figura 46 – Influência da porosidade da HZSM-5 (SAR 40) na distribuição (%) dos hidrocarbonetos monoinsaturados obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C.

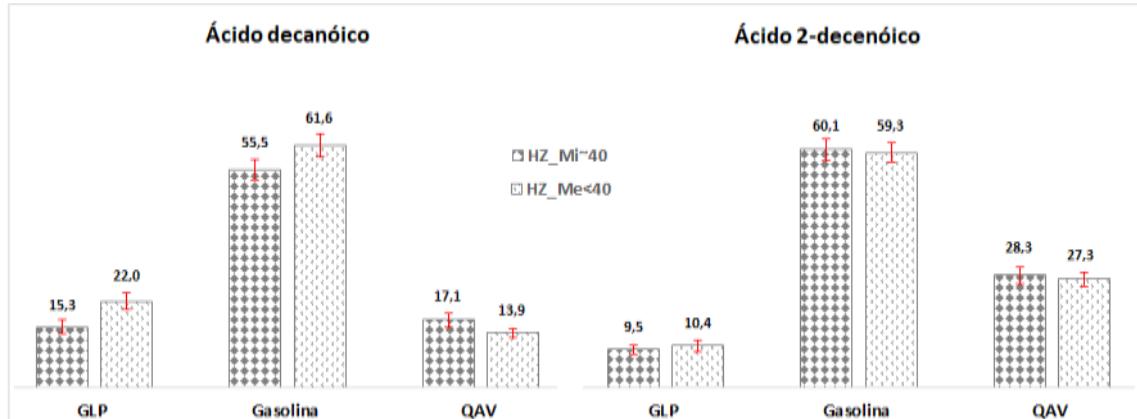


Fonte: a autora (2020).

Observa-se a nítida influência da mesoporosidade da zeólita HZSM-5 no aumento do percentual de hidrocarbonetos monoinsaturados. Esse fato pode estar associado a uma maior atividade catalítica dos suportes mesoporosos que provocam quebras sucessivas das moléculas orgânicas maiores, em menores, além da presença de reações de descarbonilação e desidratação.

A Figura 47 ilustra a classificação, de acordo com as faixas típicas dos números de átomos de carbono presentes nos combustíveis comerciais - GLP (C₃ e C₄), gasolina (C₅ a C₈) e QAV (C₉ e C₁₀) - dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise dos ácidos graxos, frente as zeólitas micro e mesoporosas de SAR 40.

Figura 47 – Influência da porosidade da HZSM-5 (SAR 40) na distribuição (%) dos hidrocarbonetos por faixas típicas dos números de átomos de carbono presentes nos combustíveis comerciais.



Fonte: a autora (2020).

A pirólise dos ácidos decanóico e 2-decanóico, frente a HZSM-5 (SAR 40) micro e mesoporosa, explicita uma predominância dos hidrocarbonetos obtidos em relação a faixa da

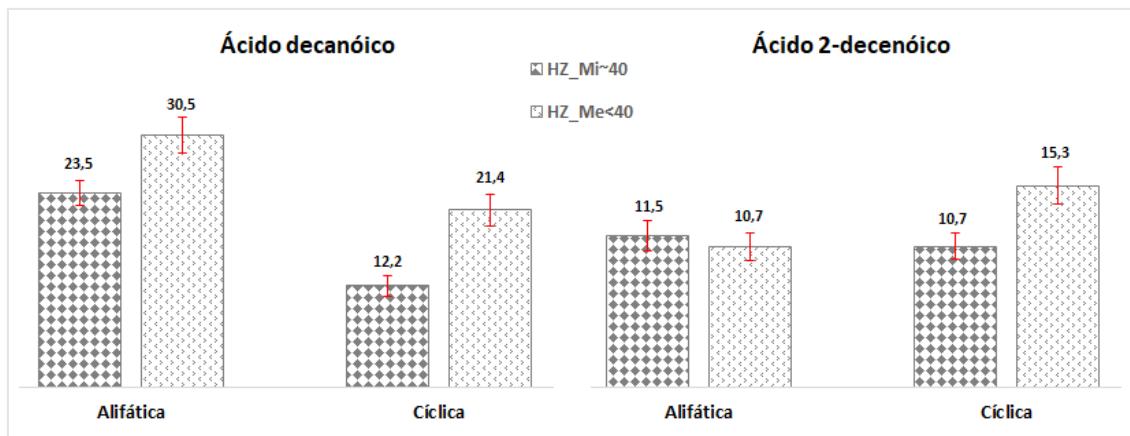
gasolina. Esse resultado sugere que a fração de hidrocarbonetos (C5 a C8) é obtida a partir da ocorrência de intensas reações de craqueamento nas regiões internas das cadeias dos ácidos graxos (SANTOS *et al.* 2020).

O baixo percentual de hidrocarbonetos similares ao querosene de aviação (QAV) pode ser associado a dois motivos: (1) o QAV possui uma ampla faixa de hidrocarbonetos (C9 a C15), entretanto, os ácidos graxos desse trabalho apresentam tamanho de cadeia limitada (até C10); (2) a elevada temperatura de pirólise utilizada nesse trabalho (650°C). Boocock *et al.* (1992) obtiveram uma maior quantidade de hidrocarbonetos mais pesados (C9-C14) ao utilizarem temperaturas mais brandas (400 - 500°C).

Na pirólise do ácido graxo saturado, verificou-se que a adição de mesoporos a estrutura da zeólita influenciou no aumento das frações mais leves, GLP (~30%) e gasolina (~10%), e na diminuição da fração mais pesada, QAV (~19%). Por outro lado, a pirólise do ácido insaturado, sob a influência da HZSM-5 (SAR 40) mesoporosa, exibiu um aumento da fração de GLP (~9%) e uma pequena diminuição nas frações de gasolina (~1,5%) e QAV (~3,5%).

A Figura 48 exibe a distribuição dos hidrocarbonetos (saturados, monoinsaturados e poli-insaturados) que foram subdivididos de acordo com o tipo de suas cadeias: cíclica ou alifática.

Figura 48 – Influência da porosidade da HZSM-5 (SAR 40) na distribuição (%) dos tipos de cadeias dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C.



Fonte: a autora (2020).

A pirólise do ácido decanóico, na presença da HZSM-5 (SAR 40) microporosa, produziu uma maior quantidade de hidrocarbonetos alifáticos, indicando que as reações de ciclização apresentam limitações e não são as principais vias responsáveis pela formação dos hidrocarbonetos. Por outro lado, a pirólise do ácido 2-decenóico, na presença do mesmo

catalisador, exibiu valores bem próximos de hidrocarbonetos de cadeia alifática e cíclica, indicando a importância das reações de ciclização na pirólise catalítica do ácido insaturado.

A presença de mesoporosidade na estrutura da zeólita influenciou na distribuição dos tipos de cadeias dos produtos da pirólise dos compostos modelos. Constatou-se que a presença de poros maiores aumentou a formação de hidrocarbonetos alifáticos e cílicos em 23% e 43%, respectivamente, ao longo da pirólise do ácido saturado. Na pirólise do ácido 2-decenóico, a mesoporosidade da HZSM-5 (SAR 40) proporcionou uma diminuição de 7% na quantidade de produtos alifáticos e um aumento de 30% na quantidade de compostos cílicos.

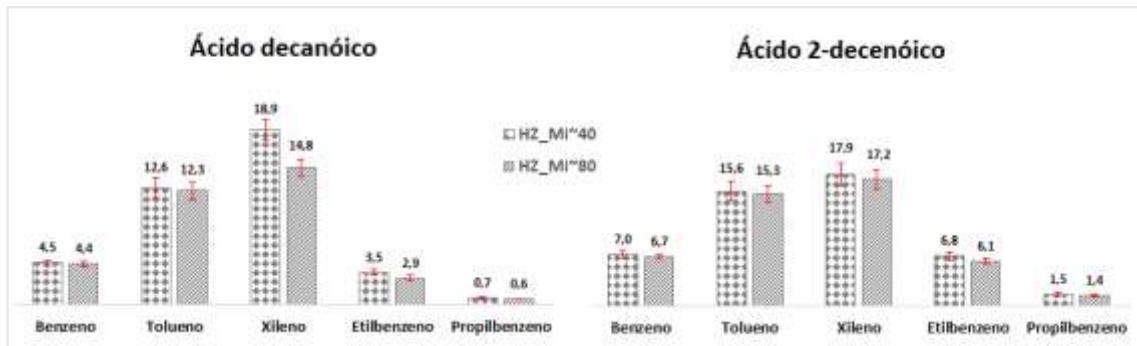
4.2.2.2 Influência da razão SiO₂/Al₂O₃ da HZSM-5 na distribuição dos principais produtos de pirólise

A variação da razão SiO₂/Al₂O₃ no suporte não afetará a estrutura geral do catalisador. Entretanto, espera-se que a mesma afete a força e a densidade dos sítios ácidos, controlando a atividade do catalisador e a distribuição dos produtos de pirólise (BEHRENS *et al.* 2017).

Segundo Zhang *et al.* (2018), suportes catalíticos com baixos valores de SAR apresentam uma maior força e densidade de sítios ácidos. Assim, espera-se que as zeólitas de SAR 40 apresentem uma acidez mais pronunciada, quando comparadas com as zeólitas de SAR 80. Com a finalidade de avaliar somente a influência do SAR da HZSM-5 na distribuição dos principais produtos da pirólise dos compostos modelos, nesta subseção trabalhou-se apenas com as zeólitas microporosas (HZ_Mi40 e HZ_Mi80).

A Figura 49 ilustra a distribuição dos hidrocarbonetos monoaromáticos obtidos na pirólise dos ácidos decanóico e 2-decenóico, frente aos suportes microporosos de SAR 40 e 80.

Figura 49 – Influência do SAR na distribuição (%) dos hidrocarbonetos monoaromáticos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C.

