

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

ÊNIO DIKRAN VASCONCELOS BRUCE

CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE ÁCIDO MIRÍSTICO VISANDO À
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE BIOMASSA OLEAGINOSA

RECIFE

2017

ÊNIO DIKRAN VASCONCELOS BRUCE

CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE ÁCIDO MIRÍSTICO
VISANDO À PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR
DE BIOMASSA OLEAGINOSA

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

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

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

Coorientadora: Profa. Dra. Celmy M^a B. de Menezes Barbosa

Recife
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

B887c Bruce, Ênio Dikran Vasconcelos.

Craqueamento termo-catalítico de ácido mirístico visando à produção de biocombustíveis a partir de biomassa oleaginosa / Ênio Dikran Vasconcelos Bruce. - 2017.

143 f., il., gráfs., tabs.

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

1. Engenharia Química. 2. Bio-óleo. 3. Catalisadores heterogêneos. 4. Cinética. 5. Pirólise. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade (Orientador). II. Barbosa, Celmy M^a B. de Menezes (Coorientadora). III. Título.

660.2 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG/2017-228

ÊNIO DIKRAN VASCONCELOS BRUCE

**CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE ÁCIDO MIRÍSTICO VISANDO À
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE BIOMASSA OLEGINOSA**

Linha de pesquisa: Produtos Químicos Industriais

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 09 de junho de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho/DEQ-UFPE
(Orientador)

Profa. Dra. Celmy M^a B. de Menezes Barbosa /DEQ-UFPE
(Coorientadora)

Prof. Dr. Luciano Costa de Almeida/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva/DEQ-UFAL
(Examinador Externo)

Prof. Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes/DEQ-UFBA
(Examinador Externo)

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler/DEQ-UFPE
(Examinador Externo)

A Elioneide, minha mãe, por toda dedicação e investimento ao longo da minha vida.

A minha esposa Marcela, pelo amor e paciência ao longo desse árduo trajeto.

E a minha filha Analívia, pelo renovo dado em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela graça de ter me concedido a oportunidade de realizar e concretizar mais essa etapa da minha vida.

A minha esposa, Marcela Bruce, pela compreensão, paciência e apoio nesse momento tão árduo e prazeroso da minha vida.

A minha filha, Analívia Bruce, por ter me motivado ainda mais a buscar uma melhora em minha vida.

A minha mãe, Elioneide Bruce, e Bárbara, minha irmã, por acompanhar toda minha trajetória e apoio incondicional.

Ao meu Pai, Douglas, mesmo distante, por me ter dado a base para essa conquista.

Aos meus orientadores, José Geraldo Pacheco Filho e Roger Fréty, por todos os ensinamentos, conselhos, paciência, dedicação, incentivo e amizade.

À professora Celmy Barbosa que me incentivou e me trouxe para o DEQ em um momento muito delicado de minha jornada.

Aos queridos amigos do Laboratório de Tecnologias e Processos Limpos: Marília Ramalho, Camila Teixeira, Jacicleide Andrade, Lenivaldo Valério, Ana Paula Arcanjo, Ana Paula Sena e Jhonatan Douglas.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, CETENE, e ao Laboratório de Combustível – LAC, pela imensa contribuição na caracterização dos catalisadores.

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

À FACEPE por financiar meu doutorado ao longo de quatro anos.

Aquele que habita no esconderijo do
Altíssimo, à sombra do Onipotente
descansará. Direi do Senhor: Ele é o
meu refúgio e a minha fortaleza, o meu
Deus, em quem confio.
(Salmos 91:1-2)

RESUMO

Na perspectiva de uma futura escassez dos combustíveis derivados do petróleo, uma alternativa que vem sendo utilizada para produção de biocombustíveis é o uso de óleos residuais com alto teor de ácidos graxos livres. O presente trabalho teve como objetivo estudar o craqueamento termo-catalítico do ácido mirístico (AM) como composto modelo de óleos residuais visando à produção de bio-óleo para uso como biocombustíveis e produtos químicos. Foram preparados catalisadores de molibdênio (10% Mo), via impregnação úmida, em suportes com diferentes níveis de acidez: SiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ e HZSM-5, também usados como catalisadores. Os materiais preparados foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de raios-X (DRX), medida de área superficial específica (BET), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e acidez via dessorção de piridina. Os craqueamentos termo-catalíticos foram realizados via TG e Py-GC/MS. Resultados de DRX mostram a fase MoO₃ presente sobre o SiO₂ e formação de Al₂(MoO₄)₃, para MoO₃/Al₂O₃ e MoO₃/SiO₂-Al₂O₃. No MoO₃/HZSM-5 não foram observados picos característicos de Mo. A cinética de craqueamento do AM, com uso da equação de Flynn-Wall-Ozawa, apresentou energias de ativação globais de 80 kJ mol⁻¹ para o AM puro e de 100, 207, 187 e 215 kJ mol⁻¹ para a reação em presença de SiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ e HZSM-5, respectivamente e de 61, 145, 138 e 134 kJ mol⁻¹, para os catalisadores contendo Mo. Observa-se nos catalisadores MoO₃/ γ -Al₂O₃, MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ e MoO₃/HZSM-5 que a presença de molibdênio diminuiu a energia de ativação quando comparado com o craqueamento utilizando os catalisadores sem Mo. Os resultados de pirólise mostram que o teor de hidrocarbonetos (HC) aumentou de 70,8% para 84,3%, 85,9%, 96,9% e 98,4%, na presença de SiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ e HZSM-5, respectivamente, sugerindo uma possível correlação da acidez do catalisador com a quantidade de HC formados. Com relação à minimização de oxigenados, a HZSM-5 e sílica-alumina se destacaram frente aos demais, apresentando teor de 0,57% e 0,6%, respectivamente.

Palavras-chave: Óleo residual. Bio-óleo. Catalisadores heterogêneos. Cinética. Pirólise.

ABSTRACT

Due to the future shortage of fuels derived from crude oil, the production of biofuels from residue oils with high content of free fatty acids is an attractive alternative. The aim of the present work is to study the thermo-catalytic cracking of myristic acid (MA) as a model compound of residue oils for the production of biofuels. Molybdenum catalysts (10% Mo) were prepared incipient wetness impregnation over supports with different acidity: SiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ and HZSM-5. Catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TG / DTG), X-ray diffraction (XRD), specific surface area (BET), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence spectrometry (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and acidity via desorption of pyridine. Catalytic cracking was performed via TG of MA for kinetic measurements and via a micro-pyrolyser system coupled to a GC/MS analyzer. XRD results show the MoO₃ phase when supported over SiO₂, and formation of Al₂(MoO₄)₃ when supported over Al₂O₃ and SiO₂-Al₂O₃. No Mo peaks were observed for MoO₃/HZSM-5. The kinetic model of MA cracking was developed using the Flynn-Wall-Ozawa equation, showing global apparent activation energies of 80 kJ mol⁻¹ for the pure MA of 100, 207, 187 and 215 kJ mol⁻¹ for the reaction in the presence of SiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ and HZSM-5 respectively and 61, 145, 138 and 134 kJ mol⁻¹, respectively for the Mo-containing catalysts MoO₃/ γ -Al₂O₃, MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ and MoO₃/HZSM-5. The presence of Mo decreased the activation energy when compared to cracking over catalysts without Mo. These values suggest that the presence Mo promoted the production of different products through different reactions pathways. Cracking results from the micro-pyrolyser reactions show that hydrocarbon content increased from 70.8% for pure MA to 84.3%, 85.9%, 96.9% and 98.4%, respectively for the cracking in the presence of SiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ and HZSM-5, suggesting a possible correlation of the acidity of the catalyst with the amount of HC formed. The cracking in the presence of HZSM-5 and SiO₂-Al₂O₃ produced the least amount of oxygen compounds.

Keywords: Residual oil. Bio-oil. Heterogeneous catalysts. Kinetics. Pyrolysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Principais óleos vegetais e gorduras animal usada na produção de biodiesel.....	20
Figura 2-	Representação esquemática da estrutura de um triacilglicerídeo insaturado.....	23
Figura 3-	Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações.....	31
Figura 4-	Transformações que a biomassa lignocelulósica sofre durante o pré-tratamento térmico.....	35
Figura 5-	Esquema conceitual do processo de pirólise rápida.....	42
Figura 6-	Mecanismo para a transferência de γ -hidrogênio. R, R' e R'' representam as cadeias de carbono saturadas ou insaturadas obtidas a partir dos ácidos graxos que constituem os triglicerídeos.....	49
Figura 7-	Mecanismo de β -eliminação para a degradação de triglicerídeos. (A) A molécula hipotética de triglicerídeo consiste em cadeias de carbono saturados e /ou insaturados representados por R, R', R''. (A') O processo de decomposição forma um intermediário altamente instável e (B) ácidos graxos, (C) ceteno, e (D) moléculas de acroleína.....	50
Figura 8-	Rotas reacionais para a degradação secundária de ácidos graxos através da (A) descarboxilação e (B) descarbonilação.....	51
Figura 9-	Pirólise de triglicerídeos (1), acarretando na produção de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) e sem (6) insaturações terminais. As equações apresentadas não estão balanceadas e os R's podem ser distintos em cada etapa.....	52
Figura 10-	Representação dos poliedros responsáveis pela formação MoO ₃ . (a) Uma projeção oblíqua e (b) Uma projeção no plano (0 1 0). A camada em tonalidade escura representa um plano inferior.....	55
Figura 11-	Formação de sítios ativos na estrutura do MoO ₃ . (a) Formação dos sítios superficiais coordenativamente insaturados durante a criação da superfície (1 0 0). (b) O átomo de oxigênio em cada unidade Mo-O-Mo da superfície (1 0 0) pode interagir somente com um átomo de Mo após clivagem. O outro átomo de Mo assume um número de coordenação menor (5) diferentemente do outro átomo de Mo que permanece com número de coordenação igual a 6. (c) A superfície (1 0 0) do MoO ₃ é finalizada com octaedros completos (com número de coordenação do Mo igual a 6) e (d) incompletos.....	56
Figura 12-	Esquema representativo de um sistema TG/DTG/DTA.....	64

Figura 13-	Esquema contendo o filamento de platina do canhão do micropirolisador; tubo de quartzo contendo amostra delimitada por lã de quartzo; linha de transferência conectada ao injetor do GC; Cromatógrafo gasoso (GC) acoplado a um espectrômetro de massa (MS).....	66
Figura 14-	Curvas TG/DTG/DTA do heptamolibdato de amônio tetra hidratado...	72
Figura 15-	Curvas TG/DTG para os precursores impregnados nos catalisadores (a) SiO ₂ , (b) γ -Al ₂ O ₃ e (c) SiO ₂ -Al ₂ O ₃	74
Figura 16-	Difratogramas dos sólidos SiO ₂ , 10% MoO ₃ /SiO ₂ e MoO ₃	76
Figura 17-	Difratogramas dos catalisadores SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , 10% MoO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e do MoO ₃	77
Figura 18-	Difratogramas dos catalisadores γ -Al ₂ O ₃ , 10% MoO ₃ /Al ₂ O ₃ e do MoO ₃	78
Figura 19-	Difratograma do MoO ₃ e dos catalisadores HZSM-5 e 10% MoO ₃ /HZSM-5 na região de 2 θ entre 5 - 50°	79
Figura 20-	Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores (a) SiO ₂ , (b) γ -Al ₂ O ₃ , (c) SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , (g) HZSM-5 e dos catalisadores (d)10% MoO ₃ /SiO ₂ , (e)10% MoO ₃ /Al ₂ O ₃ , (f)10% MoO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e (h) 10% MoO ₃ /HZSM-5.....	82
Figura 21-	Distribuição de poros dos catalisadores (a) SiO ₂ , (b) γ -Al ₂ O ₃ , (c) SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , (g) HZSM-5 e dos catalisadores (d)10% MoO ₃ /SiO ₂ , (e)10% MoO ₃ /Al ₂ O ₃ , (f)10% MoO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e (h) 10% MoO ₃ /HZSM-5.....	84
Figura 22-	Espectro no infravermelho de 1300-1800 cm ⁻¹ do ácido mirístico puro (AM).....	84
Figura 23-	Espectros no infravermelho na região de 3200-1600 cm ⁻¹ para AM e MoO ₃ puros, além dos catalisadores com e sem a presença de ácido mirístico.....	85
Figura 24-	Estrutura molecular do composto modelo ácido mirístico.....	86
Figura 25-	Espectros na região do infravermelho para as amostras: MoO ₃ , SiO ₂ , 10% MoO ₃ /SiO ₂ , γ -Al ₂ O ₃ , 10% MoO ₃ /Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e 10% MoO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	88
Figura 26-	Espectros na região do infravermelho para a zeólita HZSM-5 pura e na presença de molibdênio na faixa de 4000 cm ⁻¹ a 600 cm ⁻¹	89
Figura 27-	Micrografia da (a) HZSM-5 e (b) 10% MoO ₃ /HZSM-5	90
Figura 28-	Micrografia dos catalisadores de molibdênio contendo (a) SiO ₂ , (b) Al ₂ O ₃ e (c) SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ampliada em 800 vezes	91

Figura 29-	Dispersão do Mo sobre os catalisadores suportados em (a) SiO ₂ , (b) Al ₂ O ₃ e (c) SiO ₂ -Al ₂ O ₃	92
Figura 30-	Curvas de dessorção TG de piridina na faixa de temperatura 120-550°C sob fluxo de nitrogênio para os catalisadores SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e HZSM-5.....	93
Figura 31-	Curvas TG/DTG/DTA para o ácido mirístico (AM) puro em presença de N ₂	94
Figura 32-	Curvas TG (a, b, c, d, e) e DTG (a ₁ , b ₁ , c ₁ , d ₁ , e ₁) do ácido mirístico puro(a) e dos catalisadores (b)10% MoO ₃ /SiO ₂ , (c)10% MoO ₃ /Al ₂ O ₃ , (d)10% MoO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , (e)10% MoO ₃ /HZSM-5.....	96
Figura 33-	Retas isoconversionais da cinética de decomposição termo-catalítica do ácido mirístico em presença dos catalisadores (a) 10% MoO ₃ /SiO ₂ , (b) 10% MoO ₃ /Al ₂ O ₃ , (c) 10% MoO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , (d) 10% MoO ₃ /HZSM-5 e (e) ácido mirístico puro.....	97
Figura 34-	(a) Curvas TG e (b) DTG do AM puro e adsorvido a superfície dos catalisadores utilizados na taxa de 15°C min ⁻¹	100
Figura 35-	Retas isoconversionais de Ln βi vs (10 ³ /T) para diferentes taxas de aquecimento (β) para perda de massa via termogravimetria de (a) ácido mirístico puro e ácido mirístico adsorvido em (b) 2 ^a perda de massa AM/SiO ₂ , (c) 3 ^a perda de massa AM/SiO ₂ , (d) AM/γ-Al ₂ O ₃ , (e) 2 ^a perda de massa AM/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , (f) 3 ^a perda de massa AM/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , (g) 2 ^a perda de massa AM/HZSM-5 e (h) 3 ^a perda de massa AM/HZSM-5.....	103
Figura 36-	Deconvolução das curvas DTG para o craqueamento do AM adsorvido em SiO ₂ -Al ₂ O ₃ a taxas de (a) 3°C min ⁻¹ , (b) 7°C min ⁻¹ , (c) 10°C min ⁻¹ , (d) 15°C min ⁻¹	103
Figura 37-	Gráfico da energia de ativação aparente vs conversão para o AM/catalisadores.....	105
Figura 38-	(a) Curvas de TG e (b) DTG do ácido mirístico puro (AM) e misturado nos catalisadores de molibdênio suportados na taxa de 15°C min ⁻¹	107
Figura 39-	Pirograma dos produtos do craqueamento do ácido mirístico puro a 650°C.....	109
Figura 40-	Pirograma dos produtos do pirólise do ácido mirístico + SiO ₂	110
Figura 41-	Pirograma dos produtos do pirólise do ácido mirístico + γ-Al ₂ O ₃	111
Figura 42-	Pirograma dos produtos do pirólise do ácido mirístico + SiO ₂ -Al ₂ O ₃	112
Figura 43-	Pirograma dos produtos do pirólise do ácido mirístico + HZSM-5....	113

Figura 44-	Tipos de hidrocarbonetos obtidos a partir do craqueamento térmico e termo-catalítico do ácido mirístico.....	115
Figura 45-	Grupos químicos associados aos produtos de craqueamento térmico e termo-catalítico do AM.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Nomenclatura e estrutura química dos ácidos graxos comumente encontradas.....	25
Tabela 2-	Composições típicas de ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais.....	27
Tabela 3-	Produção mundial de óleos vegetais (milhões de toneladas)	27
Tabela 4-	Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em janeiro de 2015.....	27
Tabela 5-	Viscosidade e densidade do óleo diesel e de vários biodieseis metálicos.....	29
Tabela 6-	Rendimentos típicos para diversos tipos de pirólise.....	33
Tabela 7-	Características do bio-óleo.....	45
Tabela 8-	Energia de ativação para diversas biomassas pelos métodos isoconversionais	60
Tabela 9-	Teor de molibdênio estimado para os catalisadores.....	71
Tabela 10-	Perdas de massa teórica e experimental do heptamolibdato de amônio tetrahidratado.....	73
Tabela 11-	Valores da perda de massa do precursor e adsorvido aos catalisadores na concentração de 10% de Mo.....	73
Tabela 12 -	Valores de área específica, volume de poro e diâmetro do poro para os catalisadores	82
Tabela 13-	Valores de área específica, volume de poro e acidez total dos catalisadores.....	93
Tabela 14-	Parâmetros cinéticos estimados através da decomposição termo-catalítica.....	98
Tabela 15-	Percentual de perda de massa do craqueamento do ácido mirístico (AM) adsorvido nos catalisadores SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e HZSM-5 na taxa de 15°C min ⁻¹	101
Tabela 16-	Parâmetros cinéticos estimados do craqueamento termo-catalítico do AM.....	104