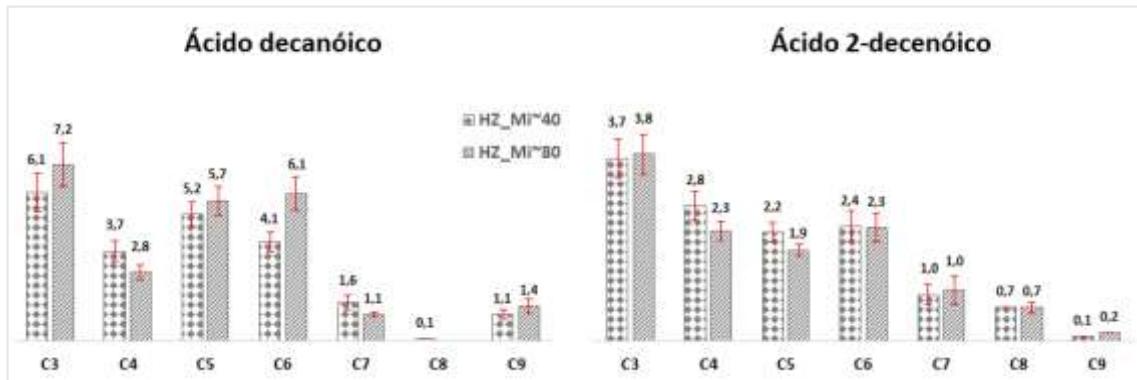


Fonte: a autora (2020).

Entre os hidrocarbonetos majoritários produzidos na pirólise catalítica dos ácidos graxos contendo cadeia de 10 carbonos, estão os seguintes monoaromáticos: xilenos (*ortho*, *meta* e *para*), tolueno, benzeno e etilbenzeno, nessa ordem. Observa-se que um maior percentual de monoaromáticos foi obtido na presença do suporte microporoso de SAR 40, tanto na pirólise do ácido decanóico, quanto na pirólise do ácido 2-decenóico. Esse fato está associado a maior acidez dos catalisadores com menores valores de SAR, como verificado por Engtrakul *et al.* (2016) e Zhang *et al.* (2018).

A influência do SAR da HZSM-5 microporosa na distribuição dos hidrocarbonetos monoinsaturados (α -olefinas, olefinas lineares alquiladas e olefinas cíclicas), agrupados por tamanho de cadeia de carbonos, é exibida na Figura 50.

Figura 50 – Influência do SAR na distribuição (%) dos hidrocarbonetos monoinsaturados obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C.

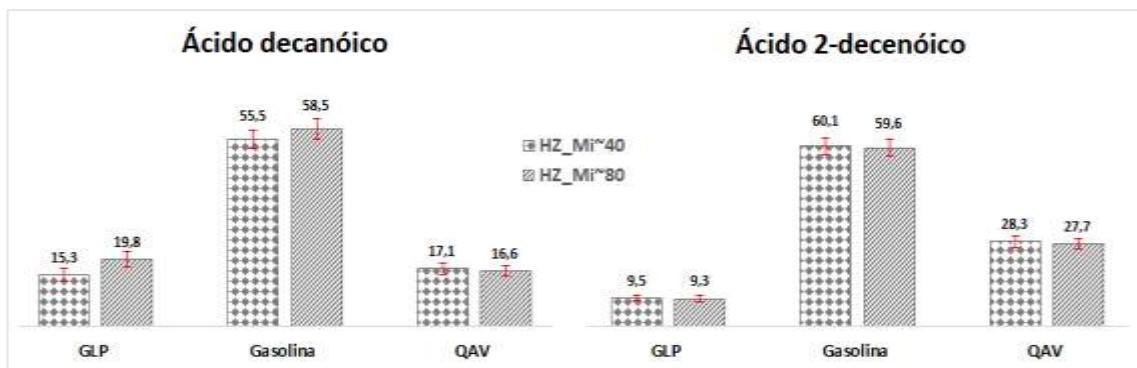


Fonte: a autora (2020).

Na pirólise do ácido decanóico, observa-se a influência do SAR na distribuição do tamanho das cadeias carbônicas das olefinas. Constatou-se que a zeólita microporosa de SAR 80 produz um maior percentual de olefinas C3, C5, C6 e C9. Esses resultados sugerem que a menor força ácida da zeólita HZ_Mi~80 promove reações de descarbonilação e desidratação em maior intensidade, quando comparada com a zeólita HZ_Mi~40. Na pirólise do ácido 2-decenóico, o catalisador HZ_Mi~80 provocou um aumento de 3% e 50% nos percentuais de C3 e C9, e uma diminuição de 18%, 14% e 4% nos percentuais de C4, C5 e C6, respectivamente, em comparação com a zeólita HZ_Mi~40.

Os hidrocarbonetos obtidos na pirólise dos compostos modelos, frente as zeólitas microporosas de SAR 40 e 80, foram classificados de acordo com as faixas típicas dos números de átomos de carbono presentes nos combustíveis comerciais: gás liquefeito de petróleo - GLP (C₃ e C₄), gasolina (C₅ a C₈) e querosene de aviação - QAV (C₉ e C₁₀), como pode ser visto na Figura 51.

Figura 51 – Influência do SAR na distribuição (%) dos hidrocarbonetos por faixas típicas dos números de átomos de carbono presentes nos combustíveis comerciais.



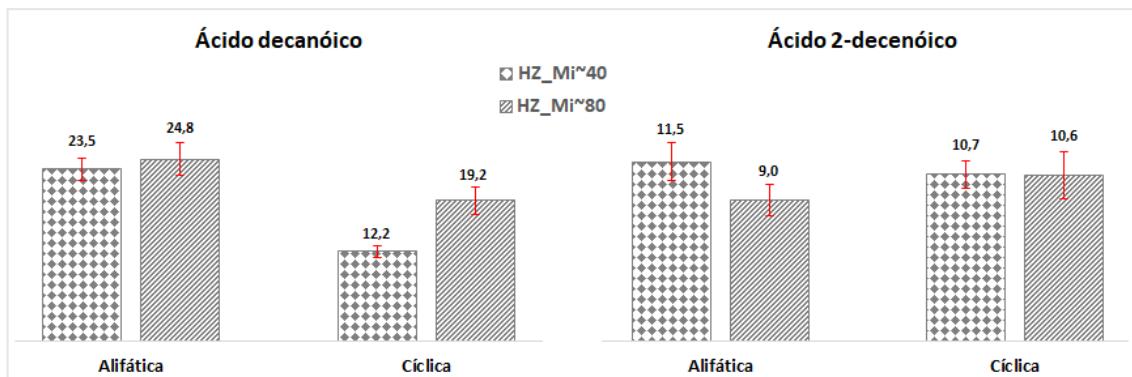
Fonte: a autora (2020).

A pirólise do ácido decanóico, frente a HZSM-5 microporosa com diferentes valores de SAR, exibiu uma predominância de hidrocarbonetos similares a gasolina (C₅ a C₈). A elevação do valor do SAR no suporte produziu um aumento de 23% e 5% no percentual de GLP e gasolina, respectivamente, e uma diminuição de 3% no QAV.

Os hidrocarbonetos obtidos na pirólise catalítica do ácido 2-decenóico também apresentaram uma maior similaridade em relação a gasolina. A influência do SAR na distribuição dos tipos de combustíveis comerciais quase não foi observada na pirólise do ácido insaturado. O catalisador HZ_Mi~80 provocou diminuições irrigórias nos percentuais de GLP (~2%), gasolinas (~1%) e QAV (~2%).

A Figura 52 apresenta a distribuição dos hidrocarbonetos (saturados, monoinsaturados e poli-insaturados) de acordo com o tipo de suas cadeias: cíclica ou alifática.

Figura 52 – Influência do SAR na distribuição (%) dos tipos de cadeias dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C.



Fonte: a autora (2020).

A maior parte dos produtos obtidos na pirólise do ácido decanóico, na presença da HZSM-5 microporosa de SAR 40 e 80, apresenta cadeias alifáticas. A elevação do SAR no suporte provocou um aumento de 5% e 36% no percentual de compostos alifáticos e cíclicos, respectivamente.

A pirólise do ácido 2-decenóico, frente ao catalisador HZ_Mi~40, apresentou um maior percentual de compostos alifáticos, enquanto que na pirólise do mesmo ácido, em presença do HZ_Mi~80, houve uma prevalência de compostos cíclicos. Constatou-se uma diminuição de 22% e 1% nos percentuais de produtos alifáticos e cíclicos, respectivamente, ao se aumentar o valor do SAR na HZSM-5.

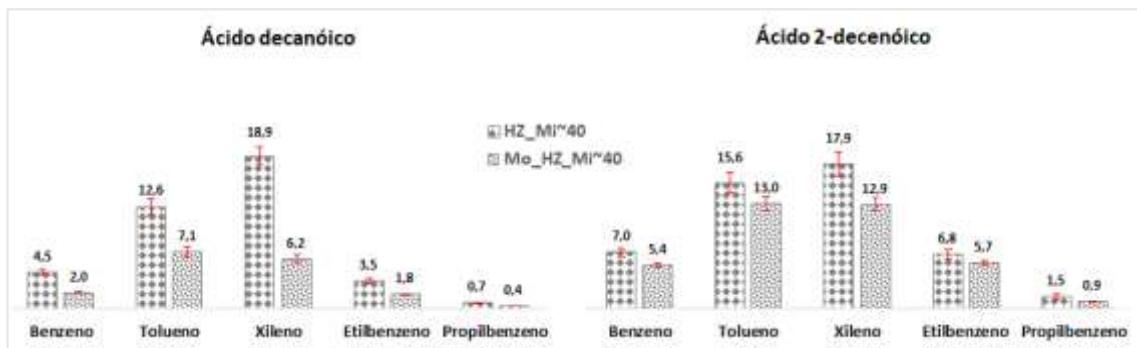
Esses resultados sugerem que o aumento do SAR: (1) provoca o aumento da área total superficial (Tabela 14), favorecendo adsorções consecutivas ao longo do processo catalítico; (2) promove a diminuição da acidez do suporte, ‘teoricamente’ limitando as reações de craqueamento dos ácidos graxos. Entretanto, neste último caso específico, observamos propriedades cruzadas que não favorecem a análise profunda dos fenômenos envolvidos. Contudo, é importante ressaltar que ao longo da pirólise catalítica dos compostos modelos, diversas reações estão envolvidas no decorrer do processo, de modo que vários mecanismos reacionais podem ocorrer.

4.2.2.3 Influência do molibdênio na distribuição dos principais produtos de pirólise

Com o objetivo de analisar a influência da incorporação de molibdênio na HZSM-5, sobre a distribuição dos principais produtos da pirólise catalítica dos compostos modelos, nesta subseção trabalhou-se apenas com a HZSM-5 microporosa de SAR 40, pura e impregnada com molibdênio.

A distribuição dos principais hidrocarbonetos monoaromáticos obtidos na pirólise dos ácidos decanóico e 2-decenóico, frente aos catalisadores HZ_Mi~40 e Mo_HZ_Mi~40, é ilustrada na Figura 53.

Figura 53 – Influência do molibdênio na distribuição (%) dos hidrocarbonetos monoaromáticos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C.



Fonte: a autora (2020).

Observa-se que a introdução de molibdênio na zeólita microporosa (SAR 40) provocou uma diminuição nos percentuais de hidrocarbonetos monoaromáticos, tanto na pirólise do ácido saturado, quanto na pirólise do ácido insaturado. Entretanto, uma maior influência do catalisador bifuncional foi constatada nos resultados da pirólise do ácido decanóico.

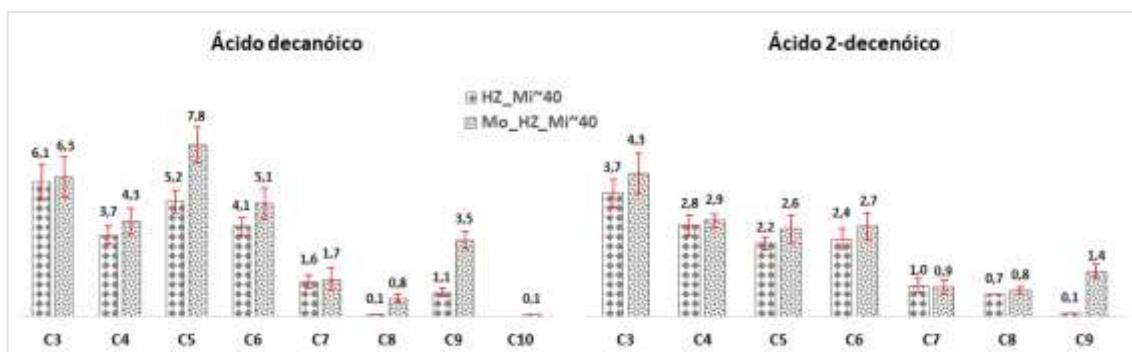
Foram observadas reduções de 67%, 56%, 49%, 44% e 43% nos percentuais de xileno, benzeno, etilbenzeno, tolueno e propilbenzeno, respectivamente, na pirólise do ácido decanóico. De modo semelhante, diminuições de 23%, 17%, 28%, 16% e 40% nos valores de propilbenzeno, xileno, benzeno, tolueno e etilbenzeno, respectivamente, foram notadas na pirólise do ácido 2-decenóico.

Segundo Wu *et al.* (2018) e Liu *et al.* (2020a), a adição de molibdênio à estrutura da HZSM-5 provoca uma redução na quantidade de sítios ácidos de Brönsted e um aumento dos sítios ácidos de Lewis. Diante dos dados da Figura 53 constata-se que o catalisador bifuncional

(Mo_HZ_Mi~40) deve apresentar uma diminuição em seus sítios ácidos de Brönsted e, consequentemente, uma menor atividade catalítica para a quebra de moléculas pesadas.

A Figura 54 ilustra a influência da adição de molibdênio, na HZSM-5 (SAR 40) microporosa, em relação a distribuição dos hidrocarbonetos monoinsaturados (α -olefinas, olefinas lineares alquiladas e olefinas cíclicas), que estão agrupados pelo tamanho de cadeia de carbonos.

Figura 54 – Influência do molibdênio na distribuição (%) dos hidrocarbonetos monoinsaturados obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C.



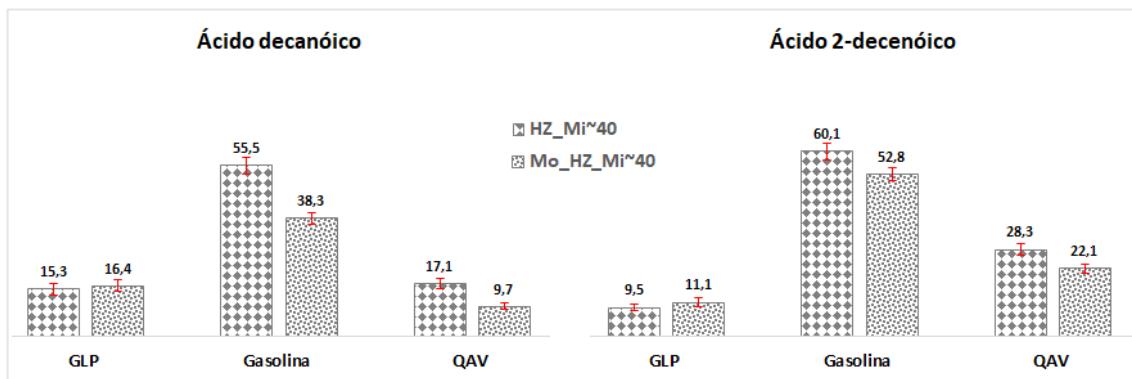
Fonte: a autora (2020).

Na pirólise do ácido decanóico, frente ao catalisador bifuncional (Mo_HZ_Mi~40), houve um aumento significativo nos percentuais dos hidrocarbonetos monoinsaturados, principalmente C8 (~88%), C9 (~69%), C5 (~33%) e C6 (~20%). De modo semelhante, na pirólise do ácido 2-decenóico também foram observados aumentos nos percentuais de olefinas: C9 (~93%), C5 (~15%), C3 (~14%) e C8 (~12%). Segundo Botas *et al.* (2014), a combinação do metal de transição com os sítios ácidos de Brönsted, promovem reações de quebra das moléculas modelo, resultando em um aumento na produção de olefinas.

Com base nos resultados, verifica-se a influência da adição de molibdênio na diminuição da acidez da zeólita microporosa (SAR 40), modificando as forças de interação entre os ácidos graxos e os sítios ativos da HZSM-5. Além disso, observa-se que o molibdênio limitou a transformação de olefinas em poliolefinas e aromáticos através de reações sucessivas de desidrogenação, ligadas a reações de transferência de hidrogênio.

Os hidrocarbonetos obtidos na pirólise dos compostos modelos, frente aos catalisadores HZ_Mi~40 e Mo_HZ_Mi~40, foram classificados de acordo com as faixas típicas dos números de átomos de carbono presentes nos combustíveis comerciais: gás liquefeito de petróleo - GLP (C₃ e C₄), gasolina (C₅ a C₈) e querosene de aviação - QAV (C₉ e C₁₀), como pode ser visto na Figura 55.

Figura 55 – Influência do molibdênio na distribuição (%) dos hidrocarbonetos por faixas típicas dos números de átomos de carbono presentes nos combustíveis comerciais.

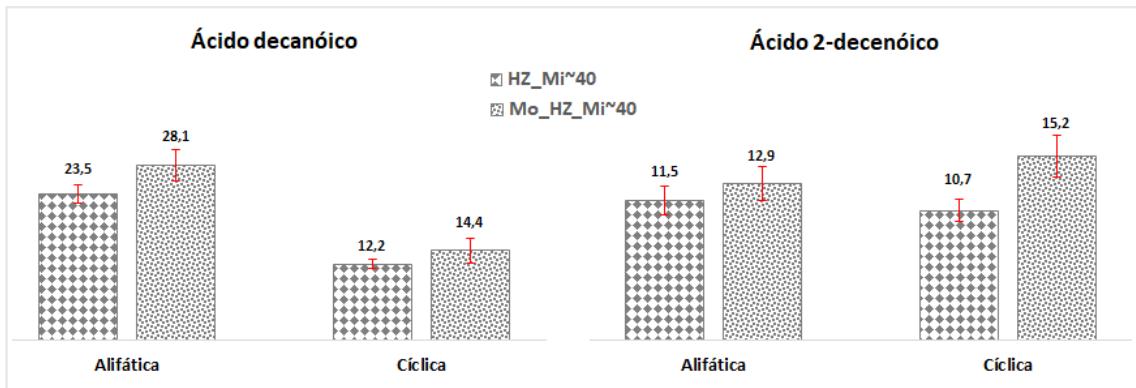


Fonte: a autora (2020).

A pirólise dos compostos modelos na presença do catalisador bifuncional (Mo_HZ_Mi~40) exibiu uma predominância de hidrocarbonetos similares a gasolina. Na pirólise do ácido decanóico, a presença do metal de transição gerou um pequeno aumento (7%) no percentual de GLP e diminuições de 31% e 43% nos percentuais de gasolina e QAV, respectivamente. Na pirólise do ácido 2-decenóico, o catalisador bifuncional provocou um aumento de 14% no percentual de GLP e diminuições de 12% e 22% nos percentuais de gasolina e QAV, respectivamente.

A Figura 56 exibe a distribuição dos hidrocarbonetos (saturados, monoinsaturados e poli-insaturados) de acordo com o tipo de suas cadeias: cíclica ou alifática. A maior parte dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise do ácido decanóico, na presença do catalisador bifuncional (Mo_HZ_Mi~40), apresenta cadeias alifáticas. A incorporação de molibdênio na HZSM-5 (SAR 40) microporosa provocou acréscimos de 16% e 15% nos percentuais de compostos alifáticos e cílicos, respectivamente. A pirólise do ácido 2-decenóico, frente ao catalisador Mo_HZ_Mi~40, apresentou um maior percentual de compostos cílicos. A presença de molibdênio promoveu incrementos de 11% e 30% nos percentuais de produtos alifáticos e cílicos, respectivamente.

Figura 56 – Influência do molibdênio na distribuição (%) dos tipos de cadeias dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos a 650°C.



Fonte: a autora (2020).

Liu *et al.* (2020a) afirmam que a incorporação de molibdênio na estrutura da HZSM-5 provoca alterações substanciais em sua acidez total, modificando a seletividade dos produtos finais da pirólise. No presente trabalho, constatou-se que o molibdênio atuou reduzindo a seletividade do catalisador bifuncional. Essa redução repercutiu em um pequeno aumento na quantidade de cetonas e em uma diminuição na formação de hidrocarbonetos (poli-insaturados, monoaromáticos e poliaromáticos), conforme dados das Tabelas 16 e 17.

Segundo Billaud *et al.* (2001), as cetonas podem ser convertidas em α -olefinas por meio de reações de transferência de hidrogênio. Essa via de reação pode ter ocorrido, em paralelo com as reações de descarbonilação, justificando o elevado percentual de olefinas produzidas ao longo da pirólise catalítica do ácido decanóico.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no estudo da pirólise térmica dos compostos modelos, foram estimadas conversões próximas a 23 e 14% para os ácidos decanóico e 2-decenóico, respectivamente. Entre os produtos obtidos, as olefinas apresentaram a maior relação área/massa de AG, indicando que as reações de descarbonilação são essenciais no processo de desoxigenação dos ácidos graxos. Além disso, constatou-se que no processo térmico há uma maior produção de hidrocarbonetos com tamanhos de cadeia semelhantes com a faixa da gasolina.