Tabela 17-	Energia de ativação aparente e faixa de temperatura para os principais eventos de perda de massa durante o aquecimento linear do AM puro e adsorvidos nos catalisadores.....	106
Tabela 18-	Compostos identificados dos picos mais intensos do craqueamento do AM.....	109
Tabela 19-	Identificação dos produtos de pirólise do AM + SiO ₂	110
Tabela 20-	Identificação dos produtos de pirólise do AM + γ -Al ₂ O ₃	111
Tabela 21-	Identificação dos produtos de pirólise do AM + SiO ₂ -Al ₂ O ₃	112
Tabela 22-	Identificação dos produtos de pirólise do AM + HZSM-5.....	113
Tabela 23-	Classes de produtos obtidos a partir dos craqueamentos térmico e termo-catalítico do ácido mirístico.....	114
Tabela 24-	Tipos de hidrocarbonetos identificados nos craqueamentos térmico e termo-catalítico do ácido mirístico.....	114
Tabela 25-	Grupos orgânicos identificados nos craqueamentos térmico e termo-catalítico do ácido mirístico.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α	Extensão da conversão (%)
β	Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
Δm	Perda de massa (mg)
ΔT	Faixa de temperatura (K)
$\Delta\alpha$	Faixa de conversão
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
A	Fator Pré-exponencial de Arrhenius (s^{-1})
AIE	Agência Internacional de Energia
AM	Ácido mirístico
BEN	Balanco energético nacional
BET	Brunauer, Emmett, Teller-5
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
BT	Benzotiofeno
BTL	Biomassa para líquido
Conab	Companhia Nacional de Abastecimento
DBT	Dibenzotiofeno
DOE	Department of Energy
DRX	Difração de raio-X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria diferencial
EDS	Energia dispersiva de raios-X
EPE	Energia dispersiva de raios-X
E_a	Energia de ativação aparente ou efetiva ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$f(a)$	Modelo de reação
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
HMA	Heptamolibdato de amônio tetrahidratado
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K (T)	Constante de velocidade (s^{-1})
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

R	Constante universal dos gases (J/mol.K)
R ²	Coefficiente de determinação
t	Tempo (min)
T	Temperatura (K)
TG	Termogravimetria
USY	Ultra Stable zeolite Y
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil – 5

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE	23
2.1	Óleos vegetais	23
2.1.1	Características físico-químicas de óleos vegetais.....	28
2.1.1.1	<i>Viscosidade</i>	28
2.1.1.2	<i>Acidez</i>	28
2.1.1.3	<i>Densidade</i>	28
2.1.1.4	<i>Ponto de fusão</i>	29
2.2	Conversão de biomassa	30
2.3	Pirólise	32
2.3.1	Pirólise lenta ou convencional	34
2.3.2	Pirólise rápida	37
2.3.3	Pirólise rápida catalítica	38
2.3.4	Bio-óleo	43
2.3.5	O uso do bio-óleo como combustível	46
2.3.6	Dificuldades do uso do bio-óleo em sistemas de combustão convencionais	47
2.4	Pirólise térmica e termo-catalítica de óleos vegetais	49
2.5	Catalisadores para craqueamento de AM	52
2.5.1	Impregnação do precursor metálico	54
2.5.2	Morfologia do trióxido de molibdênio	54
2.5.3	Catalisadores de molibdênio suportados	57
2.6	Cinética da craqueamento de biomassa	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1	Preparação dos catalisadores	61
3.2	Caracterização dos catalisadores	62
3.2.1	Difração de Raios-X (DRX)	62
3.2.2	Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS)	62
3.2.3	Área superficial específica (BET)	63
3.2.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	63

3.2.5	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	64
3.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	65
3.2.7	Determinação da acidez via TG	65
3.3	Pirólise das biomassas	66
3.4	Cinética do craqueamento de AM via TG	68
3.4.1	Cinética livre de modelo	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1	Caracterização dos catalisadores	71
4.1.1	Análise química do teor de molibdênio via EDX	71
4.1.2	Decomposição do precursor heptamolibdato de amônio tetra hidratado (HMA)	72
4.1.3	Difração de raios-X	76
4.1.4	Medidas de adsorção/dessorção de N ₂	80
4.1.5	Espectro de infravermelho por transformada de Fourier	84
4.1.5.1	<i>FTIR do composto modelo puro (AM)</i>	84
4.1.5.2	<i>FTIR dos catalisadores de molibdênio suportados com e sem a presença do AM</i>	85
4.1.5.3	<i>FTIR do MoO₃ puro e dos catalisadores utilizados</i>	87
4.1.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	90
4.1.7	Determinação da acidez via TG	93
4.2	Craqueamento do ácido mirístico	94
4.2.1	Craqueamento do ácido mirístico puro (AM)	94
4.2.2	Estudo cinético da degradação térmica e termo-catalítica do ácido mirístico	95
4.2.3	Craqueamento do AM adsorvido aos catalisadores de molibdênio.....	107
4.2.4	Identificação dos produtos de pirólise do AM adsorvido aos catalisadores	109
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	118
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	119
	REFERÊNCIAS	120

1 INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis têm atraído grande interesse de pesquisadores para substituir os combustíveis de origem fóssil. Em 1973, quando ocorreu a crise do petróleo, surgiram novos conceitos relacionados à sustentabilidade ambiental, social e econômica estabelecendo-se uma nova visão no que diz respeito à geração e consumo de energia (WAZILEWSKI *et al.*, 2013). Essa mudança se dá pela substituição gradativa de fontes de energia de origem fóssil, essencialmente do petróleo e carvão mineral, por fontes menos poluentes e renováveis. Tal transição é movida pelo esgotamento gradativo das reservas de carbono fóssil e também pelo impacto ambiental causado pelas mudanças climáticas, decorrentes da emissão de CO₂. Este fato obriga a busca de novas fontes de energia, como é o caso dos biocombustíveis.

Como há uma alta demanda no consumo do petróleo, superior à produção e reservas descobertas, com isso, há a perspectiva de uma escassez do petróleo. Em 2016, dentre as reservas provadas de petróleo em nível mundial, o Brasil possuía 13 bilhões de barris (ANP/SDP, 2016). Após a descoberta do pré-sal, o cenário do Brasil mudou bastante, principalmente no período de 2010-2014, quando houve um aumento significativo na média anual da quantidade de barris de petróleo produzidos por dia no Brasil. Em 2016, a produção de petróleo no pré-sal dobrou comparada ao ano de 2014, ultrapassando a marca de 1 milhão de barris/dia, sendo responsável por 70% do volume produzido (PETROBRAS, 2016), comprovando, além da viabilidade técnica e econômica do pré-sal, sua alta produtividade.

Uma possível fonte sustentável de carbono renovável é a biomassa oleaginosa e os biocombustíveis obtidos a partir da biomassa lignocelulósica, tais como biodiesel e álcool. Os gases liberados pela queima dos biocombustíveis renováveis podem ser considerados neutros, uma vez que o dióxido de carbono (CO₂) emitido é reaproveitado pelas plantas através da fotossíntese, enquanto que a queima de combustível fóssil introduz CO₂ adicional na atmosfera (ANP, 2015).

O território brasileiro possui a matriz energética mais renovável do mundo industrializado, com 45,3% de sua produção proveniente de fontes como recursos hídricos, biomassa e etanol, além das energias eólica e solar. Baseado nos dados do Balanço Energético Nacional de 2015 (BEN, 2016), houve um aumento de 2,4% da participação de fontes renováveis na geração de energia na matriz elétrica no país, totalizando 75,5%, favorecida pelas condições climáticas, hidrológicas favoráveis e aumento da geração eólica. Outro aspecto observado foi a redução de 15% na oferta de fontes não renováveis, no período de 2014-2015, como no caso do gás natural, derivados de petróleo e carvão mineral. A energia renovável

(eólica, hidroelétrica e cana-de-açúcar) gerou 590.479 GWh em 2015 comparado aos 472.383 GWh de 2014.

A utilização de energias renováveis sustentou-se no patamar de 42%, acima da média mundial de 13,3%, de acordo com os dados da Agência Internacional de Energia. Para os biocombustíveis líquidos ou gasosos, o uso de fontes de energias renováveis, derivados de produtos agrícolas (culturas energéticas), como a cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, resíduos agrícolas, capim, madeira, serragem e outras fontes de matéria orgânica favorecem uma diminuição da emissão de gases poluentes minimizando o impacto no meio ambiente (BEN, 2016)

O etanol e o biodiesel têm sido produzidos em grande escala no Brasil na forma de biocombustíveis líquidos. O biodiesel é obtido a partir da reação de óleos vegetais ou gordura animal com metanol ou etanol. Contudo, a disponibilidade de matérias-primas oleosas é limitada, principalmente porque pode competir com o setor alimentício. Em um país de grandes dimensões como o Brasil e com elevada produção agrícola, a disponibilidade de resíduos agrícolas é imensa. Na Figura 1 é apresentada as principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no país.

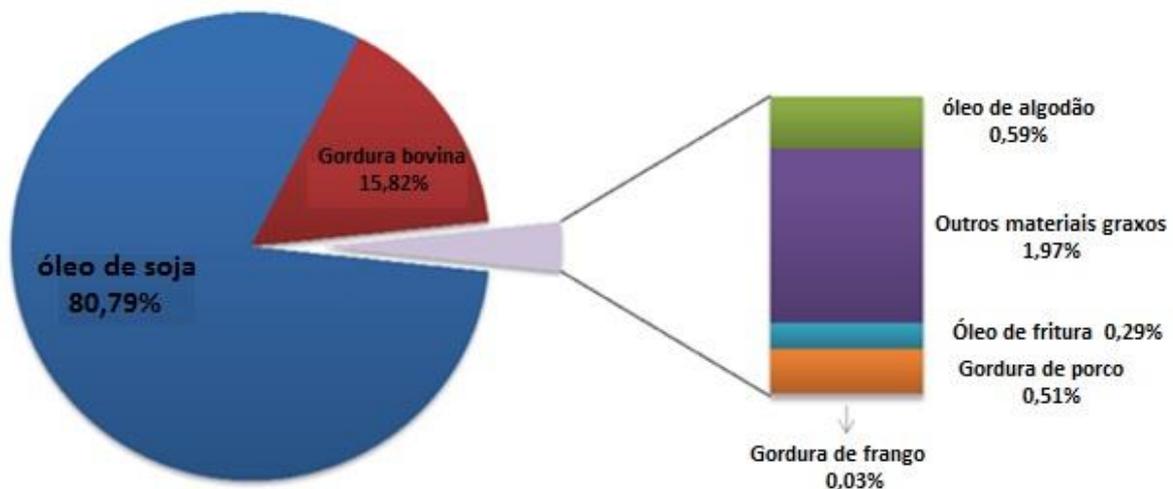


Figura 1: Principais óleos vegetais e gorduras animal usada na produção de biodiesel.

Fonte: adaptada de ANP, 2015.

Outro combustível renovável que tem se destacado no cenário mundial é o bio-óleo, combustível líquido oriundo do processo de termoconversão de biomassas, principalmente as oleaginosas e lignocelulósicas. Na literatura, reporta-se a respeito da utilização de produtos desse bio-óleo como combustível, além de pesquisas referentes a sua estabilidade durante o processo de armazenamento e desempenho (GUEDES *et al.*, 2015).

A conversão de biomassa lignocelulósica em biocombustíveis líquidos tem sido pesquisada em processos de pirólise rápida. Este processo geralmente transforma a biomassa em bio-óleo, bio-carvão e gás em menor quantidade. A pirólise rápida ocorre a temperaturas entre 450 e 550°C e tempos de contato menores que 2 segundos (JIANG, XU e SONG, 2015).

Para obtenção de um bom rendimento da fração líquida (bio-óleo), alguns parâmetros são de extrema importância, tais como: taxa de aquecimento, tempo de residência e temperatura. De acordo com Carrier (2011), quando há um aumento da temperatura de pirólise, o rendimento do bio-óleo diminui e o rendimento da fração gasosa aumenta. Outro aspecto importante é o teor de compostos oxigenados no bio-óleo que confere instabilidade a este produto, estando esse presente entre 30 e 36% em massa, possuindo baixo poder calorífico. O bio-óleo pode ser desoxigenado por meio do processo de hidrogenação para produzir biocombustíveis ricos em hidrocarbonetos (MOHAMMAD *et al.*, 2013).

Outro processo é a pirólise da biomassa em presença de hidrogênio, a hidropirólise (ISAHAK *et al.*, 2012; HE e WANG, 2013). Porém, a hidropirólise requer o consumo de hidrogênio que é um insumo de alto custo. Uma alternativa é a pirólise catalítica de biomassa que reduz a quantidade de oxigenados no bio-óleo e aumenta a produção de hidrocarbonetos (MULLEN e BOATENG, 2012; BRIDGWATER, 2012). Além do uso do catalisador, a pirólise de biomassa em presença de substâncias doadoras de hidrogênio, como resíduos de plásticos (DORADO, MULLEN e BOATENG, 2014) ou substâncias extraídas de resíduos da agricultura (BOATENG *et al.*, 2012), pode reduzir a quantidade de compostos oxigenados nos produtos. Vários estudos de pirólise catalítica de óleos vegetais têm sido reportados na literatura para produção de bio-óleo com alto teor de hidrocarbonetos (FRÉTY *et al.*, 2014a, FRÉTY *et al.*, 2014b, SANTOS *et al.*, 2015).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a influência do molibdênio na cinética de craqueamento termo-catalítico do ácido mirístico, visando à produção de combustível líquido (bio-óleo e hidrocarbonetos). O ácido mirístico foi escolhido como composto modelo de um óleo vegetal não comestível de alta acidez, inadequado para produção de biocombustível pelo método de transesterificação, além de ser uma potencial fonte de óleos residuais para coprocessamento na pirólise junto com biomassa lignocelulósica visando à redução de oxigenados em comparação com o processamento de biomassa lignocelulósica pura.

Dentre os objetivos específicos desse trabalho, destacam-se:

- ✓ Preparar os catalisadores à base de molibdênio com diferentes tamanhos de poros e níveis de acidez: 10% MoO₃/SiO₂, 10% MoO₃/Al₂O₃, 10% MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ e 10% MoO₃/HZSM-5;
- ✓ Caracterizar os catalisadores fazendo uso das seguintes técnicas: TG/DTG, DRX, BET/BJH, Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), MEV, teste de acidez via análise termogravimétrica;
- ✓ Estudar a cinética de degradação termo-catalítica do ácido mirístico via TG;
- ✓ Analisar os produtos de pirólise no processo termo-catalítico do ácido mirístico suportado em sílica, alumina, sílica-alumina e zeólita HZSM-5.

2 REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE

2.1 Óleos vegetais

Os óleos vegetais são líquidos extraídos de sementes e frutos de plantas e são constituídos por misturas de compostos orgânicos que contenham, dependendo da sua origem, cerca de 98% de triglicerídeos e pequenas quantidades de monoacilgliceróis e diacilgliceróis, além de ácidos graxos livres (ácidos carboxílicos de cadeia longa), fosfolipídios, carotenos, tocoferóis e água. Mesmo após o processo de refino, pequenas quantidades de ácidos graxos livres e água estão presentes nos óleos vegetais. Triacilgliceróis também são encontrados em gorduras animais (ALPTEKIN *et al.*, 2015; BALADINCZ e HANCSÓK, 2015).

Um triglicerídeo é uma substância altamente hidrofóbica que é sintetizada a partir da combinação de 1 mol de glicerol com 3 mols de ácidos carboxílicos de cadeia longa, em que os três grupos hidroxila presentes na estrutura do glicerol se conectam aos radicais carboxílicos dos ácidos graxos, que por sua vez, não necessariamente têm cadeias com o mesmo número de átomos de carbono. Como um exemplo, a Figura 2 ilustra uma possível estrutura de uma molécula de triglicerídeo ramificado por diferentes ácidos carboxílicos.

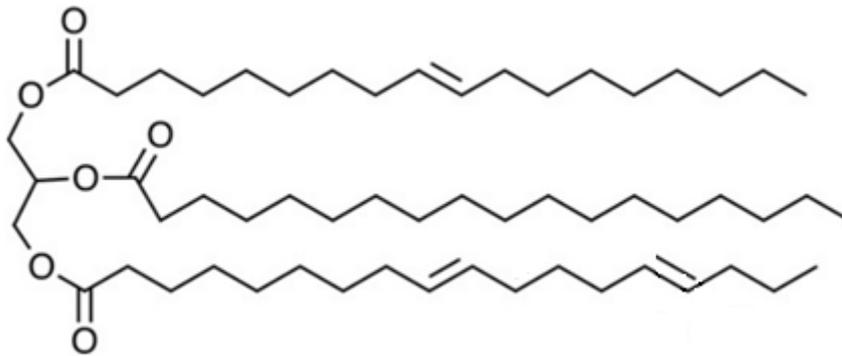


Figura 2: Representação esquemática da estrutura de um triacilgliceróis insaturado.

Fonte: adaptado de ZHANG, TANG e ZHANG, 2015.

A utilização de biomassas oleaginosas de alta acidez, que não competem com ramo alimentício, tem chamado atenção da comunidade científica nos últimos vinte anos (ZANETTI, MONTI E BERTI, 2013). É reportado na literatura que com a utilização dos óleos vegetais comestíveis, poderá ocorrer uma escassez desses, além do aumento de seus preços (ARAÚJO, 2014).

No território nacional há várias biomassas oleaginosas cujas sementes possuem óleo com alto potencial para serem utilizadas visando à produção de biocombustível. Nesse contexto, alguns óleos vegetais se destacam, tais como: o pinhão-manso, macaíba, licuri e palma tem sido apontado como uma promissora biomassa oleaginosa de alto caráter ácido, que pode ser utilizado na produção de biocombustíveis (FASSINO *et al.*, 2010, IHA *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2014).