Em relação ao mecanismo reacional da pirólise térmica, notou-se que óleos vegetais ricos em ácidos graxos saturados terão uma maior propensão em formar olefinas através das reações de descarbonilação, enquanto que óleos formados por grandes quantidades de ácidos graxos insaturados, produzirão além de olefinas, poliolefinas em valores consideráveis. No tocante à cinética isoconversional, observou-se que a pequena variação nos valores das energias de ativação é um forte indicativo de que a cinética global da pirólise térmica dos ácidos graxos pode ser governada por uma única etapa da reação.

Com referência aos resultados de caracterização dos catalisadores, os difratogramas confirmaram que na síntese das zeólitas micro e mesoporosas, puras e impregnadas com molibdênio, foram obtidas as fases características da ZSM-5. Os resultados da análise textural indicaram que os catalisadores micro e mesoporosos exibiram isoterma tipo I e IV, respectivamente, além de altos valores de área total superficial. As micrografias exibiram ausência de modificações notáveis no tamanho e na morfologia das zeólitas microporosas após a impregnação do molibdênio. Entretanto, o processo de dessilicatação gerou alterações nas superfícies das zeólitas mesoporosas, sugerindo uma desaglomeração dos cristais da HZSM-5.

No tocante aos resultados do processo catalítico dos compostos modelos, os resultados da pirólise do ácido 2-decenóico apresentou valores de conversão próximos a 100% frente aos catalisadores utilizados nesse trabalho. Em contrapartida, a pirólise catalítica do ácido decanóico exibiu menores valores de conversão (77,6 - 100%), o que foi associado a interferências difusionais no processo de preparação das misturas e/ou a possibilidade dos catalisadores terem alterado a ordem de reatividade dos compostos modelos.

No que diz respeito ao conteúdo de compostos oxigenados, estes diminuíram significativamente ao compararmos os processos de pirólise térmica e catalítica, evidenciando o importante papel da HZSM-5 nas reações de desoxigenação dos ácidos graxos. Entre os

hidrocarbonetos obtidos na pirólise catalítica dos compostos modelos, os monoaromáticos foram predominantes, seguidos dos monoinsaturados (olefinas) e saturados (alcanos).

A pirólise dos ácidos graxos frente as zeólitas mesoporosas, exibiu um aumento nos percentuais de olefinas e uma diminuição de monoaromáticos, indicando a influência dos tamanhos dos poros dos catalisadores na distribuição dos produtos da pirólise. Relativo à inserção de molibdênio nos suportes catalíticos, esse ocasionou um aumento na formação de olefinas e uma diminuição nos percentuais de hidrocarbonetos mono e poliaromáticos. Em relação a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, constatou-se que os catalisadores com maiores valores de SAR ilustraram uma menor atividade catalítica ao longo da pirólise dos compostos modelos, sugerindo que os mesmos possuem uma menor força ácida.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.33, p. 233-271, 2006.
- AGARWAL, D.; AGARWAL, A. K. Performance and emissions characteristics of Jatropha oil (preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, p. 2314-2323, 2007.
- AHMED, M. H. M.; BATALHA, N.; MAHMUDUL, H. M. D.; PERKINS, G.; KONAROVA, M. A review on advanced catalytic co-pyrolysis of biomass and hydrogen-rich feedstock: Insights into synergistic effect, catalyst development and reaction mechanism. **Bioresource Technology**, v. 310, p. 1234 – 1257, 2020.
- AHO, A.; KUMAR, N.; ERÄNEN, K.; SALMI, T.; HUPA, M.; MURZIN, Y. D. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: influence of the zeolite structure. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2493-2501, 2008.
- AKAHIRA, T.; SUNOSE T. Joint convention of four electrical institutes. **Research report (Chiba Institute of Technology) Science and Technology**, v. 16, p. 22 – 31, 1971.
- ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. Pyrolysis of tropical vegetable oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 31, p. 1268-1270, 1983.
- ALMEIDA, C. M. T. **Craqueamento do óleo de pinhão-manso e de seus principais ácidos graxos para produção de bio-óleo**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2015.
- ALSBOU, E.; HELLEUR, R. Whole sample analysis of bio-oils and thermal cracking fractions by Py-GC/MS and TLC–FID. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 222-231, 2013.
- ALVAREZ-CHAVEZ, B. J.; GODBOUT, S.; PALACIOS-RIOS, J. H.; LE ROUX, E.; RAGHAVAN, V. Physical, chemical, thermal and biological pre-treatment technologies in fast pyrolysis to maximize bio-oil quality: A critical review. **Biomass and Bioenergy**, v. 128, p.1033-1053, 2019.
- ALVES, J. E. D. A dinâmica demográfica global em uma “Terra inabitável”. **Revista Latinoamericana de Población**, ISSN 2393-6401, v. 14, n. 26, 2020.
- ANCA-COUCE, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, p. 41 – 79, 2016.
- ARENAS, C. N.; NAVARRO, M. V.; MARTÍNEZ, J. D. Pyrolysis kinetics of biomass wastes using isoconversional methods and the distributed activation energy model. **Bioresource Technology**, v. 288, p. 1214 – 1285, 2019.
- 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 (a).
- ASOMANING, J.; MUSSONE, P.; BRESSLER, D. C. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. **Fuel Processing Technology**, v. 120, p. 89 – 95, 2014 (b).

ATKINS, P.; JONES, L. **PRINCÍPIOS DE QUÍMICA QUESTIONANDO A VIDA MODERNA E O MEIO AMBIENTE.** 5^a edição (ISBN 978-85-407-0054-3) - Porto Alegre: Editora Bookman, 2012.

BASHA, S. A.; RAJA GOPAL, K.; JEVARAJ S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1628-1634, 2009.

BEHRENS, M.; CROSS, J. S.; AKASAKA, A.; OHTAKE, N. A study of guaiacol, cellulose, and Hinoki wood pyrolysis with silica, ZrO₂&TiO₂ and ZSM-5 catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 125, p. 178 – 184, 2017.

BEIMS, R. F.; BOTTON, V.; ENDER, L.; SCHAFER, D. R.; SIMIONATTO, E. L.; MEIER, H. F. Effect of degree of triglyceride unsaturation on aromatics content in bio-oil. **Fuel**, v. 217, p. 175 – 184, 2018.

BEIMS, R. F.; SIMONATO, C. L.; WIGGERS, V. R. Technology readiness level assessment of pyrolysis of trygliceride biomass to fuels and chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 112, p. 521 – 529, 2019.

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

BOATENG, A. A. Pyrolysis of Biomass for Fuel & Chemicals. ARS-USDA, 2014.

BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A.; LY, L. D. Fuels and chemicals from sewage sludge: 1. The solvent extraction and composition of a lipid from a raw sewage sludge. **Fuel**, v. 71, n. 11, p. 1283 – 1289, 1992.

BOTAS, J. A.; SERRANO, D. P.; GARCÍA, A.; DE VICENTE, J.; RAMOS, R. Catalytic conversion of rapeseed oil into raw chemicals and fuels over Ni- and Mo-modified nanocrystalline ZSM-5 zeolite. **Catalysis Today**, v. 195, p. 59-70, 2012.

BOTAS, J. A.; SERRANO, D. P.; GARCÍA, A.; RAMOS, R. Catalytic conversion of rapeseed oil for the production of raw chemicals, fuels and carbon nanotubes over Ni-modified nanocrystalline and hierarchical ZSM-5. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 205-215, 2014.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**, Brasília, DF. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 23 dez. 2019.

Brasil. Resolução **RDC ANVISA/MS n°. 270**, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 29 ago.; 2005. Seção 1.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68 - 94, 2012.

BRILLARD, A.; TROUVÉ, G.; MARYANDYSHEV, P.; KEHRLI, D.; LYUBOV, V.; BRILHAC, J. F. Analysis through thermogravimetric analyses of the impact of torrefaction processes performed under a non-oxidative atmosphere on hydrolysis lignin samples. **Fuel**, v. 260, p. 1162 - 1161, 2020.

BRUCE, E. D.; FRETY, R.; TEIXEIRA, C. M.; BARBOSA, C. B. M.; PACHECO, J. G. A. Thermocatalytic cracking kinetics of myristic acid adsorbed on catalysts with different acidity. **Catalysis Today**, v. 289, p. 280-288, 2017.

BURDET, P.; CROXALL, S. A.; MIDGLEY, P.A. Enhanced quantification for 3D SEM-EDS: Using the full set of available X-ray lines. **Ultramicroscopy**, v.148, p. 158-167, 2015.

BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 75-90, 2009.

CAI, J.; XU, D.; DONG, Z.; YU, X.; YANG, Y.; BANKS, S. W.; BRIDGWATER, A. V. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2705-2715, 2018.

CAOVILLA, A.; RIGO, R. T.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Estudo e caracterização da zeólita off tipo t empregando diferentes fontes de silício. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1818-1821, 2009.

CÁRDENAS, G. J. Matriz energética argentina. Situación actual y posibilidades de diversificación. **Revista de la Bolsa de Comercio de Rosario**, Rosário, p. 32-36, 2011.

CARVALHO, K. T. G.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Microporous-mesoporous ZSM-12 zeolites: Synthesis by using a soft template and textural, acid and catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 243, p. 92 – 102, 2015.

CEJKA, J.; CENTI, G.; PEREZ-PARIENTE, J.; ROTH, W. J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. **Catalysis Today**, v. 179, p. 2-15, 2012.

CHE, Q.; YANG, M.; WANG, X.; YANG, Q.; WILLIAMS, L. R.; YANG, H.; ZOU, J.; ZENG, K.; ZHU, Y.; CHEN, Y.; CHEN, H. Influence of physicochemical properties of metal modified ZSM-5 catalyst on benzene, toluene and xylene production from biomass catalytic pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 278, p. 248 – 254, 2019.

CHEN, H.; CHENG, H.; ZHOU, F.; CHEN, K.; QIAO, K.; LU, X.; OUYANG, P.; FU, J. Catalytic fast pyrolysis of rice straw to aromatic compounds over hierarchical HZSM-5 produced by alkali treatment and metal-modification. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 131, p. 76 – 84, 2018.

CHEN, H.; WANG, Q.; ZHANG, X.; WANG, L. Quantitative conversion of triglycerides to hydrocarbons over hierarchical ZSM-5 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166 – 167, p. 327 – 334, 2015.

CHONG, C. T.; MONG, G. R.; NG, J.; CHONG, W. W. F.; ANI, F. N.; LAM, S. S.; ONG, H. C. Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 180, p. 1260 – 1267, 2019.

CHOO, M. Y.; OI, L. E.; SHOW, P. L.; CHANG, J. S.; LING, T. C.; NG, E. P.; Recent progress in catalytic conversion of microalgae oil to green hydrocarbon: a review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 79, p. 116 - 124, 2017.

CHRISTENSEN, C. H.; JOHANNSEN, K.; TÖRNQVIST, E.; SCHMIDT, I.; TOPSØE, H.; CHRISTENSEN, C. H. Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites. **Catalysis Today**, v. 128, n. 3 – 4, p. 117 – 122, 2007.

CORREIA, I. M. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAÚJO, A. S.; SOUSA, E. M. B. D. Thermal stability during pyrolysis of sunflower oil produced in the northeast of Brazil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.109, p. 967-974, 2012.

COSTA, F. J. P.; RODRIGUES, M. G. Estratégias de Desenvolvimento da América Latina e Caribe face à Transição de Paradigmas Energéticos-Ambientais e no âmbito da Atual Configuração da Economia Mundial. **CONGRESSO INTERNACIONAL DA FEDERAÇÃO INTERNACIONAL DE ESTUDOS SOBRE AMÉRICA LATINA E CARIBE**, 15. Anais. Valênci: UPV, 2011.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; OLIVEIRA, C. J.; TELEKEN, J. G.; MEIER, T. W.; DIETER, J.; SAMPAIO, S. C.; BORSATTO, D. Oxidative stability of biodiesel blends derived from different fatty materials. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p.135 - 140, 2016.

CROSSLEY, A.; HEYES, T. D.; HUDSON, B. J. F. Effect of heat on pure triglycerides. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 39, p. 9 – 14, 1962.

DA SILVA, D. C.; NETO, A. O. W.; PERES, A. E. C.; NETO, A. A. D.; DANTAS, T. N. C. Removal of oil from produced water by ionic flocculation using saponified babassu coconut oil. **Journal of Materials Research and Technology**, 2020.

DA SILVA, V. T.; SOUSA, L. A. Catalytic upgrading of fats and vegetable oils for the production of fuels. **Chapter 3 -The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals**, p. 67-92, 2013.

DAMARTZIS, T.; ZABANIOTOU, A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 366 – 78, 2011.

DASTYAR, W.; RAHEEM, A.; HE, J.; ZHAO, M. Biofuel Production Using Thermochemical Conversion of Heavy Metal-Contaminated Biomass (HMCB) Harvested from Phytoextraction Process. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 759 – 785, 2019.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 1357-1378, 2001.

DEMIRBAS, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. **Applied Energy**, v. 86, p. S108-S117, 2009.

DIA, V. P.; GARCIA, V. V.; MABESA, R. C.; TECSON-MENDOZA, E. M. Comparative physicochemical characteristics of virgin coconut oil produced by different methods. **The Philippine Agricultural Scientist**, v. 88, p. 462 – 475, 2005.

DJINOVIĆ, P.; TOMSE, T.; GRDADOLNIK, J.; BOZIC, S.; ERJAVEC, B.; ZABILSKIY, M.; PINTAR, A. Natural aluminosilicates for catalytic depolymerization of polyethylene to produce liquid fuel-grade hydrocarbons and low olefins. **Catalysis Today**, v. 258, p. 648 – 59, 2015.

DROZIN, D.; SOZYKIN, S.; IVANOVA, N.; OLENCHIKOVA, T.; KRUPNOVA, T.; KRUPINA, N.; AVDIN, V. Kinetic calculation: Software tool for determining the kinetic parameters of the thermal decomposition process using the Vyazovkin Method. **SoftwareX**, v. 11, p. 1003 – 1059, 2020.

ELFADLY, A.; ZEID, I.; YEHIA, F.; ABOUELELA, M.; RABIE, A. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay, **Fuel Processing Technology**, v. 163, p. 1 – 7, 2017.

ENGTRAKUL, C.; MUKARAKATE, C.; STARACE, A. K.; MAGRINI, K. A.; ROGERS, A. K.; YUNG, M. M. Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors, **Catalysis Today**, v. 269, p. 175 – 181, 2016.

FAN, L.; ZHANG, H.; LI, J.; WANG, Y.; LENG, L.; LI, J.; YAO, Y.; LU, Q.; YUAN, W.; ZHOU, W. Algal biorefinery to value-added products by using combined processes based on thermochemical conversion: A review. **Algal Research**, v. 47, p. 1018-1019, 2020.

FARIA, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI, N. R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, v. 27, 2002.

FEKHAR, B.; ZSINKA, V.; MISKOLCZI, N. Thermo-catalytic co-pyrolysis of waste plastic and paper in batch and tubular reactors for in-situ product improvement. **Journal of Environmental Management**, v. 269, n. 110741, 2020.

FERMOSO, J.; HERNANDO, H.; JANA, P.; MORENO, I.; PŘECH, J.; OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M.; ČEJKA, J.; SERRANO, D. P. Lamellar and pillared ZSM-5 zeolites modified with MgO and ZnO for catalytic fast-pyrolysis of eucalyptus woodchips. **Catalysis Today**, v. 277, p. 171 – 181, 2016.

FEROLDI, M.; CREMONEZ, P. A.; OLIVEIRA, C. J.; ESTEVAM, A.; MEIER, T. W.; TELEKEN, J. G. Oxidative stability of biodiesel blends derived from waste frying oils. **Acta Scientiarum Technology**, v. 39, n. 3, p. 375 - 378, 2017.

FERRARI, V. C. G. M.; AZEVEDO, M. F. P.; DAVID, L. H.; LOURENÇO, V. L. Estudo da Cinética de Cura de um Pré-impregnado de Resina Epoxídica/Fibra de Carbono pelo Método Isoconversional. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 123-128, 2014.

FERRAZ, E.; ANDREJKOVICOVÁ, S.; VELOSA, A. L.; SILVA, A. S.; ROCHA, F. Synthetic zeolite pellets incorporated to air lime-metakaolin mortars: Mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 69, p. 243-252, 2014.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers, **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Part A, v. 70, p. 487, 1966.

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Pyrolysis–GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 103 – 111, 2004.

FRÉTY, R.; DA ROCHA, M. G. C.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. M.; PADILHA, J. F.; BORGES, L. E. P.; GONZALEZ, W. A. Cracking and hydrocracking of triglycerides for renewable liquid fuels: alternative processes to transesterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 7, p. 1206-1220, 2011.

FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A.; SANTOS, M. R.; PADILHA, J. F.; AZEVEDO, A. F.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. M. Flash pyrolysis of model compounds adsorbed on catalyst surface: A method for screening catalysts for cracking of fatty molecules. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p. 56 – 64, 2014, (a).

FRÉTY, R.; SANTOS, M. R.; SALES, R. F.; SILVA, A. O. S.; BARBOSA, C. B. M.; PACHECO, J. G. 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. 0, p. 1-11, 2014, (b).

GALARNEAU, A.; VILLEMET, F.; RODRIGUEZ, J.; FAJULA, F.; COASNE, B. Validity of the *t*-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials. **Langmuir**, v. 30, n. 44, p. 13266 - 13274, 2014.

GIANNETTO, G. P. **Zeolitas – Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Editorial Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas, p. 170, 2000.

GIBSON, N.; KUCHENBECKER, P.; RASMUSSEN, K.; HODOROABA, V.; RAUSCHER, H. Volume-specific surface area by gas adsorption analysis with the BET method. **Measurement Processes for Nanoparticles - Micro and Nano Technologies**, p. 265 – 294, 2020.

GIRÃO, A. V.; CAPUTO, G.; FERRO, M. C. Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 75, p. 153 – 168, 2017.

GOLLAKOTA, A. R. K.; KAWALE, H. D.; KISHORE, N.; GU, S. A Review on Hydrothermal Liquefaction of Biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1378 - 1392, 2018.

GONÇALVES, M. L.; DIMITROV, L. D.; JORDÃO, M. H.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations. **Catalysis Today**, v. 133 –135, p. 69 – 79, 2008.

GUNASEKAR, N.; MOHAN, C. G.; PRAKASH, R.; KUMAR, L. S. Utilization of coconut shell pyrolysis oil diesel blends in a direct injection diesel engine. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

HAMEED, S.; SHARMA, A.; PAREEK, V.; WU, H.; YU, Y. A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models. **Biomass and Bioenergy**, v. 123, p. 104 – 122, 2019.

HE, P.; SHAN, W.; XIAO, Y.; SONG, H. Performance of Zn/ZSM-5 for *in situ* catalytic upgrading of pyrolysis bio-oil by methane. **Topics in Catalysis**, v. 59, p. 86-93, 2016.

HIGMAN, E. B.; SCHMELTZ, I.; HIGMAN, H. C.; CHORTYK, O. T. Studies on thermal degradation of naturally occurring materials. 2. Products from pyrolysis of triglycerides at 400 degrees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 21, n. 2, p. 202 – 204, 1973.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, v.106, p. 4044-4098, 2006.

ICDD - The International Centre for Diffraction Data. Disponível em: <<http://www.icdd.com/>>. Acesso em: 22 set. 2019.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSI, N. N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. **Fuel Processing Technology**, v. 51, p. 101-125, 1997.

IEA - International Energy Agency. World Energy Outlook 2016, OECD/IEA, Paris, 2016.

INOUE, T.; HISATSUGU, H.; ISHIKAWA, R.; SUZUKI, M. Solid–liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures: 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 127, n. 2, p. 161 – 173, 2004.

IPCC. **The Intergovernmental Panel on Climate Change**, Madri - EPS. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/>>. Acesso em: 21 mai. 2021.

ISLAM, M. M.; HASANUZZAMAN, M.; PANDEY, A. K.; RAHIM, N. A. Modern energy conversion technologies. **Energy for Sustainable Development Demand, Supply, Conversion and Management**, p. 19-39, 2020.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physisorption data for gas/solid systems**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

JAE, J.; TOMPSETT, G. A.; FOSTER, A. J.; HAMMOND, K. D.; AUERBACH, S. M.; LOBO, R. F.; HUBER, G. W. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion, **Journal of Catalysis**, v. 279, p. 257 – 268, 2011.

JESKE, H.; SCHIRP, A.; CORNELIUS, F. Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and polypropylene in wood plastic composites (WPC). **Thermochimica Acta**, v. 543, p. 165-171, 2012.

JULIAN, I.; ROEDERN, M. B.; HUESO, J. L.; IRUSTA, S.; BADEN, A. K.; MALLADA, R.; DAVIS, Z.; SANTAMARIA, J. Supercritical solvothermal synthesis under reducing conditions to increase stability and durability of Mo/ZSM-5 catalysts in methane dehydroaromatization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 263, p. 1160 - 1183, 2020.