Contudo, em nosso país, há inúmeras fontes de óleos vegetais que não são adequados para produzir biodiesel, tais como óleo de pinhão-manso (alta acidez), óleos residuais ou de fritura de baixo custo: óleo de peixe, gordura animal e óleo de lodo (IHA *et al.*, 2014; BISWAS E SHARMA, 2013).

Os óleos vegetais são caracterizados em relação aos ácidos graxos que constituem os triglicerídeos. Todas as moléculas de triglicerídeos podem ser divididas numa molécula de glicerol e três moléculas de ácido graxo. O comprimento de cadeia e grau de insaturação dependem do tipo de semente oleaginosa a partir da qual o óleo foi extraído; por conseguinte, os ácidos carboxílicos normalmente encontrados nos óleos vegetais estão presentes em proporções diferentes (MARTÍNEZ *et al.*, 2014). A Tabela 1 apresenta a fórmula molecular, a estrutura química e grau de insaturação dos ácidos graxos mais comuns em óleos vegetais, juntamente com a nomenclatura sistemática comumente utilizada.

Tabela 1 - Nomenclatura e estrutura química dos ácidos graxos comumente encontradas em óleos vegetais.

Nome comum	Nome sistemático	Estrutura	Fórmula molecular
Láurico	Dodecanóico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Estearico	Octadecanóico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Oleico	9Z-Octadecenóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Ricinoleico	12-hidroxi-9Z-Octadecenóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
Linoleico	9Z, 12Z-Octadecadienóico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	9Z, 12Z, 15Z-Octadecatrienóico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Araquidônico	Eicosanóico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Beênico	Docosenóico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Erúcico	13Z-Docosenóico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Lignocérico	Tetracosanóico	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂

Fonte: MARTÍNEZ *et al.*, 2014

A Tabela 2, adaptada da informação disponível na literatura (AGARWAL, 2006; GOERING *et al.*, 1982; KNOTHE *et al.*, 2005; MARCHETTI *et al.*, 2007; IHA *et al.*, 2014), mostra as composições típicas de óleos vegetais obtidos a partir de várias sementes oleaginosas, juntamente com as composições de algumas gorduras animais. Os ácidos graxos saturados mais comumente encontrados são palmítico (16:0) e estearico (18:0). Muitos óleos vegetais contêm, pelo menos, uma pequena quantidade de cada ácido graxo saturado. Da mesma forma, o ácido oleico (18:1) é um ácido carboxílico monoinsaturado encontrado em grande quantidade na maioria dos óleos vegetais e gorduras. Muitos óleos e gorduras contêm quantidades consideráveis de ácido linoleico (18:2), e alguns contêm ácido linolênico (18:3). Os ácidos graxos com número de carbonos superior a 20 encontram-se em poucos óleos vegetais, predominantemente em pequenas quantidades.

Tabela 2 - Composições típicas de ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais

Óleos vegetais	Composição dos ácidos graxos (%)										
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0	22:1	24:0
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	13-43	-----	1,32	2,52	1	1,23
Babaçu	44-45	15-17	5,8-9	2,5-6	12-16	1,4-3	-----	-----	-----	-----	-----
Canola	-----	-----	1,2-6	1-2,5	52-67	16-31	6-14	-----	-----	1-2	-----
Coco	44-51	13-21	7,5-10	1-3,5	5-8,2	1-2,6	0-0,2	-----	-----	-----	-----
Gergelim	-----	-----	7,2-9,2	5,8-7,7	35-46	35-48	-----	-----	-----	-----	-----
Girassol	-----	-----	3,5-7,6	1,3-6,5	14-43	44-74	-----	-----	-----	-----	-----
Licuri	36-48	7-14	3-6	2-4	4-10	1-3	-----	-----	-----	-----	-----
Linhaça	-----	-----	6	3,2-4	13-37	5-23	26-60	-----	-----	-----	-----
Macaíba	36-47	9-12	1-5	2-4	18-30	3-15	-----	-----	-----	-----	-----
Milho	-----	0-0,3	7-16,5	1-3,3	20-43	39-62	1-13	0,24	-----	-----	-----
Azeite	-----	0-1,3	7-20	0,5-5	55-85	4-21	-----	-----	-----	-----	-----
Palma	-----	0,6-2,4	32-46,3	4-6,3	36-53	6-12	-----	-----	-----	-----	-----
Papoula	-----	-----	12,6	4	22,3	60,2	-----	-----	-----	-----	-----
Pinhão	0,1	0-0,1	14-15,3	3,7-9,8	34-46	29-44	0,3	-----	-----	0,3	-----
Manso											
Soja	0,1	-----	2,3-13	2-4,6	18-31	49-57	2-10	-----	-----	0,3	-----

Fonte: adaptado de AGARWAL, 2006; GOERING *et al.*, 1982; KNOTHE *et al.*, 2005; MARCHETTI *et al.*, 2007; IHA *et al.*, 2014

No período de 2004-2014, houve um aumento de 65% na produção global de óleos vegetais (CONAB, 2015). Observa-se um aumento da produção de 94% de óleo de palma, enquanto que a produção do óleo de soja aumentou apenas 47% no mesmo período (USDA, 2014). Nesse contexto, o óleo de palma (da polpa do fruto) e o óleo de palmiste (da semente) tornaram-se, respectivamente, o 1º e 5º óleos vegetais de maior produção mundial, correspondente a aproximadamente 40% da oferta global de óleos vegetais, evidenciado na Tabela 3.

Tabela 3 - Produção mundial de óleos vegetais (milhões de toneladas).

Óleos vegetais	2009/10	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14
Óleo de coco	3,52	3,7	3,41	3,64	3,67
Óleo de algodão	4,59	4,96	5,25	5,27	5,17
Óleo de oliva	3,08	3,25	3,24	2,67	3,28
Óleo de palma	46,04	48,73	51,95	55,77	58,24
Óleo de palmiste	5,6	5,73	6,14	6,51	6,86
Óleo de amendoim	4,87	5,3	5,31	5,55	5,59
Óleo de colza	22,56	23,52	24,22	24,87	25,6
Óleo de soja	38,79	41,28	42,56	42,78	44,82
Óleo de girassol	12,28	12,42	15,34	13,67	15,48
TOTAL	141,34	148,89	157,41	160,73	168,85

Fonte: USDA – Oilseeds: World Markets and Trade (2014)

Várias dessas biomassas oleaginosas, além de gordura animal, são utilizadas na produção de biodiesel. Na Tabela 4 são apresentados os percentuais dessas matérias-primas por região no Brasil

Tabela 4 - Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em janeiro de 2015.

MATÉRIA-PRIMA	REGIÃO				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	82,92 %	63,11 %	87,08 %	34,18 %	68,48 %
Gordura bovina	15,12 %	36,89 %	11,11 %	60,85 %	29,07 %
Óleo de algodão	---	---	0,68 %	3,80 %	---
Outros materiais graxos	1,96 %	---	0,19 %	---	0,46 %
Óleo de fritura usado	---	---	0,81 %	1,17 %	0,52 %
Gordura de porco	---	---	0,03 %	---	1,43 %
Gordura de frango	---	---	0,10 %	---	0,04 %
Óleo de Palma/Dendê	---	1,18%	---	---	---

Fonte: adaptada da ANP, 2015

2.1.1 Características físico-químicas de óleos vegetais

Essas influenciam no que diz respeito à qualidade do biocombustível, dependendo do método utilizado. Parâmetros como a viscosidade, acidez, densidade e ponto de fusão estão atrelado a composição química do óleo.

2.1.1.1 *Viscosidade*

Essa grandeza é diretamente proporcional ao número de cadeias carbônicas dos ácidos graxos que compõem o óleo vegetal. Por outro lado, quanto maior for a quantidade de insaturações, há um decréscimo da viscosidade. Ela expressa a resistência de um o fluído ao escoamento, e é influenciada pelas interações intermoleculares contidas (TAHER E AL-ZUHAIR, 2017))

2.1.1.2 *Acidez*

A acidez está correlacionada com o número de ácidos graxos livres. A maneira mais comum de representar esse parâmetro é apresentar a massa de hidróxido de sódio (mg) suficiente para neutralizar a acidez de 1g de amostra. Esse parâmetro é decorrente de uma hidrólise parcial dos triglicerídeos, podendo alterar de acordo com as seguintes características: maturação e estocagem das sementes e/ou frutos utilizados para extração de seu respectivo óleo. Vale salientar que a qualidade do óleo também é associada a sua acidez (KAYODE E HART, 2017).

2.1.1.3 *Densidade*

A densidade dos óleos vegetais é diretamente proporcional à quantidade de átomos de carbonos presente na cadeia dos ácidos graxos, e inversamente proporcional à quantidade de ligações duplas e triplas. Quando comparado a fluído universal, a água, seu valor é ligeiramente menor (ZHAO *et al.*2017).

2.1.1.4 Ponto de fusão

Para explicar esse tópico, fez-se uma analogia com os hidrocarbonetos. Em termos gerais, o ponto de fusão está relacionado diretamente com o tipo e força dessas ligações intermoleculares (Dipolo, Dipolo-dipolo-induzido, Dipolo induzido – Dipolo induzido e Ligação de hidrogênio). Nesse contexto, se houver ligações fracas, tipo Van der Waals, entre as moléculas do óleo associada às moléculas de cadeia aberta permitem uma maior aproximação entre elas, e conseqüentemente, maximizando o ponto de fusão.

Já com relação à presença de ligações duplas e triplas, essa aproximação é dificultada e conseqüentemente minimizando a magnitude das forças intermoleculares. Porém, apresentam uma relação diretamente proporcional com a massa molar (OUILLY *et al.*, 2017)

Na Tabela 5, é apresentado um comparativo da viscosidade e densidade de biodieseis obtidos de alguns óleos e gorduras de origem vegetal presentes em nosso território nacional. E conclui-se que a partir da mesma, nem toda oleaginosa pode ser utilizada para produção de biodiesel, pois, a mistura de ésteres metílicos, devido a suas características estruturais, não atende as normas da ANP para esse determinado biocombustível.

Tabela 5: Viscosidade e densidade do óleo diesel e de vários biodieseis metálicos.

	Densidade a 20°C (Kg/m ³)	Viscosidade a 40°C (mm ² /s)
Óleo diesel*	815 - 850	2 – 4,5
Biodiesel**	850 – 900	3 – 6
Licuri	921	2,9
Macaíba	883	9,6
Castanhola	879	4,3
Andiroba	875	4,6
Nabo forrageiro	---	5
Chicha	860	5,4
Pinhão-manso	883 (15°C)	4
Pinhão-roxo	887 (15°C)	3,9
Mamona	925	13,8
Soja	883	2,8

* Resolução ANP n° 50 de 2016

** Resolução ANP n° 45 de 2014

2.2 Conversão da biomassa

Existem três tipos de processos de conversão de biomassa em combustível: físico, térmico e biológico.

A conversão da biomassa é obtida através das vias termoquímicas e bioquímicas. No método de conversão bioquímica, a biomassa é tratada com microorganismos ou enzimas para produzir bioetanol, biometanol ou biobutanol. Esse processo requer mais tempo para converter biomassa em biocombustível comparado aos métodos termoquímicos. Além disso, apenas uma parte de holocelulose (combinação da celulose e hemicelulose) de biomassa lignocelulósica pode ser utilizada para os métodos bioquímicos, necessitando de um pré-tratamento prévio da biomassa, antes da conversão (GARCIA *et al.*, 2017; NANDA *et al.*, 2015).

Referente aos métodos de conversão termoquímica para gerar biocombustível a partir da biomassa existem quatro rotas: combustão, gaseificação, liquefação e pirólise.

No método de combustão, a biomassa é principalmente usada para a produção de calor ou energia, sendo uma das formas mais comuns hoje em dia e sua eficiência energética situa-se na faixa de 20 a 25%.

No método de gaseificação, o gás de síntese é gerado, e pode ser convertido em hidrocarbonetos, metanol, H₂, álcool via método de Fischer-Tropsch para a produção de combustíveis líquidos. Além disso, o gás de síntese a partir de gaseificação pode ser utilizado para a produção de energia e de eletricidade.

Na liquefação hidrotérmica, a biomassa é tratada a uma temperatura moderada (235-260°C) e pressão de 22 MPa para a produção de bio-óleo bruto o qual é um intermediário para a produção de combustíveis e de produtos químicos. Gases não condensáveis e biocarvão são os principais subprodutos de liquefação hidrotermal (BISWAS *et al.*, 2017).

A pirólise de biomassa é um outro método que é descrito na seção seguinte. Uma das principais vantagens da pirólise rápida em relação a outros métodos de conversão termoquímica é obter uma maior quantidade de fração líquido nos produtos de pirólise.

Na Figura 3 é apresentado um esquema de alguns processos de conversão e seus possíveis produtos.

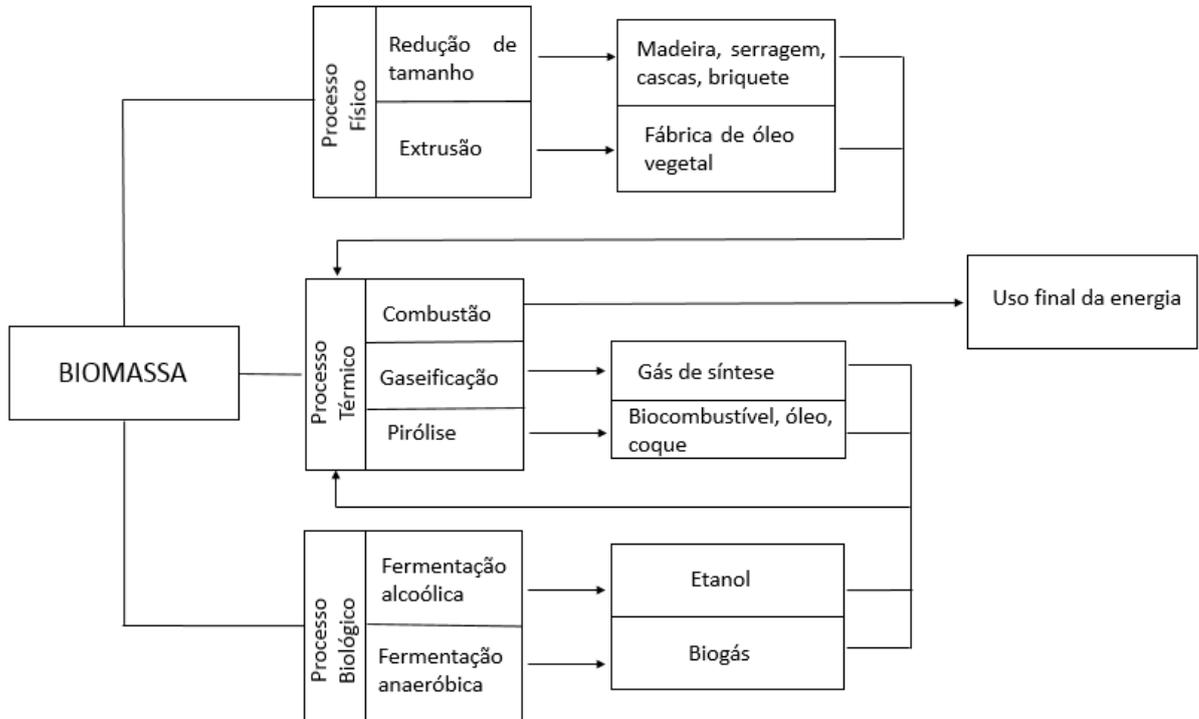


Figura 3: Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações.

Fonte: adaptado de DUTTA *et al.*, 2015.

Já no processo biológico, as rotas predominantes de conversão de materiais lignocelulósicos em combustíveis líquidos (bioetanol ou etanol lignocelulósico) são: hidrólise da biomassa, que fornece monômeros de açúcar, seguida da fermentação; o BTL (“*biomass to liquid*”), combustível líquido, obtido através da pirólise rápida ou do processo de Fischer-Tropsch. Esses métodos são responsáveis pela transformação da biomassa em gás e, em seguida, em líquido, originando o combustível BTL (PANDEY *et al.*, 2015; VARDON *et al.*, 2012).

2.3 Pirólise

Pirólise como um processo de decomposição térmica de materiais orgânicos realizado em atmosfera ausente de oxigênio ou de quaisquer outros compostos oxigenados expostos a 450°C (Mota *et al.*, 2014).

Ling *et al.* (2015), atesta que há uma dependência do rendimento dos produtos de pirólise com a temperatura e tempo de residência do processo.

Segundo Rasul, Azad e Sharma (2017), a pirólise é a quebra de ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio. Como trata-se de uma reação de oxiredução, uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto o restante sofre oxidação e hidrólise, originando a parte condensada do líquido e gás, ou seja, quando se aquece a biomassa na ausência total ou parcial de oxigênio, ocorrem as seguintes etapas: evaporação da água, decomposição dos carboidratos (hemicelulose, celulose e lignina) e produção de bio-óleo e ácidos leves (LYU, WU e ZHANG, 2015). O processo de pirólise é descrito da seguinte forma:



As frações sólidas, líquidas e gasosas são geradas em proporções distintas; pois há uma dependência com os parâmetros utilizados no processo, tais como: a pressão de operação do reator, a temperatura final do processo e o tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas dentro do reator, além do tamanho das partículas (AMUTIO *et al.*, 2012; PROTÁSIO *et al.*, 2013).

Existem dois tipos de reações de craqueamento, com dependência da taxa de aquecimento, tempo de residência e velocidade de condensação: a lenta e a rápida. Durante o processo de craqueamento, há possibilidade de obtenção de uma mistura de gases leves não condensáveis, bio-óleo e bio-carvão (ALSBOU e HELLEUR, 2016; ALI *et al.*, 2015).

Na Tabela 6 são mostrados alguns exemplos do perfil de rendimentos dos produtos para diferentes condições do processo de pirólise, sendo esse, um processo endotérmico (MESA-PÉREZ *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2013).

Tabela 6: Rendimentos típicos para diversos tipos de pirólise.

Processo	Condições operacionais	Líquido (% m/m)	Sólido (% m/m)	Gás (% m/m)
Pirólise lenta (Carbonização)	Temperatura baixa ~ 400°C Tempo de residência – horas/dias	30	35	35
Pirólise rápida	Temperatura moderada ~ 500°C Tempo de residência dos vapores baixo ~1s	75	12	13
Pirólise tipo Gaseificação	Temperatura elevada ~ 800°C Tempo de residência dos vapores longo	5	10	85

Fonte: adaptado de BRIDGWATER, 2012

Com intuito de obter o gradiente de temperatura para a transferência de calor, a temperatura do reator deve ser maior que a temperatura da reação. Nesta reação ocorrem principalmente os modos de condução e convecção de transferência de calor contribuindo para as alterações de transferência de calor de acordo com a configuração do reator. Neste processo, todos os passos ocorrem numa escala de tempo baixa. As principais ocorrências que acontecem durante a pirólise são descritos a seguir (GUPTA e DERMIBAS, 2015):

- ✓ Transferência de calor para aumentar a temperatura da biomassa;
- ✓ Início da pirólise a temperaturas mais altas que liberam voláteis e formam carvão;
- ✓ Condensação de parte dos voláteis para produção de bio-óleo;
- ✓ Pirólise secundária autocatalítica concorrendo com pirólise primária simultânea;
- ✓ Decomposição, reforma, reação de troca água-gás, combinação radical e desidratação também podem ocorrer. O grau destas reações depende de parâmetros de processo tais como o tempo de residência e da temperatura.

2.3.1 Pirólise lenta ou convencional

Chiodo *et al.* (2016) realizaram experimentos de pirólise lenta de leito fixo (comprimento 500 mm e 6 mm de diâmetro) de lascas de madeira de pinho branco e duas espécies de alga marinha (*Posidonia oceanica* e *Lacustrine* alga) com temperatura variando entre 400-600°C com taxa de aquecimento variando entre 10-30°C min⁻¹ e tamanhos de partícula entre 0,71 – 1,19 mm. O rendimento obtido de carvão para as algas variou entre 22-48% em peso, enquanto que para a biomassa lignocelulósica, obteve-se um rendimento entre 20-27% em peso. Já com relação ao rendimento do óleo, variou entre 34-55% em peso e 41-47% em peso, para as algas e lasca de madeira, respectivamente.

Noor *et al.* (2012) relatam que a produção de carvão vegetal a partir da pirólise lenta pode variar significativamente de acordo com os parâmetros escolhidos. Esse estudo investigou a influência da temperatura e taxa de aquecimento no rendimento. As biomassas escolhidas foram o caule da mandioca e casca de mandioca. A faixa de temperatura foi entre 400-600°C, enquanto, os parâmetros da taxa de aquecimento variaram entre 5-25°C min⁻¹. Uma maior quantidade de carvão vegetal foi produzida a baixas temperaturas e taxa de aquecimento, mas, a temperatura influenciou de forma mais significativa no rendimento. O maior rendimento, para ambas as biomassas, foi de 35%, usando temperatura e taxa de aquecimento de 400°C e 5°C min⁻¹, respectivamente.

Keranen *et al.* (2012) estudaram a produção de carvão vegetal a partir da pirólise lenta num reator de leito fixo a 550°C sob atmosfera de nitrogênio. As biomassas escolhidas foram três tipos de alga: espirulina, espirogiira e cladofora. O rendimento obtido para as algas secas variou de 38-31%. O teor de compostos oxigenados foi de 47, 59 e 47%, respectivamente.

Asadullah *et al.* (2017) produziram bio-óleo a partir do bagaço da cana-de-açúcar através da pirólise fazendo uso de um reator de leito fixo. Os experimentos foram expostos a temperaturas entre 300-600°C. O bio-óleo foi coletado a partir de dois condensadores com temperaturas distintas definidos como óleo-1 e óleo-2. O rendimento total máximo do bio-óleo foi 66% em relação à massa do bagaço. Os valores de pH dos bio-óleos foram 3,5 e 4,5 para óleo-1 e óleo-2, respectivamente.

Chaiya (2011) utilizou resíduos de café para produção de bio-óleo a partir da pirólise em um reator desenvolvido pelo próprio grupo, conforme Figura 4. As condições de pirólise variaram de acordo com o tamanho da partícula de 2,5 a 3 mm, alimentação de N₂ de 0,1 e 200 L min⁻¹ e faixa de temperatura de 300-500°C. Os resultados obtidos nas condições de 350°C de

temperatura, o fluxo de nitrogênio de $100 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e tamanho da partícula de 3 mm propiciaram um valor de rendimento do bio-óleo de 36%.

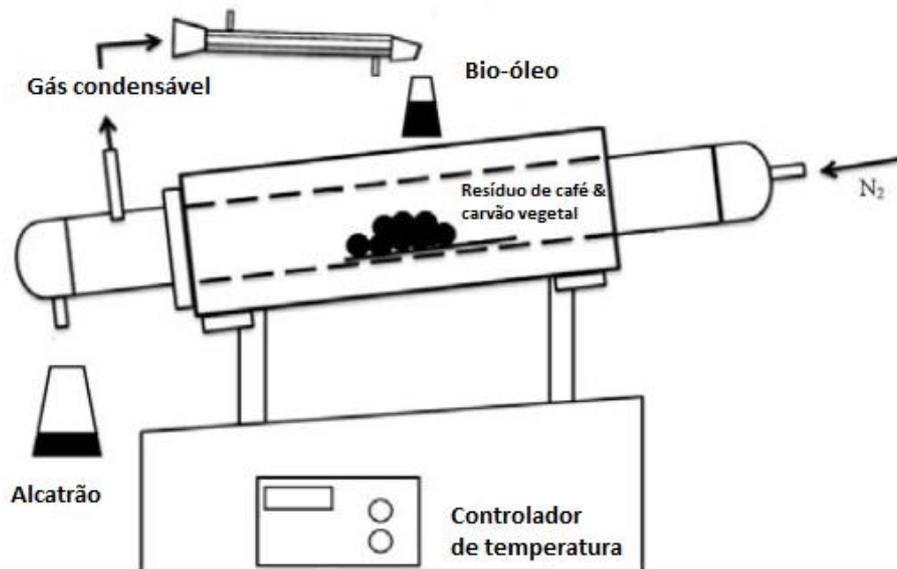


Figura 4: Transformações que a biomassa lignocelulósica sofre durante o pré-tratamento térmico.

Fonte: adaptado de CHAIYA, 2011.

Jung, Kang e Kim (2008) pirolisaram a palha de arroz e serragem de bambu em um reator de leito fluidizado. Foram estudadas as condições de reação para produção do bio-óleo. Para elucidar a forma como a temperatura da reação afeta a produção do bio-óleo, os experimentos foram realizados numa faixa de temperatura $415\text{-}540^\circ\text{C}$ no caso da palha do arroz e $350\text{-}510^\circ\text{C}$ para a serragem do bambu. A faixa de temperatura de reação ótima para a produção do bio-óleo é $440\text{-}550^\circ\text{C}$ e seu respectivo rendimento foi de 72% em massa. Já para o caso da palha do arroz na faixa de temperatura entre $405\text{-}450^\circ\text{C}$ o rendimento foi no valor de aproximadamente 68%.

Park *et al.* (2014) relataram que a utilização do biocarvão da palha de arroz via pirólise para o solo tem recebido uma maior atenção para o aumento da produtividade das culturas e fixação do CO_2 . Este estudo investigou pirólise lenta de palha de arroz na faixa de temperatura entre $300\text{-}700^\circ\text{C}$ para caracterizar os rendimentos e composição detalhada do biocarvão, bio-óleo e gases não condensáveis. Analisou-se o pH do biocarvão, área superficial microscópica e distribuição de volume de poros. O biocarvão foi o produto primário de pirólise contendo 40% do conteúdo energético e 45% de carbono a partir da palha do arroz. A utilização de produtos advindos do bio-óleo e gases, como recursos energéticos, foi essencial, uma vez que a soma dos rendimentos energéticos foi próxima de 60%.

Yorgun e Yıldız (2015) realizaram experimentos de pirólise da madeira Paulownia em um reator de leito fixo sob atmosfera de N₂. Os efeitos da temperatura final de pirólise (350-600°C), a taxa de aquecimento (10 e 50°C min⁻¹), tamanho de partícula (0,224-1,8 mm), e a taxa de fluxo do gás de arraste (100-300 mL min⁻¹) foram investigados sobre a conversão de pirólise e rendimento dos produtos. A conversão máxima de pirólise de 77,4% foi obtida a uma temperatura de pirólise de 600°C. O maior rendimento do bio-óleo de 54% em massa foi obtido à temperatura de pirólise de 600°C, com uma taxa de aquecimento de 50°C min⁻¹, tamanho de partícula 0,425 < dp < 1 mm e fluxo de N₂ de 100 mL min⁻¹. Além disso, o bio-óleo e suas respectivas frações foram examinadas utilizando análise elementar e técnicas cromatográficas e espectroscópicas. O bio-óleo obtido pode ser considerado uma fonte potencial de energia ou de combustíveis e matéria-prima química valiosa.

Alagu, Sundaram e Natarjan (2015) realizaram a pirólise da casca de Tamanu (*inophyllum Calophyllum*) em um pirolisador de leito fixo visando produção de bio-óleo. Tanto nos processos térmicos, quanto catalíticos foi investigado o efeito dos catalisadores nas características do bio-óleo e seu respectivo rendimento. O maior rendimento do bio-óleo através da pirólise térmica foi de 41% em massa a 425°C para tamanho de partícula de 1,18 mm e taxa de aquecimento de 40°C min⁻¹. Na pirólise catalítica rendimento máximo do óleo pirolítico foi de 45% em peso para ambos catalisadores (zeólita e caulim), seguido de catalisador Al₂O₃ com 44% em massa. Os grupos funcionais e componentes químicos presentes no bio-óleo foram identificados por técnicas de FTIR e GCMS. Foi concluído que a casca do taume é uma nova fonte de energia verde potencial e que o processo de pirólise catalítica utilizando a zeólita como catalisador melhora o poder calorífico e acidez do bio-óleo.

2.3.2 Pirólise rápida

Xiujuan *et al.* (2017) relatam a maximização da produção do bio-óleo usando casca do arroz através da pirólise rápida. Destilação molecular foi utilizado para separar o bio-óleo bruto em três frações: fração leve, média e fração pesada. A sua composição química foi analisada por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GCMS). O comportamento térmico, incluindo evaporação e decomposição, foi investigado utilizando analisador termogravimétrico acoplado com FTIR. A distribuição do produto foi significativamente afetada pela celulose, hemicelulose e lignina. O rendimento de bio-óleo foi 46,4% (em massa) e o rendimento dos produtos gasosos foi de 27% (em massa). Os produtos químicos no bio-óleo incluem ácidos, aldeídos, cetonas, álcoois, fenóis e açúcares. A fração leve foi constituída principalmente por ácidos e compostos com baixo ponto de ebulição, as frações média e pesada foram constituídos de fenóis e levoglucosano.

Segundo Gómez (2012), para obter elevados rendimentos de bio-óleo, fazendo uso do processo de pirólise rápida de biomassa em um reator de leito fluidizado borbulhante, é necessário: **(a)** biomassa com diâmetro de partícula de até 2 mm e umidade em torno de 10%; **(b)** rápida transferência de massa do interior das partículas de biomassa para a superfície e rápido resfriamento dos vapores de pirólise, **(c)** tempo de residência dos vapores inferior a 2 segundos; **(d)** temperatura de reação em torno de 500°C; **(e)** taxas elevadas de aquecimento, variando entre 600 a 1200°C min⁻¹.

Mas, como qualquer produto, o bio-óleo apresenta algumas limitações: 1) Na pirólise rápida se faz necessário investimentos em unidades demonstrativas para que o aumento da escala seja provado; 2) Estabelecimento de padrões de qualidade para o bio-óleo e legislação para seu transporte e uso; 3) Instabilidade do bio-óleo e seu envelhecimento devido a reações indesejadas durante o armazenamento (JAHIRU *et al.*, 2012). O interesse no campo de pirólise rápida visando produção de hidrocarbonetos líquidos tem crescido nos últimos anos. Não há muitas informações a respeito dos mecanismos de reações que ocorrem durante o processo. Tal desconhecimento é decorrente da alta complexibilidade das reações envolvidas nesses processos (NAYAN *et al.*, 2013).

De acordo com Rezaei, Shafaghat e Daud (2014), há um grande interesse na pirólise rápida de biomassa, pois a mesma pode ser convertida em produtos líquidos rapidamente. O bio-óleo bruto, apresenta vantagens na área de logística, armazenamento, combustão, otimização e flexibilidade na produção.

Em contraste com a pirólise convencional, a rápida requer o controle cuidadoso sob a temperatura, a fim de obter o rendimento máximo de líquido. O resfriamento rápido é outro requisito para evitar uma maior quebra de vapores. À medida que o tempo de residência diminui, o rendimento do líquido aumenta, e os de gás e carvão diminuem. Uma vez que o produto principal encontra-se na forma líquida (bio-óleo), o mesmo pode ser facilmente armazenado e transportado.

2.3.3 Pirólise rápida catalítica

A seguir apresentou-se vários trabalhos na literatura usando catalisadores nos processos de melhoria (“*upgrading*”) do bio-óleo, os quais consideram a pirólise de biomassa na presença de catalisadores como um processo essencial para esse melhoramento. Quando utiliza-se um catalisador sólido, o que ocorre efetivamente é a pirólise térmica de biomassa seguida da conversão dos vapores pelo catalisador. A diferença entre o processo de “*upgrading*” e pirólise catalítica através do craqueamento com zeólitas, é que nesse último, o catalisador está próximo e é minimizada a degradação térmica do bio-óleo (“*in situ upgrading*”). Entretanto, com um desenvolvimento do melhor contato entre a biomassa e o catalisador, por exemplo, através da impregnação com base ou ácido que alterem a rota de degradação da biomassa, estaria próximo de um processo de pirólise catalítica.

Mante *et al.* (2013) mostraram a influência de alguns parâmetros (velocidade espacial, tempo de residência do vapor e temperatura) na pirólise catalítica de madeira de álamo num reator de leito fluidizado borbulhante, usando a zeólita-Y baseada no processo de leito catalítico fluidizado. Os respectivos valores dessas variáveis independentes foram as seguintes: 1-3 h⁻¹, 3-6 s, 400-600°C. Para condições com valores de velocidade espacial superior a 1 h⁻¹ com tempo de residência de vapor curto e temperaturas moderadas ($\leq 500^\circ\text{C}$), há um favorecimento de um alto rendimento do bio-óleo. A temperaturas $> 500^\circ\text{C}$ e velocidade espacial superior a 2 h⁻¹ reduz a formação de coque/carvão. A pirólise catalítica a temperaturas maiores que 500°C e longo tempo de residência favorecem a quebra de vapores primários e aumento na formação de CO, H₂ e CH₄. Por outro lado, o processo catalítico a altas temperaturas ($> 500^\circ\text{C}$) e valor de velocidade espacial inferior a 2 h⁻¹ diminuem o teor de oxigênio e viscosidade do bio-óleo.

Bakar *et al.* (2012) analisaram a pirólise catalítica da casca de arroz, usando quatro diferentes tipos de catalisador (ZSM-5, Al-MCM-41, Al-MSU-F e cinzas da casca do arroz (Brunei Rice Husk Ash – BRHA), objetivando estudar as mudanças nas propriedades e

rendimento do bio-óleo. A composição química do líquido pirolítico mostra que ZSM-5 é um catalisador poderoso na produção de hidrocarbonetos aromáticos e fenóis leves, enquanto o Al-MCM-41 reduz a acidez, favorecendo a formação de hidrocarbonetos. A 550°C o rendimento obtido do produto ficou na faixa de 38-40%. Por outro lado, a seletividade de compostos oxigenados do ZSM-5, BRHA e térmica foram os seguintes: 68, 57 e 66% respectivamente. O BRHA foi utilizado como uma alternativa mais barata, e mostrou-se razoável no que diz respeito a melhora da qualidade do bio-óleo.

Xiao *et al.* (2010) utilizaram TGA-FTIR para analisar a pirólise da espiga de milho com e sem a presença de catalisador. Observou-se os efeitos de dois catalisadores de natureza completamente diferentes, um ácido (Al-MCM-41) e outro básico (CaO), assim como as características de formação e composição do vapor de pirólise. Os resultados mostraram que para a pirólise com Al-MCM-41, a quantidade dos compostos carbonílicos diminuíram 10%, enquanto que para os fenóis, hidrocarbonetos e CH₄ teve um acréscimo de 15%, 4% e 10% comparado a pirólise térmica, respectivamente. Já os resultados com o uso do catalisador CaO apresentaram resultados bem distintos comparado ao Al-MCM-41. O catalisador CaO é muito eficaz no que diz respeito a diminuição da acidez e conversão de ácidos gerando hidrocarbonetos e CH₄. O maior rendimento do bio-óleo foi para o Al-MCM-41, 46%, a temperatura de 650°C.