- KABIR, G.; HAMEED, B. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 945 – 967, 2017.
- KAR, Y.; GÜRBÜZ, Z. Application of blast furnace slag as a catalyst for catalytic cracking of used frying sunflower oil, **Energy Exploration and Exploitation**, v. 34, p. 262 – 272, 2016.
- KELKAR, S.; SAFFRON, C. M.; LI, Z. L.; KIM, S. S.; PINNAVAIA, T. J.; MILLER, D. J.; KRIEGEL, R. Aromatics from biomass pyrolysis vapour using a bifunctional mesoporous catalyst. **Green Chemistry**, v. 16, p. 803 – 812, 2014.
- KHAN, S.; LUP, A. N. K.; QURESHI, K. M.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W.; PATAH, M. F. A. A review on deoxygenation of triglycerides for jet fuel range hydrocarbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, p. 1 – 24, 2019.
- KIM, S.; LEE, Y.; LIN, K. A.; HONG, E.; KWON, E. E.; LEE, J. The valorization of food waste via pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, p. 1208-1216, 2020.
- KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702 – 1706, 1957.
- KITAMURA, K. Studies of pyrolysis of triglycerides. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 44, p. 1606 – 1609, 1971.
- KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. **The Biodiesel Handbook**. AOCS Press, Champaign, IL, 2005.
- KOSTYNIUK, A.; KEY, D.; MDLELENI, M. Effect of Fe-Mo promoters on HZSM-5 zeolite catalyst for 1-hexene aromatization. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 23, n. 5, p. 612 – 626, 2019.
- KRAIEM, T.; BEN HASSEN, A.; BELAYOUNI, H.; JEGUIRIM, M. Production and characterization of bio-oil from the pyrolysis of waste frying oil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 99 – 51, 2017.
- KUBICKA, D.; KALUZA, L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. **Applied catalysis A: General**, v. 372, p.199-208, 2010.
- KUBŮ, M.; MILLINI, R.; ŽILKOVÁ, N. 10-ring Zeolites: Synthesis, characterization and catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 324, p. 3 – 14, 2019.
- LHAMAS, D. E. L. **Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*elaeis guineensis*) e do óleo de buriti (*mauritia flexuosa* l.) para produção de biocombustível**. Tese de Doutorado. Bélem, PA: UFPA, 2013.
- LI, B.; LI, S.; LI, N.; CHEN, H.; ZHANG, W.; BAO, X.; LIN, B. Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, p. 244-253, 2006.
- LI, H.; NIU, S.; LU, C. Thermal Characteristics and Kinetic Calculation of Castor Oil Pyrolysis. **Procedia Engineering**, v. 205, p. 3711 – 3716, 2017.

LI, H.; ZHOU, N.; DAI, L.; CHENG, Y.; COBB, K.; CHEN, P.; RUAN, R. Effect of lime mud on the reaction kinetics and thermodynamics of biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 310, p. 1234 - 1275, 2020.

LI, J.; LI, X.; ZHOU, G.; WANG, W.; WANG, C.; KOMARNENI, S.; WANG, Y. Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions. **Applied catalysis A: General**, v. 470, p. 115 – 122, 2014.

LI, T.; CHENG, J.; HUANG, R.; ZHOU, J.; CEN, K. Conversion of waste cooking oil to jet biofuel with nickel-based mesoporous zeolite Y catalyst, **Bioresource Technology**, v. 197, p. 289 – 294, 2015.

LI, T.; CHENG, J.; HUANG, R.; ZHOU, J.; CEN, K. Conversion pathways of palm oil into jet biofuel catalyzed by mesoporous zeolites. **The Royal Society of Chemistry**, v. 6, p. 103965 – 103972, 2016.

LI, X.; LUO, X.; JIN, Y.; LI, J.; ZHANG, H.; ZHANG, A.; XIE, J. Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 3762 – 3797, 2018.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. L.; SANTOS JR., J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, 2007.

LIU, H.; AHMAD, M. S.; ALHUMADE, H.; ELKAMEL, A.; SAMMAK, S.; SHEN, B. A hybrid kinetic and optimization approach for biomass pyrolysis: The hybrid scheme of the isoconversional methods, DAEM, and a parallel-reaction mechanism. **Energy Conversion and Management**, v. 208, p. 1125 – 1131, 2020, (b).

LIU, H.; LI, Y.; SHEN, W.; BAO, X.; XU, Y. Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts: The reactivity of MoCx species formed from MoOx associated and non-assocoated with Bronsted acid sites. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, p. 79-88, 2005.

LIU, H.; LI, Y.; SHEN, W.; BAO, X.; XU, Y. Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts in the absence of oxygen: effects of silanation in HZSM-5 zeolite. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 65-73, 2004.

LIU, N. R.; RAHMAN, M. M.; SARKER, M.; CHAI, M.; LI, C.; CAI, J. A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure. **Fuel Processing Technology**, v. 199, p 106301 – 106316, 2020.

LIU, T.; CAO, J.; ZHAO, X.; WANG, J.; REN, X.; FAN, X.; ZHAO, Y.; WEI, X. *In situ* upgrading of Shengli lignite pyrolysis vapors over metal-loaded HZSM-5 catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 19 – 26, 2017.

LIU, Y.; HOU, H.; WANG, B. Thermal decomposition of vegetable insulating oils from reactive molecular dynamics. **Chemical Physics Letters**, v. 746, p. 1372-1384, 2020.

LONG, Y.; YU, Y.; WU, H. Mechanistic insights into the primary reactions during acid-catalysed pyrolysis of levoglucosan at 80-140 °C. **Fuel**, v. 268, p. 1173 – 1190, 2020.

LÓPEZ-MARTÍN, A.; CABALLERO, A.; COLÓN, G. Structural and surface considerations on Mo/ZSM-5 systems for methane dehydroaromatization reaction. **Molecular Catalysis**, v. 486, p. 1107 – 1187, 2020.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**, v. 53, n. 308, p. 463 – 470, 2006.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D.C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2351-2368, 2007.

MAHER, K. D.; KIRKWOOD, K. M.; GRAY, M. R.; BRESSLER, D. C. Pyrolytic Decarboxylation and Cracking of Stearic Acid. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n.15, p. 5328 – 5336, 2008.

MANCIO, A. A.; DA COSTA, K. M. B.; FERREIRA, C. C.; SANTOS, M. C.; LHAMAS, D. E. L.; DA MOTA, S. A. P. Thermal catalytic cracking of crude palm oil at pilot scale: effect of the percentage of Na₂CO₃ on the quality of biofuels. **Industrial Crops and Products**, v. 91 p. 32 - 43, 2016.

MANCIO, A. A.; DA COSTA, K. M. B.; FERREIRA, C. C.; SANTOS, M. C.; LHAMAS, D. E. L.; DA MOTA, S. A. P. Process analysis of physicochemical properties and chemical composition of organic liquid products obtained by thermochemical conversion of palm oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 123, p. 284 – 295, 2017.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**, v. 86, p. 906 – 910, 2007.
MARTINS, G. B. C.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. Processos Térmicos em Óleos e Gorduras. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 16-25, 2013.

MASUCHI, M.; CELEGHINI, R.; GONÇALVES, L. G.; GRIMALDI, R. Quantification of TBHQ (terc-butyl hydroquinone) and oxidative stability evaluation of commercial sunflower oils. **Química Nova**, v. 31, 2008.

MAYER, F. M.; TEIXEIRA, C. M.; PACHECO, J. G. A.; DE SOUZA, C. T.; BAUER, D. V.; CARAMÃO, E. B.; ESPÍNDOLA, J. S.; TRIERWEILER, J. O.; LOPEZ, O. W. P.; ZINI, C. A. Characterization of analytical fast pyrolysis vapors of medium-density fiberboard (mdf) using metal-modified HZSM-5. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 136, p. 87-95, 2018.

MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 47 – 54, 2002.

MENARES, T.; HERRERA, J.; ROMERO, R.; OSORIO, P.; ARTEAGA-PÉREZ, L. E. Waste tires pyrolysis kinetics and reaction mechanisms explained by TGA and Py-GC/MS under kinetically-controlled regime. **Waste Management**, v. 102, p. 21 – 29, 2020.

MIHALCIK, D. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 224-232, 2011.

MO, N.; TANDAR, W.; SAVAGE, P. E. Aromatics from saturated and unsaturated fatty acids via zeolite catalysis in supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 102, p. 73 – 79, 2015.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

MOTA, S. A. P.; MANCIO, A. A.; LHAMAS, D. E. L.; DE ABREU, D. H.; DA SILVA, M. S.; DOS SANTOS, W. G.; DE CASTRO, D. A. R.; DE OLIVEIRA, R. M.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 1-11 2014.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**, IEditora, São Paulo, 2002, 300p.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Mild hydrotreating of bio-oils with varying oxygen content produced via catalytic fast pyrolysis. **Fuel**, v. 245, p. 360 – 367, 2019.

MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DE SENA, R. F.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Thermal investigation of plastic solid waste pyrolysis via the deconvolution technique using the asymmetric double sigmoidal function: Determination of the kinetic triplet, thermodynamic parameters, thermal lifetime and pyrolytic oil composition for clean energy recovery. **Energy Conversion and Management**, v. 200, p. 1120 – 1131, 2019.

MURRAY, P.; WHITE, J. Kinetics of the thermal dehydration of clays. IV. Interpretation of the differential thermal analysis of the clay minerals. **Ceramic Society**, v. 54, p. 204-237, 1955.

MUTALIB, M. A.; RAHMAN, M. A.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; JAAFAR, J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. **Membrane Characterization**, p. 161 – 179, 2017.

NADERI, M. Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). **Progress in Filtration and Separation**, p. 585 – 608, 2015.

NAWAR, W. W. Thermal decomposition of lipids – a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 17, p. 18 – 21, 1969.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 611 – 630, 2011.

NOBRE, C. B.; SOUSA, E. O.; CAMILO, C. J.; MACHADO, J. F.; SILVA, J. M. F. L.; FILHO, J. R.; COUTINHO, H. D. M.; COSTA, J. G. M. Antioxidative effect and phytochemical profile of natural products from the fruits of “babacu” (*Orbignia speciose*) and “buriti” (*Mauritia flexuosa*). **Food and Chemical Toxicology**, v. 121, p. 423 – 429, 2018.

OI, L. E.; CHOO, M.; LEE, H. V.; RAHMAN, N. A.; JUAN, J. C. Mesoporous and other types of catalysts for conversion of non-edible oil to biogasoline via deoxygenation. **Sustainable Bioenergy - Advances and Impacts**, p. 257 – 281, 2019.