Aho *et al.* (2016) analisaram a pirólise catalítica de biomassa de madeira de pinho em um reator de leito fluidizado a 450°C. Foram utilizados quatro tipos diferentes de estruturas catalíticas (Zeólita β, Zeólita Y, ZSM-5 e Zeólita Mordenita). Já a areia de quartzo foi usada como material de referência (térmica). As diversas formas estruturais dos catalisadores pouco influenciaram no rendimento do produto, mas a composição do bio-óleo se mostrou dependente da estrutura catalítica das zeólitas ácidas. Os grupos de maior quantidade na composição do líquido são as cetonas e fenóis. A formação de cetonas foi maior no uso do catalisador ZSM-5, mas por outro lado, as quantidades de ácidos e álcoois foram menores que os demais materiais utilizados. A zeólita Mordenita e areia de quartzo produziram quantidades menores de hidrocarbonetos poliaromáticos que os demais.

Rutkowski (2011) investigou a estrutura química dos produtos líquidos da celulose, xilana e lignina na pirólise a 450°C com e sem adição de 10% de K₂CO₃ e ZnCl₂ (catalisadores). O rendimento dos produtos líquido da pirólise foi na faixa de 24-44%. A adição do K₂CO₃ e ZnCl₂ aos biopolímeros também influenciou o intervalo de temperatura de decomposição das amostras, bem como as estruturas do bio-óleo produzido. A decomposição de biopolímeros durante o processo de pirólise lenta, conduz à formação de produtos líquidos altamente

oxigenados com diferentes rendimentos. Os bio-óleos obtidos a partir dos biopolímeros impregnados com K_2CO_3 caracterizam um aumento na proporção de hidrocarbonetos alifáticos e uma diminuição no rendimento de hidrocarbonetos aromáticos monocíclico, fenóis e compostos com grupo carboxila. A redução no teor de compostos oxigenados pode ser devido a reações de desidratação e dimetoxilação que participam do processo de pirólise de biopolímeros com adição de K_2CO_3 e $ZnCl_2$. Em geral, a cor dos bio-óleos obtidos a partir dos biopolímeros é marrom escuro, porém, com a adição desses catalisadores, o bio-óleo apresentou uma coloração alaranjada. As análises mostraram uma forte dependência da composição e qualidade do óleo com a amostra de partida e presença de aditivos. A análise FTIR do óleo mostrou que há uma dependência da quantidade de hidrocarbonetos e compostos oxigenados com o tipo do biopolímero.

Campanella *et al.* (2012) estudaram a pirólise termo-catalítica de microalga realizada a $500^\circ C$ num reator em leito de jorro com objetivo de obter o bio-óleo. A pirólise catalítica *in situ* produziu uma fase orgânica com aumento de frações de hidrocarbonetos e diminuição de oxigenados. A pirólise térmica gerou um rendimento de 36% (mais elevado) do líquido, enquanto a pirólise catalítica proporcionou o maior rendimento das frações de hidrocarbonetos desejados. Os catalisadores em questão foram HZSM-5, Fe-ZSM-5, Ni-ZSM-5 e Cu-ZSM-5, no qual o último teve o maior rendimento, 34%, enquanto o térmico foi de 36%. O HZSM-5 apresentou uma maior seletividade, 19%, referente aos compostos oxigenados.

Stefanidis *et al.* (2014) visam a melhoria *in-situ* dos produtos gasosos da pirólise de biomassa nos mais diversos materiais catalíticos sendo realizada num reator de pirólise de leito fixo a $500^\circ C$. Os materiais catalíticos foram avaliados em relação ao rendimento do produto do líquido orgânico, capacidade de desoxigenação e seletividade para compostos desejáveis. Os materiais mais interessantes foram zircônia / titânia e uma formulação de ZSM-5 com maior área superficial, e bio-óleo com menor teor de oxigênio e maior quantidade de aromáticos comparado a pirólise térmica. O maior valor de rendimento obtido dentre os materiais catalíticos foi no uso de titânia, 57%, enquanto para térmica foi de 59%.

Torri *et al.* (2017) afirmam que a seleção adequada do catalisador é fundamental no desenvolvimento da pirólise catalítica como um processo eficaz na conversão de biomassa de serragem de pinho em líquido biocombustível. Um procedimento simples baseado na determinação de carbono elementar via Py-GC-MIP-AED (pirolisador em linha com cromatógrafo gasoso, acoplado a um micro-ondas de plasma induzido e detector de emissão atômica), determinação do peso e suposições razoáveis permite realizar um estudo sistemático sobre a atividade catalítica de uma gama de sólidos ativos pertencentes a diferentes famílias

químicas. Os resultados quantitativos foram racionalizados em termos de rendimento de carbono representativo do gás, bio-óleo e de resíduos sólidos. O bio-óleo foi ainda caracterizado, em termos de produtos detectáveis via GC e uma fração pesada não volátil, este último associado a alguns aspectos negativos na aplicação de combustível (alta viscosidade, separação de fases e dificuldade de combustão). Depois de testado os catalisadores, o rendimento do bio-óleo variou de 14-58%, com larga diferença na concentração de frações pesadas (0-70%).

Thangalazhy-Gopakumar *et al.* (2012) estudaram a produção de bio-óleo a partir da pirólise rápida catalítica (HZSM-5) de *Chlorella vulgaris* (alga) como biomassa, e em seguida, realizando ajustes visando remoção de nitrogênio e oxigênio. A média de energia de ativação para zona de pirólise foi de 109,1 kJ/mol. A pirólise de leito fixo da alga forneceu um rendimento do bio-óleo de 52,7% em massa, os quais 60,7% é referente ao rendimento de carbono.

Uzun e Sarioglu (2009) estudaram a pirólise rápida catalítica e térmica de talos da planta de milho em um reator tubular de leito fixo. As condições de operação para obtenção do valor ótimo de rendimento do bio-óleo foram determinadas com temperatura de pirólise de 500°C, taxa do fluxo de gás de 400 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 500°C min⁻¹. No processo catalítico, utilizando as mesmas condições, os catalisadores utilizados foram: ZSM-5, HY e USY. O maior rendimento líquido na pirólise catalítica foi 28% usando o ZSM-5, enquanto para a pirólise térmica foi de 33%. Com relação a seletividade de compostos oxigenados, os catalisadores ZSM-5, HY e USY apresentaram um teor de 20, 16 e 20%, respectivamente. Embora a pirólise catalítica converta longas cadeias de alcanos e alquenos de óleo em hidrocarbonetos leves, o rendimento de líquido obtido foi menor que à obtida na pirólise térmica. O catalisador USY fornece a maior quantidade de aromáticos dentre os catalisadores usados. Por outro lado, o catalisador HY acarretou na maximização dos compostos alifáticos.

Fanchiang e Lin (2012) converteram o furfural em combustível através da pirólise rápida catalítica, usando o catalisador HZSM-5 num reator de leito fixo contínuo. Propriedades como temperatura de reação, tempo de contato e promotor catalítico são fundamentais para influenciar na distribuição dos produtos. Em uma temperatura de reação de 500°C gerou a maior produção de aromáticos e menor quantidade de coque. O rendimento do bio-óleo nessa mesma temperatura foi de 20% com seletividade de compostos oxigenados de 8%. Quando é incorporado 1,5% de Zn no catalisador HZSM-5, o rendimento e seletividade diminuem para 17% e 3,4%, respectivamente.

Zhang *et al.* (2015) investigaram a pirólise rápida de grão de milho com e sem a presença de catalisador num reator de leito fluidizado. Os resultados sobre o catalisador HZSM-5 mostraram que as condições ótimas para a maximização do rendimento em bio-óleo (57%) ocorreram a 550°C, vazão de gás de 3,4 L min⁻¹ e tamanho da partícula de 1-2. Por outro lado, o rendimento do bio-óleo na pirólise térmica foi de 34% em massa. A presença de catalisador favoreceu o aumento do rendimento dos gases não condensáveis, água e coque, além de minimizar os rendimentos do bio-óleo e carvão a temperaturas inferiores a 400°C. Já com relação a seletividade de compostos oxigenados, a pirólise térmica apresentou valor igual a 40% e a pirólise catalítica, 15%. Na Figura 5, é mostrado um esquema conceitual do sistema de pirólise rápida.

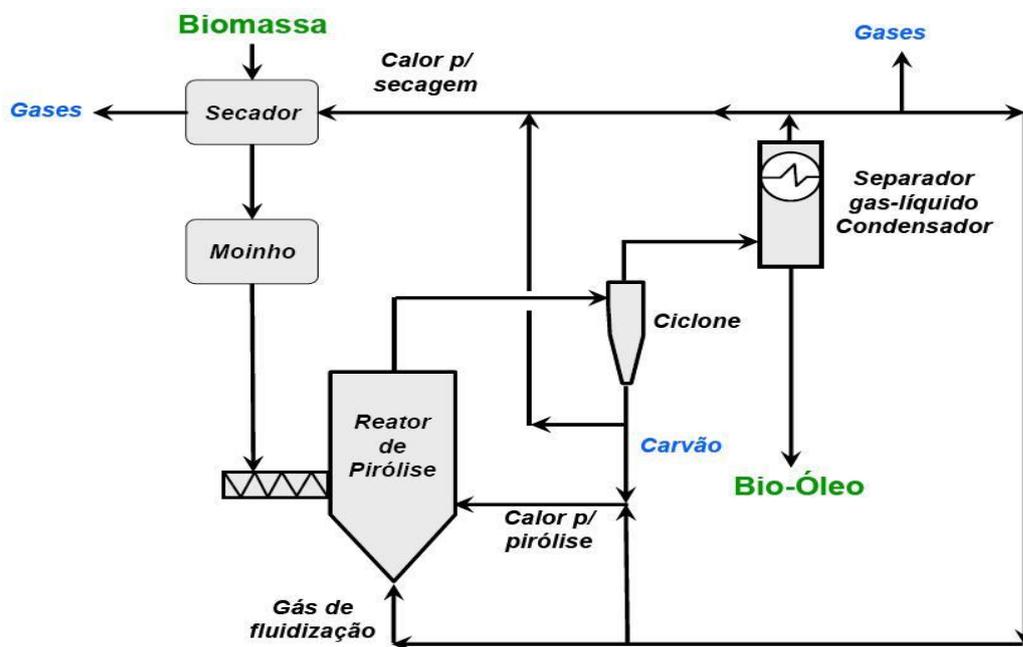


Figura 5: Esquema conceitual do processo de pirólise rápida.

Fonte: adaptada de SEMBIRING, RINALDIA e SIMANUNGKALIT, 2015.

Pattiya *et al.* (2010) listam alguns itens com relação a atuação do catalisador na pirólise:

- ✓ Redução de ácidos carboxílicos produzindo um biocombustível menos ácido;
- ✓ Produção de óleo com menor viscosidade devido ao reforço nas reações de craqueamento das moléculas densas;
- ✓ Aumento do poder de aquecimento do bio-óleo.

Jae *et al.* (2014) realizaram a pirólise rápida catalítica de madeira utilizando o catalisador ZSM-5 em uma unidade de desenvolvimento de processo, que consiste de um reator de leito fluidizado borbulhante, com entrada e saída de partículas em operação. Essa unidade foi capaz de manter o rendimento do produto constante de compostos aromáticos, durante um período prolongado de reação (6 h). Os rendimentos e a seletividade para aromáticos e olefinas apresentaram uma dependência da temperatura, velocidade espacial horária, proporção de catalisador/biomassa, a velocidade do gás de fluidização, e o peso do leito catalítico. O rendimento global de aromáticos aumentou até 15,5% de carbono com a diminuição da velocidade do gás, devido ao aumento do tempo de residência de vapor e com a melhor transferência de massa devido a tamanho de bolhas menores. Olefinas foram convertidas em aromáticos adicionais enquanto CO e CO₂ permaneceram inerte durante o processo.

2.3.4 Bio-óleo

Embora não se conheça a composição exata, muito menos detalhes do processo de sua formação, sabe-se que o bio-óleo é uma mistura constituída por compostos oxigenados com alto teor de água, oriunda da umidade da biomassa e reações, com possibilidade de presença de pequenas partículas de carvão. Essa mistura é composta por mais de 300 compostos derivados da despolimerização dos blocos de construção da biomassa e da fragmentação de três componentes majoritários: celulose, hemicelulose e lignina (MANTILLA, MANRIQUE, GAUTHIER-MARADEI, 2015; PEREIRA *et al.*, 2015).

Pode-se considerar o bio-óleo como uma microemulsão na qual a fase contínua é uma solução aquosa dos produtos da pirólise da hemicelulose e celulose, estabilizando a fase descontínua que são as macromoléculas da pirólise da lignina (BRIDGWATER, 2012).

Suas propriedades são bem distintas quando comparadas ao do óleo combustível: maior densidade (1,2 kg L⁻¹), acidez elevada (pH ≈ 2,5), teor elevado de oxigenados (35-40% m/m) e de água (15-30%), menor poder calorífico superior (17 MJ kg⁻¹), correspondente a 40% do poder calorífico do óleo combustível (43MJ kg⁻¹). O líquido pirolítico é solúvel em solventes polares e instável, tendo a possibilidade de ser polimerizado e condensado ao longo do tempo (YANG, KUMAR e HUHNKE, 2015; OASMAA *et al.*, 2015).

De acordo com Klosin, Fontaine, Figueroa (2010), tais reações de polimerização são favorecidas quando a temperatura é aumentada, juntamente na presença de luz e do ar, ocasionando um aumento em sua viscosidade e ocasionando a separação do bio-óleo em duas

fases. Mesmo o bio-óleo apresentando uma composição química distinta do combustível fóssil, é considerado um petróleo vegetal (RASUL, AZAD E SHARMA (2017).

Diebold *et al.* (2010) fizeram uma revisão dos mecanismos químicos e físicos da estabilidade do bio-óleo em seu armazenamento. É relatada uma melhora na estabilidade quando solventes como metanol e etanol são adicionados. Os problemas frequentes de utilizar o bio-óleo como combustível são a alta viscosidade e corrosão, além de apresentar baixa volatilidade. Tais problemas restringem o uso do bio-óleo em aplicações para fontes de energia estacionárias. Na combustão de motores a diesel as dificuldades que surgem são a dificuldade na ignição (devido ao baixo calor de aquecimento e alta quantidade de água), formação de coque (por conta dos componentes termicamente instáveis) e corrosão (alta acidez).

Muitos são os produtos químicos que podem ser extraídos ou derivados do bio-óleo, são eles: flavorizantes, hidroxí-acetaldeído, resinas, agroquímicos e fertilizantes. O uso do bio-óleo tem aplicação na área de combustíveis, energia, insumos químicos, dentre outros. Outra aplicação do bio-óleo seria utilizá-lo como um fluido transportador de energia, “*energy carrier*”. O bio-óleo pode ser gerado em pequenas plantas de pirólise rápida, próximo da fonte de matéria-prima, onde a biomassa de densidade baixa é transformada num líquido de maior densidade e sem cinzas, e transportado com menor custo para uma central de processamento em que seria gaseificado a gás de síntese, com objetivo de produzir combustíveis líquidos. (FALEIRO e FARIAS NETO, 2008).

A Tabela 7 expõe as principais características do bio-óleo, mostrando também as causas e efeitos de suas propriedades.

Tabela 7: Características do bio-óleo.

Características	Causa	Efeito
Acidez ou pH baixo	Ácidos orgânicos provenientes da degradação de biopolímeros	Corrosão de vasos e tubulações.
Degradação	Continuação de reações secundárias incluindo polimerização	- Aumento lento da viscosidade devido a reações secundárias como a condensação. - Potencial de separação de fases.
Metais alcalinos	Geralmente estão presentes no carvão, porém má separação pode levá-los a líquido.	- Envenenamento de catalisadores. - Deposição de sólidos na combustão. - Erosão e corrosão. - Danos a turbinas.
Carvão	Processo de separação de sólidos incompleto	- Degradação do óleo. - Sedimentação. - Entupimento de equipamentos.
Impróprio para destilação	Mistura reativa dos produtos de degradação	O bio-óleo não pode ser destilado, devido a degradação vigorosa a partir de 100°C.
Alta viscosidade	Composição química do bio-óleo	- Alta perda de carga, maior custo com bombeamento. - Atomização inadequada.
Baixa razão de hidrogênio/carbono	Alta quantidade de oxigênio presente na biomassa	- Dificuldade de extrair hidrocarbonetos. - Pouca miscibilidade com hidrocarbonetos.
Nitrogênio	Oriundo das proteínas presentes na biomassa	- Odor desagradável. - Envenenamento de catalisadores
Quantidade de água presente no produto	- Reação da pirólise - Água presente na alimentação	- Possível produção de NO _x - Efeitos na viscosidade. - Aumento de pH. - Diminuição da capacidade calorífica.

Fonte: adaptada de BRIDGWATER, 2012.

2.3.5 O uso do bio-óleo como combustível

Nos EUA, em Wisconsin, fica localizada a única planta que funciona há mais de 10 anos fazendo uso do bio-óleo como combustível, em uma caldeira de 5MW é a da Red Arrow Products (NOLTE, 2015). Nos gases produzidos pela caldeira, analisou-se o teor de CO, NO_x e formaldeídos presentes e verificou-se que estão abaixo do que a lei permite, desta forma, é viável substituir o óleo pesado de petróleo por bio-óleo nesses equipamentos. Uma possibilidade interessante seria a proposição da mistura do bio-óleo com o petróleo-combustível pesado para usar nas caldeiras.

Em 1998, foram propostos os “ciclos combinados integrados com pirólise” consistindo na integração de plantas para pirolisar com sistemas de turbinas de gás. Pode-se obter até 21% de incremento na produção de energia elétrica por tonelada de biomassa através de esquemas implicando a gaseificação do óleo de pirólise comparada a sistemas baseados na combustão direta da biomassa em ciclos Rankine (ROY e MORIN, 1998). Várias empresas demonstraram interesse no desenvolvimento desse sistema, pois apresenta possibilidade de uso *in situ* dos produtos da pirólise sem necessidade de comprimir os gases, evitando gastos elevados.

Ainda no mesmo período citado anteriormente, a corporação aeroespacial de Orenda, localizada no Canadá trabalham com turbinas de grande porte fazendo uso de óleo de pirólise. Foi possível observar uma diminuição das taxas emitidas de NO_x e SO₂ comparadas às emissões pelo uso de derivados do petróleo. Estudos realizados pela Universidade de Rostock, na Alemanha, registraram problemas inerentes a incrustações nas pás das turbinas, o que atesta a dificuldade no uso direto de bio-óleo em turbinas (NOLTE, 2015).

Há uma elevada eficácia (> 45%) no que diz respeito a geração de energia nos motores diesel, acarretando numa fácil adaptação em ciclos combinados para geração de calor e energia, por esse motivo, a viabilidade de utilizar o bio-óleo cru em motores diesel é uma área de extremo interesse. Por outro lado, o uso do bio-óleo nesses motores acarreta em alguns problemas, como a corrosão e falta de ignição (NOLTE, 2015).

2.3.6 Dificuldades do uso do bio-óleo em sistemas de combustão convencionais

O uso do bio-óleo como combustível apresenta várias publicações na literatura, porém algumas adversidades têm dificultado o uso direto do bio-óleo bruto. A seguir são citadas algumas dessas adversidades:

a) *Alteração nas propriedades físicas e químicas durante o armazenamento.*

Tal ocorrência é normalmente denominada como envelhecimento e é decorrente das reações químicas que ocorrem no tanque de armazenamento (INGRAM *et al.*, 2008; DIEBOLD, 2010). Num ponto de vista simplório, o tempo mínimo que o bio-óleo deve ficar armazenado é próximo a 14 dias e no máximo, preferencialmente 6 meses, nas Condições Normais de Temperatura e Pressão - CNTP (LEHMANN *et al.*, 2009).

b) *Complexidade das propriedades multifase do bio-óleo.*

Ingram *et al.* 2008, relatam que podem acarretar problemas durante a armazenagem e o transporte. A separação das diferentes fases pode acarretar num problema em sistemas sem elementos que permitam homogeneizar o líquido. Logo, é primordial a utilização de bombas de recirculação e aditivos no manejo de bio-óleo (OASMAA; PEACOCKE, 2010).

c) *Corrosividade do bio-óleo.* Essa característica é devida à presença de ácidos (ácido acético e o ácido fórmico, principalmente), o pH do meio podendo atingir até 2,2. Devido a isso, é necessário o uso de materiais de construção para tanques, bombas, aquecedores e bicos resistentes à corrosão. Aço inox 316 ou materiais plásticos como, por exemplo, resinas de poliéster, têm sido indicados (QIANG, JIAN e XIFENG, 2008). Essas exigências encarecem uma instalação para bio-óleo, quando comparada com uma instalação desenvolvida para o uso de petróleo. Acarreta no aumento dos canais de injeção dos bicos, dificuldades em bombas e outras partes móveis (CHIARAMONTI, 2008). Esses fenômenos diminuem a eficácia dos sistemas que operam com bio-óleo.

- d) A presença de partículas sólidas no bio-óleo. Para contornar esse problema, é necessário filtrar antes de sua utilização em bicos de injeção. É possível realizar a filtragem em temperaturas acima de 60°C (OASMAA e KUOPPALA, 2008). Necessita a instalação de sistemas de arrefecimento dos bicos para evitar incrustações (SADAKA e BOATENG, 2009).
- e) Problemas no reinício dos sistemas de combustão. Tem-se observado uma limitação no que se diz respeito ao uso do bio-óleo em sistema *on/off* devido à problemas na retomada de sua operação quando o sistema fica estático por 24 horas (LEHMANN *et al.*, 2009).
- f) As propriedades lubrificantes do bio-óleo são muito baixas. Devido a isso, o motor diesel exige o uso de aditivos lubrificantes (BARTH e KLEINERT, 2008).
- g) Altos tempos de vaporização e combustão do bio-óleo. Exige-se câmaras de combustão maiores, quando comparadas com as câmaras de combustão usadas com combustíveis convencionais (CHIARAMONTI, 2009).
- h) Dificuldades de ignição a frio. Limita o uso do bio-óleo devido a fatores climáticos. Devido ao baixo teor de compostos orgânicos leves e à presença de alto teor de água no bio-óleo. O pré-aquecimento da câmara de combustão pode ser uma alternativa nesses casos (SADAKA e BOATENG, 2009).

Vale ressaltar um problema atrelado ao bio-óleo tão importante quanto os descritos previamente que é o fator econômico, pois, ainda não foi desenvolvido nenhum processo que convertesse a biomassa lignocelulósica em combustíveis renováveis e químicos de forma econômica.

Várias vertentes têm sido estudadas para conversão da biomassa celulósica em combustíveis e produtos químicos, incluindo pirólise rápida (SHEN *et al.*, 2015; ZAIMES *et al.*, 2015), gaseificação (LI, ZHANG e HU, 2015), pirólise rápida catalítica (BUDHI *et al.*, 2015; YILDIZ *et al.*, 2015) e processamento em fase aquosa (KUMAR *et al.*, 2015; BRAND e KIM, 2015).

2.4 Pirólise térmica e termo-catalítica de óleos vegetais

O craqueamento térmico de óleos vegetais tem sido estudada há algum tempo (BIRADAR, SUBRAMANIAN e DASTIDAR, 2014; MOTA *et al.*, 2014; DEWANTO *et al.*, 2017). No entanto, desvendar o exato mecanismo reacional de decomposição térmica dos triglicerídeos continua a ser um desafio devido à variedade de rotas e das inúmeras reações secundárias que ocorrem. Esses fatores tornam este processo altamente complexo.

Apesar da complexidade do mecanismo de craqueamento, a literatura (ALSBOU e HELLEUR, 2016; SAXENA e VISWANADHAM, 2014) propõem duas etapas distintas que podem ocorrer simultaneamente para este tipo de reação. Na primeira etapa, as espécies ácidas (principalmente ácidos carboxílicos) são formados durante a degradação térmica de triglicerídeos a partir da quebra das ligações C-O situadas entre a parte que corresponde ao glicerol e o restante da molécula. Esta etapa é chamada de degradação primária. No segundo passo, chamado degradação secundária, as espécies obtidas na primeira etapa são degradadas, formando compostos orgânicos com comprimentos de cadeia mais curtos, incluindo hidrocarbonetos saturados e /ou insaturados.

De acordo com a literatura, o craqueamento primário pode ser explicado pelos mecanismos de transferência de γ -hidrogênio e β -eliminação (ZHAO *et al.* 2017; BAROT, BANDYOPADHYAY e JOSHI, 2017).

A Figura 6 apresenta o mecanismo proposto da transferência de γ -hidrogênio para a degradação térmica de triglicerídeos. Com base neste mecanismo, alcenos terminais e triacetato de glicerol (triacetina) são obtidos como subprodutos da reação da porção da molécula de triglicerídeo referente aos ácidos graxos.

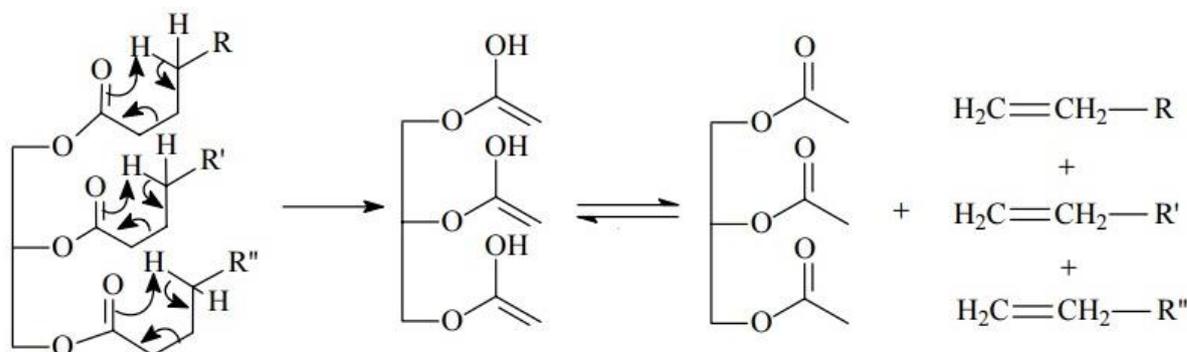


Figura 6: Mecanismo para a transferência de γ -hidrogênio. **R**, **R'** e **R''** representam as cadeias de carbono saturadas ou insaturadas obtidas a partir dos ácidos graxos que constituem os triglicerídeos.

Fonte: adaptada de MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2013.

O mecanismo proposto para β -eliminação durante a degradação térmica de triglicerídeos é esquematicamente mostrado na Figura 7. Na molécula de triglicerídeos (A), a interação de β -hidrogênio com o par de elétrons livres do átomo de oxigênio do grupo acilo acarreta à quebra da ligação C-O entre a porção glicerídeo e a parte restante da cadeia de carbono; este, por sua vez, leva à formação de uma estrutura intermediária (A') e duas moléculas de ácidos graxos (B). Essa estrutura intermediária subsequentemente sofre um rearranjo responsável pela formação de uma molécula de ceteno (C) e uma molécula de acroleína (D). Dependendo das composições dos triglicerídeos, as moléculas de ácidos graxos e de ceteno podem apresentar cadeias de comprimentos distintos.

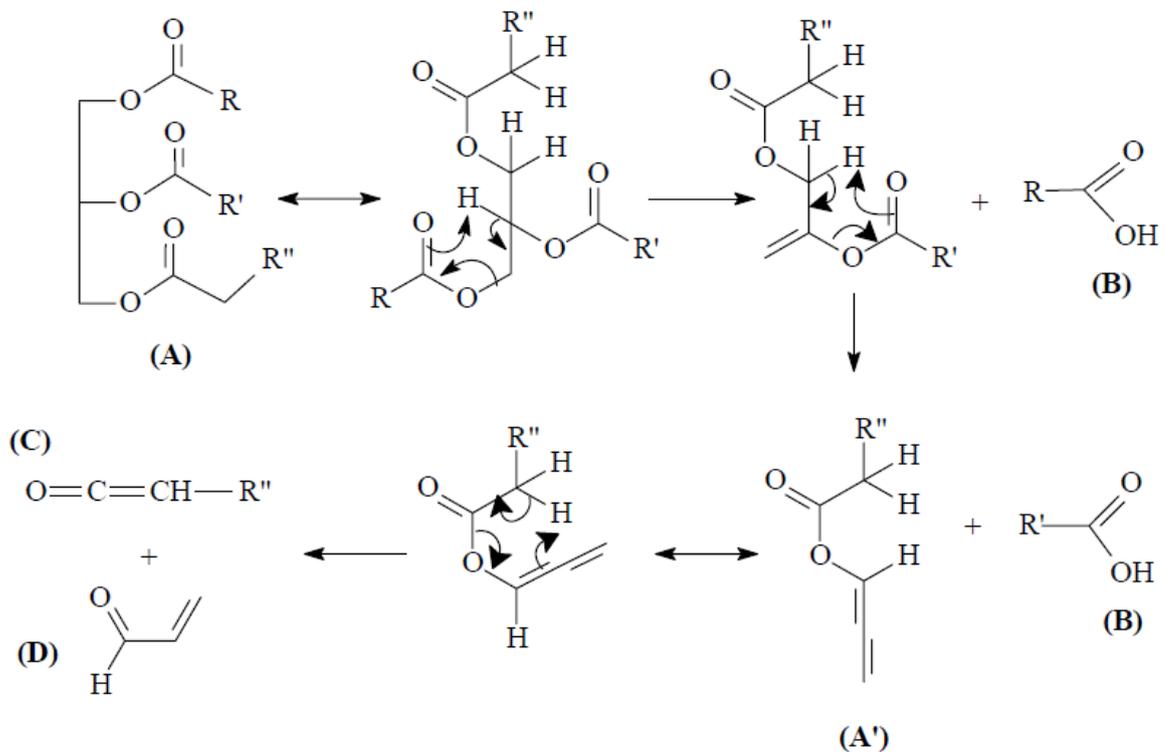


Figura 7: Mecanismo de β -eliminação para a degradação de triglicerídeos. (A) A molécula hipotética de triglicerídeo consiste em cadeias de carbono saturados e /ou insaturados representados por R, R', R''. (A') O processo de decomposição forma um intermediário altamente instável e (B) ácidos graxos, (C) ceteno, e (D) moléculas de acroleína.

Fonte: adaptada de MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2013.

A degradação secundária é caracterizada pela desoxigenação (por decomposição térmica) dos ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário. Esta desoxigenação, leva à formação de hidrocarbonetos lineares saturados e/ou insaturados, que pode ocorrer a partir de duas rotas de reação possíveis distintas: descarboxilação e descarbonilação (ROMERO *et al.*, 2017).

Através da reação de descarboxilação, o grupo carboxílico do ácido graxo é removido, liberando uma molécula de CO₂ e formando, assim, uma molécula de hidrocarboneto parafínico (Figura 8A). A reação de descarbonilação produz um hidrocarboneto olefínico através de remoção do grupo carbonila, formando CO e H₂O (Figura 8B). Independentemente da rota envolvida (descarboxilação ou descarbonilação), o hidrocarboneto formado possui um átomo de carbono a menos comparado a fonte de ácido.

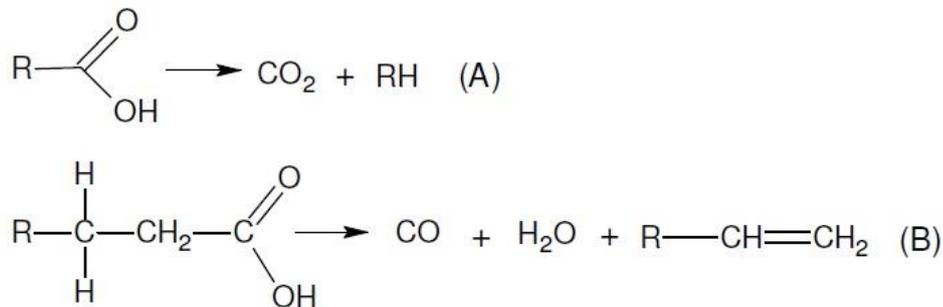


Figura 8: Rotas reacionais para a degradação secundária de ácidos graxos através da (A) descarboxilação e (B) descarbonilação.

Fonte: adaptada de DAWES, 2015.

As reações de descarbonilação e descarboxilação podem ocorrer simultaneamente durante um processo de degradação. No entanto, uma via particular pode ser facilitada através da utilização de catalisadores e, conseqüentemente, acarretar numa distribuição distinta de produtos finais.

A este respeito, vários materiais têm sido avaliados no processo de degradação de vários óleos vegetais para obter combustíveis renováveis com características semelhantes aos convencionais.

Biswas e Sharma (2014) relatam que o efeito térmico por si só é suficiente para produzir a degradação dos triglicerídeos e conduz à formação de compostos relativamente mais curtos. No entanto, a conversão e a distribuição dos produtos podem ser alteradas na presença de catalisadores, os quais, de acordo com as suas características (elevada acidez e seletividade),

acarreta numa maior conversão e resultam na produção de hidrocarbonetos na faixa dos da gasolina e do diesel.

A literatura reporta que a utilização de catalisadores ácidos no craqueamento catalítico de triglicerídeos sob uma atmosfera inerte favorece a formação de parafinas, olefinas, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e os hidrocarbonetos aromáticos (BOTAS *et al.*, 2012; BOTAS *et al.*, 2014; ABNISA, ASHRI e DAUD, 2014) e seu respectivo mecanismo é apresentado na Figura 9.

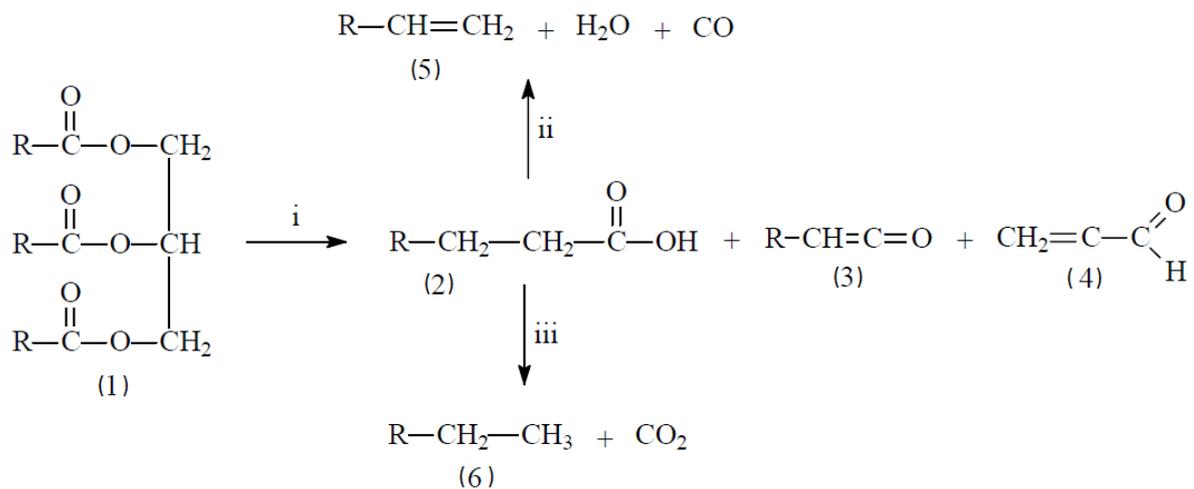


Figura 9: Pirólise de triglicerídeos (1), acarretando na produção de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) e sem (6) insaturações terminais. As equações apresentadas não estão balanceadas e os R's podem ser distintos em cada etapa.

Fonte: adaptada de BOTAS *et al.*, 2014.

2.5 Catalisadores para craqueamento de ácido mirístico

O suporte catalítico pode influenciar na melhoria da atividade catalítica, de posse do tipo de reação e seus respectivos parâmetros experimentais. Ele pode contribuir na estabilização estrutural do catalisador, e alguns materiais como a Al_2O_3 ou SiO_2 podem exercer funções essenciais, principalmente como suporte catalítico.