ONG, H. C.; CHEN, W.; FAROOQ, A.; GAN, Y. Y.; LEE, K. T.; ASHOKKUMAR, V. Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, p. 109 – 226, 2019.

OOI, Y.S.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic Conversion of Fatty Acids Mixture to Liquid Fuels over Mesoporous Materials. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 84, p. 295-302, 2005.

OOI, Y.S.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic Cracking of Used Palm Oil and Palm Oil Fatty Acids Mixture for the Production of Liquid Fuel: Kinetic Modeling. **Energy and Fuel**, v. 18, n. 5, 1555, 2004.

OSMAN, A. I.; ABDELKADER, A.; FARRELL, C.; ROONEY, D.; MORGAN, K. Reusing, recycling and up-cycling of biomass: A review of practical and kinetic modelling approaches. **Fuel Processing Technology**, v. 192, p. 179 – 202, 2019.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data, Bull. **The Chemical Society of Japan**, v. 38, p. 1881, 1965.

PANG, S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. **Biotechnology Advances**, v. 37, p. 589-597, 2019.

PANWAR, N. L.; KOTHARI, R.; TYAGI, V. V. Thermo chemical conversion of biomass – Eco friendly energy routes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 1801-1816, 2012.

PARK, H. C.; CHOI, H. S. Fast pyrolysis of biomass in a spouted bed reactor: Hydrodynamics, heat transfer and chemical reaction. **Renewable Energy**, v. 143, p. 1268 – 1284, 2019.

PAULA, T. P.; MARQUES, M. F. V.; DA COSTA MARQUES, M. R. Influence of mesoporous structure ZSM-5 zeolite on the degradation of Urban plastics waste. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, p. 3689 – 3699, 2019.

PAYRA P.; DUTTA, P.K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. U.S.A: Marcel Dekker, Inc., EUA, 2003.

PENG, B.; YAO, Y.; ZHAO, C.; LERCHER, J. A. Towards quantitative conversion of microalgae oil to diesel-range alkanes with bifunctional catalysts. **Angewandte Chemie**, v. 124, n. 9, p. 2114 – 2117, 2012.

PONTE, F. A. F.; RODRIGUES, J. S.; MALVEIRA, J. Q.; RAMOS FILHO, J. A. S.; ALBUQUERQUE, M. C. G. Avaliação físico-química dos óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*) com elevado índice de acidez e dos ácidos graxos (C6 a C16). **Scientia Plena**, v. 13, n.08, p. 5301 – 5309, 2017.

PRADO, C. M. R.; FILHO, N. R. A. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 338-347, 2009.

QIAO, K.; ZHOU, F.; HAN, Z.; FU, J.; MA, H.; WU, G. Synthesis and physicochemical characterization of hierarchical ZSM-5: effect of organosilanes on the catalyst properties and performance in the catalytic fast pyrolysis of biomass. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 274, p. 190 – 197, 2019.

QUIRINO, R. L. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja**. Dissertação de Mestrado em Química. Brasília, DF: UnB, 2006.

RAHMAN, M. M.; LIU, R.; CAI, J. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. **Fuel Processing Technology**, v. 180, p. 32 – 46, 2018.

RAM, M.; MONDAL, M. K. Investigation on fuel gas production from pulp and paper waste water impregnated coconut husk in fluidized bed gasifier via humidified air and CO₂ gasification. **Energy**, v. 178, p. 522 – 529, 2019.

RAMANI, R.; SRIVASTAVA, J.; ALAM, S. Application of model-free kinetics to the thermal and thermo-oxidative degradation of poly(3-hexyl thiophene). **Thermochimica Acta**, v. 499, p. 34-39, 2010.

RANUCCI, C. R.; ALVES, H. J.; MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; BARICCATTI, R. A.; DE OLIVEIRA, C. R.; DA SILVA, E. A. Potential alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas* L.), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 860 – 869, 2018.

RATHNASAMY, R.; ALAGAN, V. A facile synthesis and characterization of α -MoO₃ nanoneedles and nanoplates for visible-light photocatalytic application. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 102, p. 146 – 152, 2018.

RAYMUNDO, L. M.; MULLEN, C. A.; STRAHAN, G. D.; BOATENG, A. A.; TRIERWEILER, J. O. Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors via in Situ and ex Situ Thermal and Biochar Promoted Upgrading. **Energy Fuels**, v. 33, n. 3, p. 2197 – 2207, 2019.

RAZZAQ, M.; ZEESHAN, M.; QAISAR, S.; IFTIKHAR, H.; MUNEER, B. Investigating use of metal-modified HZSM-5 catalyst to upgrade liquid yield in co-pyrolysis of wheat straw and polystyrene. **Fuel**, v. 257, p. 116 – 119, 2019.

REN, J.; CAO, J.; ZHAO, X.; YANG, F.; WEI, X. Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 116, p. 1026-1094, 2019.

REN, N.; BRONIĆ, J.; SUBOTIĆ, B.; XIN-CHUN, L.; ZHI-JIAN, Y.; TANG, Y. Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 1: Influence of alkalinity on the structural, particulate and chemical properties of the products. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 139, n. 1 – 3, p. 197 – 206, 2011.

REN, X.; CAO, J.; ZHAO, X.; YANG, Z.; LIU, T.; FAN, X.; ZHAO, Y.; WEI, X. Catalytic upgrading of pyrolysis vapors from lignite over mono/bimetal-loaded mesoporous HZSM-5. *Fuel*, v. 218, p. 33-40, 2018.

RENZ, M. Ketonization of Carboxylic Acids by Decarboxylation: Mechanism and Scope. *European Journal of Organic Chemistry*, p. 979 – 988, 2005.

ROGERS, K. A.; ZHEN, Y. Selective Deoxygenation of Biomass-Derived Bio-oils within Hydrogen-Modest Environments: A Review and New Insights. *Chemistry, Sustainability, Energy and Materials*, v. 9, p. 1750 – 1772, 2016.

SAJEEB, A.; RAJENDRAKUMAR, P. K. Comparative evaluation of lubricant properties of biodegradable blend of coconut and mustard oil. *Journal of Cleaner Production*, v. 240, p. 118 – 255, 2019.

SANDOVAL-DÍAZ, L. E.; GONZÁLEZ-AMAYA, J. A.; TRUJILLO, C. A. General aspects of zeolite acidity characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 215, p. 229 – 243, 2015.

SANG, O. Y.; TWAIQ, F.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Biofuel production from catalytic cracking of palm oil. *Energy Sources*, v. 25, n. 9, p. 859-869, 2003.

SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.; CALDEIRA, V. P. S.; FARIAS, M. F.; FERNANDES, V. J.; ARAÚJO, A. S. Kinetic study and thermoxidative degradation of palm oil and biodiesel. *Thermochimica Acta*, v. 592, p. 18-22, 2014.

SANTOS, M. R.; ARIAS, S.; PADILHA, J. F.; CARNEIRO, M. C. N.; SALE, E. A.; PACHECO, J. G. A.; FRÉTY, R. Catalytic cracking of palmitic and oleic acids pre-adsorbed on γ -alumina. *Catalysis Today*, v. 344, p. 234 – 239, 2020.

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, 2015.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel*, v. 66, n. 10, p. 1372-1378, 1987.

SERAPIGLIA, M. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; CORTESE, L. M.; BONOS, S. A.; HOFFMAN, L. Evaluation of the impact of compositional differences in switchgrass genotypes on pyrolysis product yield. *Industrial Crops and Products*, v. 74, p. 957 – 968, 2015.

SHARIFZADEH, M.; SADEQZADEH, M.; GUO, M.; BORHANI, T. N.; KONDA, N. V. S. N. M.; GARCIA, M. C.; WANG, L.; HALLETT, J.; SHAH, N. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 71, p. 1 – 80, 2019.

SHIN, S.; IM, S. I.; KWON, E. H.; NA, J.; NHO, N. S.; LEE, K. B. Kinetic study on the nonisothermal pyrolysis of oil sand bitumen and its maltene and asphaltene fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 124, p. 658 – 665, 2017.

SILVA, A. O. S. **Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólicas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos.** Tese de Doutorado. Rio Grande do Norte, RN: UFRN, 2004.

SILVA, B. J. B. **Obtenção de materiais com estrutura hierárquica de poros através da dessilicatação da zeólita ZSM-22.** Dissertação de Mestrado. Maceió, AL: UFAL, 2017.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. **Caracterização de materiais catalíticos.** Qualificação de Doutorado. São José dos Campos, SP: INPE, 2008.

SINGH, H. K. G.; YUSUP, S.; QUITAIN, A. T.; KIDA, T.; SASAKI, M.; CHEAH, K. W.; AMEEN, M. Production of gasoline range hydrocarbons from catalytic cracking of linoleic acid over various acidic zeolite catalysts. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 34039 – 34046, 2019.

SINGH, R. K.; PANDEY, D.; PATIL, T.; SAWARKAR, A. N. Pyrolysis of banana leaves biomass: Physico-chemical characterization, thermal decomposition behavior, kinetic and thermodynamic analyses. **Bioresource Technology**, v. 310, p. 1234 – 1264, 2020.

SIWAL, S. S.; ZHANG, Q.; SUN, C.; THAKUR, S.; GUPTA, V. K.; THAKUR, V. K. Energy production from steam gasification processes and parameters that contemplate in biomass gasifier – A review. **Bioresource Technology**, v. 297, p. 1224-1281, 2020.

SKALNY, J.; BODOR, E. E; BRUNAUER, S. Investigations of a complete pore-structure analysis. III. Analysis of carbon adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.37, n. 2, p. 476-483, 1971.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SNÅRE, M.; KUBIČKOVÁ, I.; MÄKI-ARVELA, P.; ERÄNEN, K.; MURZIN, D. Y. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 16, p. 5708-5715, 2006.

SONWANE, C. G.; LUDOVICE, P. J. A note on micro- and mesopores in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 238, p. 135-137, 2005.

SORIA-VERDUGO, A.; GOOS, E.; GARCÍA-HERNANDO, N.; RIEDEL, U. Analyzing the pyrolysis kinetics of several microalgae species by various differential and integral isoconversional kinetic methods and the Distributed Activation Energy Model. **Algal Research**, v. 32, p. 11 – 29, 2018.

SOUSA, L. V.; SILVA, A. O. S.; SILVA, B. J. B.; TEIXEIRA, C. M.; ARCANJO, A. P.; FRETY, R.; PACHECO, J. G. A. Fast synthesis of ZSM-22 zeolite by the seed-assisted method of crystallization with methanol. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, p. 192 – 200, 2017.