A γ -alumina (elevada área superficial e estabilidade) tem sítios ácidos fracos, podendo ser um material inerte para várias reações, ou seja, ela só atua como um agente suporte do composto ativo para catálise heterogênea, ou então, pode ser utilizada como um catalisador. A mesma possui caráter anfótero e de acordo com o grau de desidroxilação da superfície, pode gerar sítios ácidos ou básicos de Lewis (ABDEL-REHIM *et al.*, 2016).

A sílica é outro material bastante utilizado como suporte catalítico. Sua forma mais comum é SiO_2 amorfa, no qual suas respectivas propriedades são oriundas dos grupos SiH_3OH , Si-O-H , presentes na superfície (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). Uma propriedade essencial da sílica que é estudada detalhadamente é relativa à sua superfície, principalmente devido as suas propriedades de adsorção de diversas fases ativas (JIN *et al.*, 1998).

Neste contexto, é possível alterar quimicamente a superfície da sílica modificando os grupos hidroxila da superfície por outros grupos funcionais, objetivando alterar suas propriedades como adsorvente, obter informações minuciosas referente a estrutura da superfície ou alterar a acidez, entre outras propriedades (KERANEN *et al.*, 2012).

Já a ZSM-5 é constituída por um sistema ortorrômbico, com poros formados por anéis de 10 membros divididos em dois sistemas de canais que se interceptam (retilíneo e sinusoidal), além de ser uma das zeólitas mais importante da família Pentasil devido a sua atividade catalítica, estabilidade, força ácida e aplicações comerciais (SHAIKH *et al.*, 2015).

Ali *et al.* (2014) reportaram a vasta aplicabilidade da HZSM-5 como catalisador ácido nas indústrias de refino de petróleo e petroquímicas, substituindo gradualmente os catalisadores homogêneos e heterogêneos convencionais. Os catalisadores HZSM-5 e Cu/HZSM-5 mostraram ser mais eficientes na conversão de isopropanol, enquanto, Co/HZSM-5 é menos ativo. Ni/HZSM-5 e Cu-HZSM-5 proporcionaram rendimentos de 91% e 58% na acetona a 150°C , respectivamente. Por outro lado, os catalisadores Co/HZSM-5 e HZSM-5 apresentaram um rendimento de 13% e 0,3%, respectivamente.

Vichaphund *et al.* (2014) estudaram o craqueamento termo-catalítico de resíduos de óleo ácido utilizando o catalisador HZSM-5 em um o sistema Py-GC/MS. A temperatura de reação foi de 500°C e a razão utilizada foi de 5:1 catalisador:biomassa. A presença da zeólita favoreceu a minimização de compostos oxigenados, como cetonas e ácidos carboxílicos, além de favorecer no rendimento de 95% em hidrocarbonetos.

A sílica-alumina é um importante catalisador industrial utilizado em diversas aplicações, por exemplo, suporte catalítico e complemento para processos FCC (VOGT e WECKHUYSSEN, 2015). Outro aspecto é a influência da $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ no desempenho catalítico, devido a presença da acidez de Brønsted. Esse suporte vem sendo estudado com a finalidade de aumentar a área superficial específica, melhorando a dispersão das fases ativas e consequentemente a atividade e seletividade desses catalisadores (VOGT e WECKHUYSSEN, 2015).

2.5.1 Impregnação do precursor metálico

Há várias técnicas utilizadas para depositar um precursor metálico sobre o catalisador, por exemplo, impregnação (úmida e incipiente) e precipitação.

No método de impregnação úmida é necessário que o catalisador fique em contato com a solução do precursor metálico, geralmente um sal, por um período de tempo, e depois o mesmo é seco e calcinado (SUPPINO, LANDRES e COBO, 2015).

O método de impregnação incipiente ou seca é devido ao volume utilizado da solução do precursor, onde esse é suficiente para preencher os poros do catalisador (FREITAS *et al.*, 2015). Já a impregnação úmida, o volume da solução utilizado excede o volume de poro do catalisador. O sistema é mantido sob agitação durante um tempo, e posteriormente seco e calcinado em temperatura ideal (SUPPINO, LANDRES e COBO, 2015).

No método sol-gel, o íon hidroxila liga-se ao átomo do metal e, de acordo com o volume de água usado, logo, a hidrólise poderá ser completa e todos os grupos alcóxidos serão substituídos por OH. Nessa hidrólise há liberação de um álcool volátil no qual é removido nas etapas de secagem e calcinação (BASTONA *et al.*, 2015).

2.5.2 Morfologia do trióxido de molibdênio

O trióxido de molibdênio apresenta estabilidade termodinâmica nas condições normais de temperatura e pressão (CNTPT). Na Figura 10 é apresentada a morfologia do α -MoO₃. Rohrer e Martinez-Garcia *et al.* (2015) relataram que cada camada é constituída por duas redes estruturais MoO₆ de geometria octaédricas conectadas pelos vértices, interagindo no plano (0 0 1). Essas duplas camadas são conectadas ao longo do plano (0 1 0) somente por forças de van der Waals. A morfologia do α -MoO₃ apresenta os respectivos parâmetros de célula: $a = 3,9628 \text{ \AA}$, $b = 13,855 \text{ \AA}$ e $c = 3,6964 \text{ \AA}$.

Os octaedros [MoO₆]⁻⁶ que formam a estrutura do MoO₃ são descoordenados e suas respectivas distâncias de ligação Mo-O variam entre 1,7 e 2,3 Å (ANDERSSON e HANSEN, 1988). A ligação mais curta e mais forte, que conecta o molibdênio ao oxigênio apical no plano (0 1 0), pode ser associada como uma dupla ligação terminal (Mo=O).

No interior das camadas do plano (0 1 0), existem dois conjuntos diferentes de ligações (Mo-O-Mo) com o átomo de oxigênio que conectam o poliedro aos planos (0 0 1) e (1 0 0). No

plano (1 0 0), os átomos de oxigênio ligam dois octaedros numa mesma rede de octaedros e, conseqüentemente, esses oxigênios coordenam-se a dois átomos de molibdênio.

O segundo conjunto de átomos de oxigênio ligantes conecta dois octaedros na mesma camada ao longo do plano (0 0 1), além de conectar mais um octaedro da camada inferior.

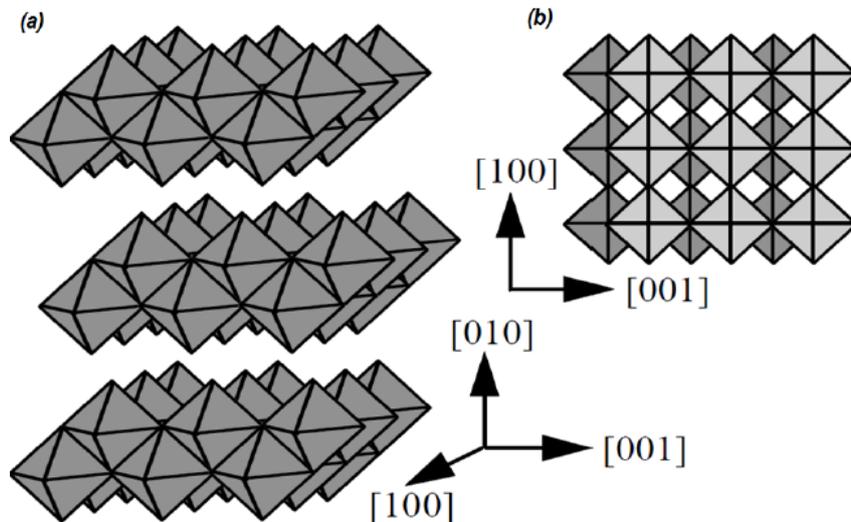


Figura 10: Representação dos poliedros responsáveis pela formação MoO₃. (a) Uma projeção oblíqua e (b) Uma projeção no plano (0 1 0). A camada em tonalidade escura representa um plano inferior.

Fonte: adaptada de BAIL, 2012.

Entretanto, cada um desses átomos de oxigênio é coordenado a três átomos de molibdênio. Destas três ligações Mo-O, duas possuem comprimentos similares, 1,95 Å. Por outro lado, a terceira ligação apresenta um valor de 2,33 Å.

Por conta da anisotropia nas distâncias de ligação Mo-O, pode-se considerar que a estrutura do trióxido de molibdênio é constituída de cadeias infinitas de MoO₄ tetraédricos, paralelos ao plano (0 0 1), conectadas por ligações Mo-O mais fracas ($d = 2,33 \text{ \AA}$) ao longo do plano (1 0 0). Como a estrutura é composta por camadas que são conectadas somente por forças de van der Waals, os cristais são micáceos na forma de pratos e a clivagem é fácil ao longo destes planos.

Para formação de uma superfície (0 1 0) não se faz necessário a ruptura das ligações Mo-O primárias e essa superfície tipicamente domina a área superficial dos cristais e amostras em pó. Após clivagem no plano (0 1 0), a formação de uma superfície (1 0 0) necessita romper um número menor de ligações, além de uma das ligações mais fracas da estrutura (Figura 11).

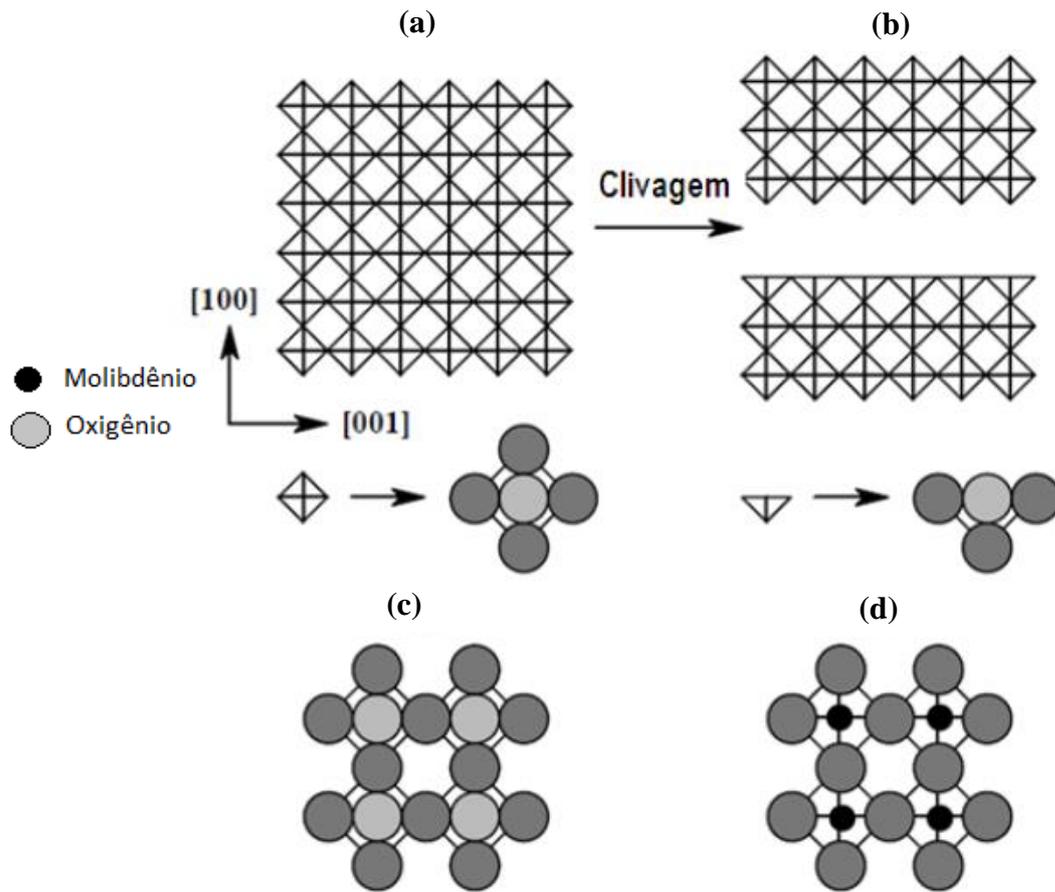


Figura 11- Formação de sítios ativos na estrutura do MoO_3 . **(a)** Formação dos sítios superficiais coordenativamente insaturados durante a criação da superfície (1 0 0). **(b)** O átomo de oxigênio em cada unidade Mo-O-Mo da superfície (1 0 0) pode interagir somente com um átomo de Mo após clivagem. O outro átomo de Mo assume um número de coordenação menor (5) diferentemente do outro átomo de Mo que permanece com número de coordenação igual a 6. **(c)** A superfície (1 0 0) do MoO_3 é finalizada com octaedros completos (com número de coordenação do Mo igual a 6) e **(d)** incompletos (com o número de coordenação igual a 5).

Fonte: adaptada de BAIL, 2012.

2.5.3 Catalisadores de molibdênio suportados

Bail (2012) reportam que catalisadores de molibdênio são extremamente importantes na catálise heterogênea, no qual o metal é utilizado em quantidades $> 10\%$ em massa, junto ao catalisador, ou como componente deste.

Huirache-Acuña *et al.* (2014) examinaram a influência do tipo de metal precursor na atividade de hidrodesulfurização de vários catalisadores ternários (Ni-Mo-W) suportados sobre uma zeólita mexicana natural (*clinoptilolite*), os quais foram preparados pelo método de impregnação úmida com diferentes tiosais de W e Mo, e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os catalisadores suportados foram rotulados como NiMoW /zeólita H , NiMoW/zeólita M , NiMoW/zeólita P de acordo com o precursor utilizado : amônio , tiometalatos de metil e propil, respectivamente. Após realizadas as devidas caracterizações, concluíram que o catalisador que apresentou melhor atividade de hidrodesulfurização foi o NiMoW/zeólita H.

Farid (2012) preparou três séries de catalisadores para isomerização de alcanos, usando o método sol-gel, com diferentes concentrações de metal e dois diferentes pH (ácido e básico). A primeira série contém molibdênio, a segunda contém tungstênio e a terceira contém os dois metais (Mo e W). Os resultados mostraram que os catalisadores preparados a pH básico, tiveram área superficial e volume de poro maiores comparado com aqueles a pH ácido. Feito o teste catalítico, os melhores resultados de conversão foram para os catalisadores preparados num pH básico.

Montesinos-Castellanos *et al.* (2012), usaram a alumina com alta área superficial para preparar o catalisador de MoP suportado em alumina, variando o percentual em massa do Mo e P, 4-53%wt, no qual a razão Mo:P=1. As presenças de várias espécies fosfatadas foram identificadas em todos os catalisadores por técnicas de NMR e difração de elétrons. A fase AlPO_4 foi identificada como o catalisador de maior % em massa ($> 26\text{wt}\%$ do teórico MoP). Os materiais catalíticos foram testados na HDS de DBT nas condições de 320°C e $5,5\text{MPa}$. O catalisador que teve maior atividade na HDS de DBT continha Mo 9,9wt% (13wt do MoP teórico), com área superior a $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Akbari *et al.* (2012) prepararam catalisadores mesoporosos $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo método de impregnação incipiente com objetivo de investigar o efeito do método de secagem e do teor de molibdênio nas propriedades e performance catalíticas para a oxidação do benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) com peróxido de hidrogênio para desulfurização oxidativa do diesel. Os catalisadores foram caracterizados pelos métodos de DRX, BET, BJH e MEV. Os catalisadores com teor de Mo de 10% e 15% em massa

representam a mesma condição de desempenho para remoção de DBT e 4,6-DMDBT, porém, o catalisador contendo 10% de Mo é mais eficaz comparado ao catalisador contendo 15% de Mo para conversão de BT.

Echeandia *et al.* (2014) descreveram o efeito de diferentes catalisadores (Zeólita-Y Ultra estável (USY), alumina (Al_2O_3) e catalisadores mistos de USY – Al_2O_3) na atividade catalítica dos catalisadores de Pd em reação de hidrodessoxigenação (HDO) realizadas num reator de leito fluidizado na faixa de temperatura entre 250-350°C, p=15 bar e velocidade espacial = 0,5/h. Também fizeram uso do fenol dissolvido em n-octano como mistura modelo das espécies de bio-óleo derivado da pirólise rápida de biomassa lignocelulósica. A maior conversão de fenol (63%) obtida a 350°C sobre o catalisador Pd/20%HY-Al reduzido foi similar ao obtido na amostra de hidrocrackeamento do NiMo- Al_2O_3 -zeólita comercial ativado por sulfidação. Independente da temperatura de reação, os únicos produtos detectados no HDO de fenol sobre todos os catalisadores estudados foram quatro compostos desoxigenados: benzeno, ciclohexeno, ciclohexano e metilciclopenteno. Para ambos os catalisadores utilizados foram obtidos rendimentos similares referentes aos compostos desoxigenados.

2.6 Cinética do craqueamento da biomassa

De acordo com o projeto de cinética promovido por ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) os métodos isoconversionais também chamados de modelo de cinética livre) são muito utilizados para estimar os parâmetros cinéticos de um determinado sistema (COIMBRA *et al.*, 2015; ISLAM *et al.*, 2016; MAIA e DE MORAIS, 2016; GARCIA-MARAVÉ *et al.*, 2015).

Vyazovkin (2017) reportaram vários trabalhos no que diz respeito a estimar os parâmetros cinéticos via análise termogravimétrica.

A vantagem dessa técnica é não precisar escolher especificamente um modelo cinético, além de conseguir diferenciar as características dos múltiplos estágios contidos no sistema que geralmente só conseguem ser detectadas a partir da dependência da energia de ativação com o grau de conversão da reação (VYAZOVKIN *et al.*, 2011; VYAZOVKIN, 2017).