SOUZA-AGUIAR, E. F., TRIGUEIRO, F. E., ZOTIN, F. M. Z. The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts. **Catalysis Today**, v. 218-219, p. 115-122, 2013.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

SUAREZ, P. A. Z; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 3593-3601, 2007.

SUN, X.; SARTIPI, S.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Effect of pretreatment atmosphere on the activity and selectivity of Co/mesoHZSM-5 for Fischer-Tropsch synthesis. **New Journal of Chemistry**, v. 40, p. 4167 – 4177, 2016.

TAMUNAIDU, P.; BHATIA, S. Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: optimization studies. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 18, p. 3593-3601, 2007.

TAYLOR, G. J.; MARTEL, L. M. V.; LUCEY, P. G.; GILLIS-DAVIS, J. J.; BLAKE, D. F.; SARRAZIN, P. Modal analyses of lunar soils by quantitative X-ray diffraction analysis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 266, p. 17 – 28, 2019.

TEIXEIRA, C. M.; FRÉTY, R.; BARBOSA, C. B. M.; SANTOS, M. R.; BRUCE, E. D.; PACHECO, J. G. A. Mo influence on the kinetics of jatropha oil cracking over Mo/HZSM-5 catalysts. **Catalysis Today**, v. 279, p. 202-208, 2017.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TORRES-GARCÍA, E.; RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; ABURTO, J. Pyrolytic degradation of peanut shell: Activation energy dependence on the conversion. **Waste Management**, v. 106, p. 203 – 212, 2020.

TORRES-GARCÍA, M.; GARCÍA-MARTÍN, J. F.; AGUILAR, F. J. J.; BARBIN, D. F.; ÁLVAREZ-MATEOS, P. Vegetable oils as renewable fuels for power plants based on low and medium speed diesel engines. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 3, p. 953 – 961, 2020.

TSHIKESHO, R. S.; KUMAR, A.; HUHNKE, R. L.; APBLETT, A. Catalytic co-pyrolysis of red cedar with methane to produce upgraded biooil. **Bioresource Technology**, v. 285, p. 121-129, 2019.

TWAIQ, F. A.; ZABIDI, N. A. M.; BHATIA, S. Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 9, p. 3230-3237, 1999.

TWAIQ, F. A.; ZABIDI, N. A. M.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 84, p. 105-120, 2003.

ULLAH, Z.; KHAN, A. S.; MUHAMMAD, N.; ULLAH, R.; ALQAHTANI, A. S.; SHAH, S. N.; GHANEM, O. B.; BUSTAM, M. A.; MAN, Z. A review on ionic liquids as perspective catalysts in transesterification of different feedstock oil into biodiesel. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 673-686, 2018.

VALMALETTE, J. C.; HOURIET, R.; HOFMANN, H. Formation of N₂O during the thermal decomposition of ammonium salts (NH₄)_aM_xO_y (M = V, Cr, Mo and W). **Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 317-329, 1997.

VECCHIO, S.; CAMPANELLA, L.; NUCCILLI, A.; TOMASSETTI, M. Kinetic study of thermal breakdown of triglycerides contained in extra-virgin olive oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, p. 51 – 56, 2008.

VERBOEKEND, D.; PÉREZ - RAMÍREZ, J. Towards a Sustainable Manufacture of Hierarchical Zeolites. **Chemistry, Sustainability, Energy and Materials**, v. 7, p. 753 – 764, 2014.

VICHAPHUND, S.; AHT-ONG, D.; SRICHAROENCHAIKUL, V.; ATONG, D. Effect of crystallization temperature on the in situ valorization of physic nut (*Jatropha curcus* L.) wastes using synthetic HZSM-5 catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 1883-1890, 2014.

VICHAPHUND, S.; AHT-ONG, D.; SRICHAROENCHAIKUL, V.; ATONG, D. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods. **Renewable Energy**, v. 79, p. 28 – 37, 2015.

VINHAL, J. O.; LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A. Analytical pyrolysis of the kernel and oil of babassu palm (*Orbignya phalerata*). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 73 - 81, 2014.

VONGHIA, E.; BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina, **Energy and Fuel**, v. 9, p. 1090-1096, 1995.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1-19, 2011.

WALLACE-WELLS, D. The uninhabitable Earth: Life after warming. New York: **Tim Duggan Books**, p. 272, 2019.

WANG, F.; XU, J.; JIANG, J.; LIU, P.; LI, F.; YE, J.; ZHOU, M. Hydrotreatment of vegetable oil for green diesel over activated carbon supported molybdenum carbide catalyst. **Fuel**, v. 216, p. 738 – 746, 2018.

WANG, H.; LIN, H.; ZHENG, Y.; NG, S.; BROWN, H.; XIA, Y. Kaolin-based catalyst as a triglyceride FCC upgrading catalyst with high deoxygenation, mild cracking, and low dehydrogenation performances. **Catalysis Today**, v. 319, p. 164 – 171, 2019.

WANG, Y. P.; LIU, Y. H.; RUAN, R.; WEN, P. W.; WAN, Y. Q.; ZHANG, J. S. Microwave-assisted decarboxylation of sodium oleate and renewable hydrocarbon fuel production, **China Petroleum Processing and Petrochemical Technology**, v. 15, p. 19 – 27, 2013.

- WANG, Y. P.; LIU, Y. H.; RUAN, R.; WEN, P. W.; WAN, Y. Q.; ZHANG, J. S. Investigation of hydrocarbon generation mechanism by polarizing the carboxy-group of fatty acid salt with microwave radiation. **Asian Journal of Chemistry**, v. 26, p. 369 – 375, 2014.
- WANG, Y.; DAI, L.; SHAN, S.; ZENG, Q.; FAN, L.; LIU, Y.; RUAN, R.; ZHAO, Y.; ZHOU, Y. Effect of unsaturation degree on microwave-assisted pyrolysis of fatty acid salts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 247 – 251, 2016.
- WANG, Y.; KE, L.; PENG, Y.; YANG, Q.; DU, Z.; DAI, L.; ZHOU, N.; LIU, Y.; FU, G.; RUAN, R.; XIA, D.; JIANG, L. Characteristics of the catalytic fast pyrolysis of vegetable oil soapstock for hydrocarbon-rich fuel. **Energy Conversion and Management**, v. 213, p. 1128 – 1160, 2020.
- WANG, Y.; PANG, S. Investigation of hydrogen sulphide removal from simulated producer gas of biomass gasification by titanomagnetite. **Biomass Bioenergy**, v. 109, p. 61 – 70, 2018.
- WIGGERS, V. R.; MEIER, H. F.; WISNIEWSKI, A.; CHIVANGA BARROS, A. A.; WOLF MACIEL, M. R. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: a pilot plant study. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6570 – 6577, 2009.
- WU, L.; HU, X.; WANG, S.; HASAN, M. D. M.; JIANG, S.; LI, T.; LI, C. Acid-treatment of bio-oil in methanol: the distinct catalytic behaviours of a mineral acid catalyst and a solid acid catalyst, **Fuel**, v. 212, p. 412 – 421, 2018.
- XU, J.; JIANG, J.; ZHAO, J. Thermochemical conversion of triglycerides for production of drop-in liquid fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 331 – 340, 2016.
- YAN, X.; HU, J.; ZHANG, Q.; ZHAO, S.; DANG, J.; WANG, W. Chemical-looping gasification of corn straw with Fe-based oxygen carrier: Thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 303, p. 1204 – 1229, 2020.
- YANG, J.; HE, Q.; YANG, L. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass. **Applied Energy**, v. 250, p. 926 – 945, 2019.
- YANG, Z.; KUMAR, A.; APBLETT, A. W. Integration of biomass catalytic pyrolysis and methane aromatization over Mo/HZSM-5 catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 484 – 492, 2016.
- YANG, Z.; KUMAR, A.; APBLETT, A. W.; MONNEB, A. M. Co-Pyrolysis of torrefied biomass and methane over molybdenum modified bimetallic HZSM-5 catalyst for hydrocarbons production. **Green Chemistry**, v. 19, p. 757-768, 2017.
- YIGEZU, Z. D.; MUTHUKUMAR, K. Biofuel production by catalytic cracking of sunflower oil using vanadium pentoxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 341 – 347, 2015.
- YUKSEL Y. E. Energy, Environment and Education. In: Dincer I., Colpan C., Ezan M. (eds) Environmentally-Benign Energy Solutions. **Green Energy and Technology**. Springer, Cham, 2020.

- ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770-777, 2009.
- ZENOU, V. Y.; BAKARDJIEVA, S. Microstructural analysis of undoped and moderately Sc-doped TiO₂ anatase nanoparticles using Scherrer equation and Debye function analysis. **Materials Characterization**, v. 144, p. 287 – 296, 2018.
- ZEPPINI, P.; VAN DEN BERGH, J. C. J. M. Global competition dynamics of fossil fuels and renewable energy under climate policies and peak oil: A behavioural model. **Energy Policy**, v. 136, p. 110-907, 2020.
- ZHANG, S.; ZHANG, H.; LIU, X.; ZHU, S.; HU, L.; ZHANG, Q. Upgrading of bio-oil from catalytic pyrolysis of pretreated rice husk over Fe-modified ZSM-5 zeolite catalyst, **Fuel Processing Technology**, v. 175, p. 17 – 25, 2018.
- ZHANG, X.; LEI, H.; YADAVALLI, G.; ZHU, L.; WEI, Y.; LIU, Y. Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5. **Fuel**, v. 144, p. 33 - 42, 2015.
- ZHAO, T.; LI, F.; YU, H.; DING, S.; LI, Z.; HUANG, X.; LI, X.; WEI, X.; WANG, Z.; LIN, H. Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites and catalytic cracking of ethanol and oleic acid into light olefins. **Applied Catalysis A: General**, v. 575, p. 101 – 110, 2019.
- ZIOLEK, M.; NOWAK, I.; POLTORAK, H.; LEWANDOWSKA, A.; SOBCZAK, I. The possible use of Mesoporous molecular sieves for deodorization. **Porous Materials in Environmentally Friendly Processes Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 125, p. 691-698, 1999.
- ZYLBERSZTAJN, D.; MARQUES, C. A. S.; NASSAR, A. M.; PINHEIRO, C. M.; MARTINELLI, D. P.; ADEODATO S. NETO, J.; MARINO, M. K.; NUNES, R. Reorganização do agronegócio do babaçu no estado do Maranhão. Relatório técnico. Grupo Pensa - USP, São Paulo, 120pp, 2000.