Inúmeros modelos isoconversionais têm sido utilizados para caracterizar a degradação de biomassa lignocelulósica e óleos vegetais, tais como: Friedman, Ozawa, Vyazovkin e Flynn-Wall-Ozawa (MOTHÉ e MIRANDA, 2017; WU *et al.*, 2014; HAIGHA *et al.*, 2014).

Friedman (1964) iniciou os estudos utilizando modelos isoconversionais utilizando a proporcionalidade entre a taxa de conversão (da/dt) e a constante de taxa a uma dada conversão, para determinar a dependência entre a temperatura e a constante de taxa.

Ozawa reportou em seu estudo (OZAWA, 1965) o uso de um método isoconversional para estimar a energia de ativação via TG com uma rampa de aquecimento linear. Posteriormente, Flynn e Wall (1966) reportaram na literatura um trabalho semelhante ao proposto por Ozawa, conhecido como método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), que faz uso de uma relação linear aproximada entre o log da taxa de aquecimento e sua respectiva temperatura a uma dada conversão ($\log \beta$ versus $1/T$), sendo a energia de ativação estimada através da inclinação da reta (MIRANDA *et al.*, 2017).

Há vários estudos que têm se voltado para biomassa lignocelulósica, e alguns estudos têm sido realizados através da pirólise. Moraes *et al.* (2012) analisaram a composição química de compostos voláteis produzidos durante a pirólise da palha da cana, para identificar mais de 120 compostos, principalmente os oxigenados (ácidos, aldeídos, álcoois, fenóis, éteres e cetonas).

Mesa-Pérez *et al.* (2016) investigaram a pirólise da palha de cana num reator de leito fluidizado borbulhante, obtendo rendimentos máximo de bio-óleo e bio-carvão de 35,5 % em massa e 48,2 % em massa, respectivamente, a 470°C.

A Tabela 8 apresenta a energia de ativação de várias biomassas lignocelulósicas obtidas para diferentes métodos isoconversionais para biomassas (Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Coats-Redfern modificado, Vyazovkin), classificado em fibras (YAO *et al.*, 2008; OUNAS *et al.*, 2015; MISHRA e BHASKAR, 2014), madeira (POLETTI *et al.*, 2010; SLOPIECKA, BARTOCCI e FANTOZZI, 2012; ANCA-COUCÉ, BERGER e ZOBEL, 2014), e resíduos de casca de madeira (CEYLAN e TOPÇU, 2014; BARONI *et al.*, 2016; RUEDA-ORDÓÑEZ *et al.*, 2015). Yao *et al.* (2008) determinaram a energia de ativação para dez espécies diferentes de fibras, a qual permanecem em torno de 168 kJ mol⁻¹, exceto cânhamo, juta e palha de arroz, que apresentaram valores de 180,9 kJ mol⁻¹, 183,1 kJ mol⁻¹, e 197,6 kJ mol⁻¹, respectivamente.

Ounas *et al.* (2015) estudaram a decomposição térmica de bagaço de cana e resíduos de azeitona marroquina via TG. Os autores dividiram os resultados cinéticos em duas seções de conversão de 0-50% e 50-80% referentes às reações da hemicelulose e celulose, respectivamente. As energias de ativação obtidas para hemicelulose foram entre 168-180 kJ mol⁻¹ e 153-162 kJ mol⁻¹, e de celulose estavam entre 168-180 kJ mol⁻¹ e 153-162 kJ mol⁻¹, para bagaço de cana e resíduo de azeitona, respectivamente.

Tabela 8: Energia de ativação para diversas biomassas pelos métodos isoconversionais.

Referências	Biomassa	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)			
		FD ^a	FWO ^b	CRM ^c	VZ ^d
Yao <i>et al.</i> (2008)	Bagaço de cana-de-açúcar	168,5	169,5	168,7	-----
	Bambu	164,1	162,8	161,9	-----
	Haste de algodão	165,3	169,9	161,1	-----
	Cânhamo	180,9	177,9	177,7	-----
	Juta	183,1	184,2	184,3	-----
	Quenafe	169,8	170,3	169,6	-----
	Casca de arroz	168,2	167,4	166,5	-----
	Palha de arroz	197,6	195,9	196,9	-----
	Madeira de bordo	156,0	155,8	154,3	-----
	Madeira de pinho	161,5	161,8	160,4	-----
Ounas <i>et al.</i> (2015)	Bagaço de cana-de- açúcar	-----	199,5	210,0	-----
	Resíduo de azeitona	-----	178,3	188,5	-----
Mishra e Bhaskar (2014)	Palha de arroz	195,0	179,4	178,4	179,6
Poletto <i>et al.</i> (2010)	Madeira de pinho	-----	158,0	-----	-----
	Madeira de eucalipto	-----	155,5	-----	-----
Slopiecka <i>et al.</i> (2012)	Madeira de álamo	-----	158,6	157,3	-----
Anca-Couce <i>et al.</i> (2014)	Madeira de faia	-----	-----	183,7	-----
	Madeira de pinho	-----	-----	143,6	-----
Ceylan e Topçu (2014)	Casca de avelã	-----	131,1	127,8	-----
Baroni <i>et al.</i> (2016)	Endocarpo de Tucumã	160,5	147,3	144,6	145,0
Rueda-Ordóñez <i>et al.</i> (2015)	Casca de noz do Brasil	144,5	145,7	142,7	-----

Métodos de ^a Friedman, ^b Flynn–Wall–Ozawa, ^c Coats–Redfern modificado e ^d Vyazovkin

Os resíduos lenhosos apresentados na Tabela 8, pinho (POLETTTO *et al.*, 2010; ANCA-COUCÉ *et al.*, 2014), eucalipto (POLETTTO *et al.*, 2010), e álamo (SLOPIECKA *et al.*, 2012), apresentam energia de ativação em torno de 155 kJ mol⁻¹, menor do que o relatado para fibras. Os resíduos de casca de madeira, tais como casca de avelã (CEYLAN e TOPÇU, 2014), Tucumã endocarpo (BARONI *et al.*, 2016), e no Brasil, casca de noz lenhosa (RUEDA-ORDÓÑEZ *et al.*, 2015) apresentaram energia de ativação inferior comparando com as biomassas fibrosas e lenhosas (140 kJ mol⁻¹).

Assim, resumindo os dados apresentados na Tabela 8, as energias de ativação do craqueamento térmico da biomassa em atmosfera inerte utilizando métodos isoconversionais permaneceram entre 150-200 kJ mol⁻¹.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão expostas a preparação dos catalisadores, e suas respectivas caracterizações, tais como: Difração de raios-X, Espectroscopia dispersiva de energia, Área superficial específica, Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, Análise termogravimétrica, Microscopia eletrônica de varredura, acidez via TG e pirólise.

3.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores com molibdênio foram obtidos por impregnação úmida dos suportes comerciais sílica (Kali Chemie AF125), γ -alumina (Oxiten, 99%) e sílica-alumina, Si:Al = 9:1, (Sigma Aldrich, Grade 135) com solução do sal precursor heptamolibdato de amônio tetra hidratado (HMA) $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (MERCK, 99,9%). A zeólita comercial ZSM-5 foi obtida em sua forma amoniacal através da Sentex Industrial Ltda (99%). Para obtenção da zeólita HZSM-5 (forma ácida), a mesma foi seca em estufa a 100°C por 12 horas e em seguida submetida a aquecimento em mufla, em presença de ar, a 650°C por 4 horas, sob taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. A massa do sal precursor de molibdênio foi calculada de forma a obter uma concentração final de 10% de MoO₃ nos catalisadores. A suspensão formada pelo sal e o suporte foi agitada a 100°C até secagem. O precursor impregnado foi seco a 110°C e em seguida calcinado em presença de ar a 650°C / 7 horas com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. A temperatura de calcinação foi definida após análise termogravimétrica do precursor impregnado. O MoO₃ mássico foi preparado via decomposição térmica do HMA a 650°C e rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ durante 4 horas em um forno tipo mufla.

O estudo da perda de massa do precursor catalítico HMA e dos precursores, após secagem, foi realizado em uma termobalança PERKIN ELMER STA 6000, usando uma massa de 6 mg de material, susceptível de perda de massa num cadinho de alumina, sob fluxo de ar sintético de 20 mL min⁻¹.

Foram realizadas análises de TG/DTG das misturas ácido mirístico (AM): catalisador (1:5) (m/m) com os catalisadores de molibdênio suportado, com propósito de observar se a presença de catalisador modificará a cinética de perda de massa do AM, durante aquecimento sob fluxo de nitrogênio de 20 mL min⁻¹. Essas misturas foram realizadas mecanicamente até a homogeneização sob aquecimento de 70°C, com auxílio de almofariz e pistilo.

3.2 Caracterização dos catalisadores

Realizada a síntese dos catalisadores, caracterizaram-se os mesmos através das técnicas de difração de raios-X, Infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG/DTG), análise de área superficial e porosidade – BET/BJH, Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teste de acidez.

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Segundo Atinks (2012), na técnica de difração de pó, um feixe de raios-X de frequência única é direcionado para uma amostra pulverizada, dispersa em um catalisador, e a intensidade da difração é quantificada à medida que o detector é movimentado em ângulos distintos. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados.

Neste trabalho foram realizadas análises de DRX para investigar as fases cristalinas dos catalisadores. Utilizou-se um difratômetro da marca BRUKER, modelo D8 ADVANCE, nas condições de operação a 40 kV, 40 mA, com radiação CuK_α e $\lambda=1,542 \text{ \AA}$, na faixa de medida 2θ entre 10° e 50° , com passos de $0,02^\circ$ a cada 4,5 segundos. Para melhor descrição dos catalisadores, outras medidas foram realizadas em $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$, com passos de $0,02^\circ$ a cada 15 segundos. Através da técnica, foi possível calcular o tamanho médio dos cristais envolvidos, usando a fórmula de Debye-Scherrer. A análise qualitativa dos dados foi feita com base no banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Swarthmore, USA). Essas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.2.2 Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS)

A fim de quantificar o teor de metal presente nos catalisadores de molibdênio, fez-se uso da técnica EDS, utilizando o equipamento de modelo EDX-700 da marca SHIMADZU. Inicialmente construíram-se duas curvas de calibração para melhor confiabilidade dos resultados. As mesmas foram construídas para as matrizes SiO_2 e Al_2O_3 com seis concentrações diferentes de trióxido de molibdênio (0%, 3,17%, 6,06%, 8,64%, 11,1% e 15,4%). O preparo dos padrões foi realizado através de uma mistura mecânica entre o MoO_3 e os suportes de Sílica, Alumina e Sílica-Alumina. Para garantir uma confiabilidade dos resultados, fez-se cinco leituras em duplicata com duração de 100 segundos cada, e o resultado a ser apresentado será a

média dos valores obtidos. Por fim, o teor de molibdênio dos catalisadores foi calculado e comparado as curvas de calibração. Essas análises foram realizadas no laboratório de combustíveis da UFPE – LAC.

3.2.3 Área superficial específica (BET)

As medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio e determinação da área superficial específica (BET) e distribuição do tamanho do poro usando o método BJH dos catalisadores calcinados a 650°C foram realizadas, fazendo uso de um analisador ASAP 2420 da Micromeritics. Foram pesadas 0,2g das amostras foram submetidas a uma degaseificação sob vácuo à temperatura de 250°C durante 1 hora objetivando a remoção de possíveis impurezas adsorvidas nas superfícies. As isotermas de adsorção e dessorção foram medidas a 77 K, com intervalo de pressão relativa entre 0,01-0,989, usando nitrogênio com 99,99% de pureza. As áreas superficiais específicas foram avaliadas usando o método de BET variando a pressão relativa (P/P_0) de 0,05-0,35. Os cálculos de volume poroso e tamanho médio de poros foram também realizados. Essas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.2.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é um método analítico de vasta aplicação na área de química orgânica e atualmente, com o desenvolvimento dos espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR), também no estudo de minerais e compostos inorgânicos. Essa técnica fornece resultados qualitativos e quantitativos, podendo ser utilizada em análise de amostras gasosas, líquidas e sólidas de características cristalina e/ou amorfa (COZZOLINO, 2015).

Os espectros de FTIR foram obtidos para os catalisadores impregnados com precursor metálico, antes e após a calcinação, em comprimentos de onda na faixa de 4000-500 cm^{-1} e com resolução de 4 cm^{-1} . O número de scans realizados foi de 128. O equipamento utilizado foi da BRUKER, modelo TENSOR27 e as amostras foram colocadas no cristal de diamante do acessório ATR (refletância total atenuada) de forma a cobri-lo. Os resultados obtidos foram tratados através do software OPUS - Versão 7.2. Estas análises foram realizadas no laboratório de tecnológicas limpas – DEQ/UFPE).

3.2.5 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A análise de TG permite estimar variações de massa referente a uma modificação no sistema como função da temperatura ou do tempo. Já a DTG é a curva derivativa da TG, mostrando mais claramente as variações de velocidade de massa ocorridas na curva TG nas reações de desidratação e craqueamento.

Para obtenção das curvas TG/DTG referente aos catalisadores SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e HZSM-5 com e sem a presença de molibdênio, precursores e MoO_3 , as respectivas análises foram realizadas num equipamento PERKIN ELMER, modelo STA6000, utilizando aproximadamente 5-7 mg de material num cadinho de alumina, com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, partindo de 30°C até 650°C , em ar sintético com fluxo de 20 mL min^{-1} . Estas análises foram realizadas no LateClim (Laboratório de Tecnológicas Limpas – DEQ/UFPE).

Na obtenção da curva DTA é empregada uma técnica que determina ininterruptamente a diferença de temperatura da amostra e o material de referência, ao passo que ambos vão sendo aquecidos em um forno. Essa diferença é relacionada no processo endotérmico ou exotérmico. Um esquema ilustrativo do equipamento pode ser visto na Figura 12.

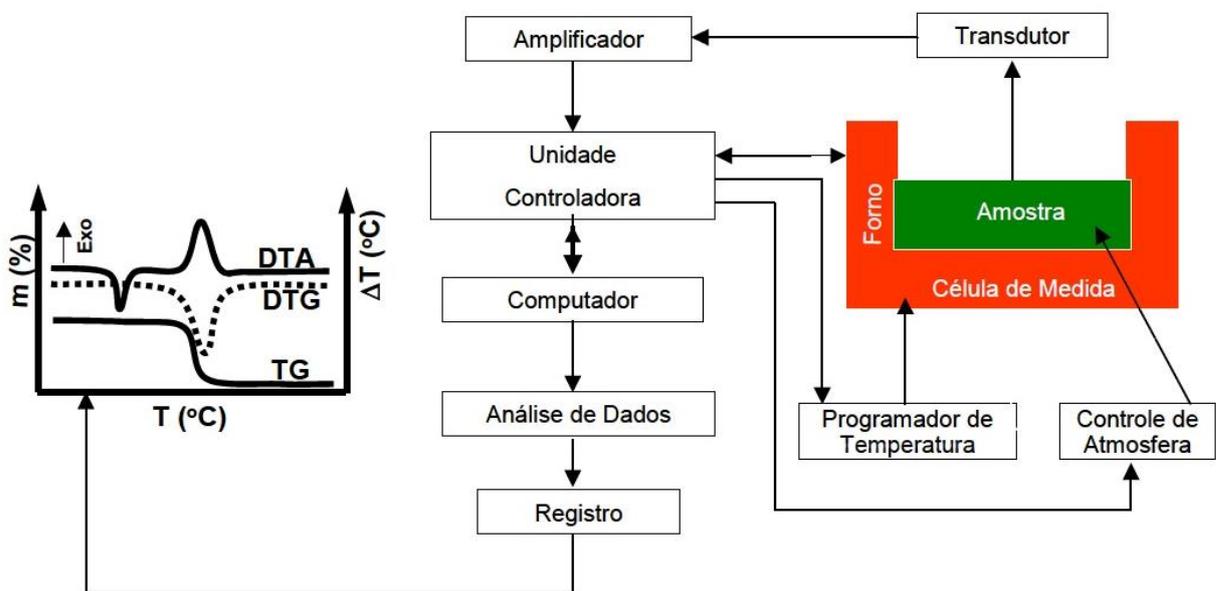


Figura 12 - Esquema representativo de um sistema TG/DTG/DTA.

Fonte: adaptado de MATOS e MACHADO, 2014.

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos catalisadores sintetizados foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da LEICA modelo SCD 500 operando em 40 mA e 30 kV. Antecedendo as análises, as amostras foram fixadas à um porta amostra através de uma fita adesiva de carbono fina, e submetidas a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma nanocamada de ouro (espessura de 15nm) para viabilizar uma melhor condutividade elétrica e, por consequência, obter uma imagem de melhor definição. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 1500 até 6000 vezes, sob alto vácuo. Estas análises foram realizadas no laboratório de microscopia no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.2.7 Determinação da acidez via TG

Araújo *et al.* (1993) relatam que os sítios ácidos têm aptidão na transferência de um próton da superfície para uma molécula adsorvida (sítios ácidos de Brønsted) ou um par de elétrons (sítios ácidos de Lewis). Bases orgânicas têm sido utilizadas para determinação de centros ácidos em catalisadores. A molécula sonda (piridina) foi utilizada para determinação da acidez total dos catalisadores em estudo, via TG (FRÉTY *et al.*, 2014a). Além disso, o mesmo autor reporta que para determinar o número de moléculas de piridina, faz-se uso da equação 1, no qual a $MM_{piridina}$ é $79,1 \text{ g mol}^{-1}$.

$$n_{piridina} = \frac{m_{piridina}}{MM_{piridina}} \quad (1)$$

O número de sítios ácidos medidos pela adsorção da piridina (N , mmol g^{-1}) pode ser obtido de acordo com a Equação 2.

$$N = \frac{n_{piridina} (\text{mmol})}{m_{seca} (\text{g})} \quad (2)$$

Já a acidez total do material ($Acidez_{total}$) é obtida conforme Equação 3.

$$Acidez_{total} = \sum Sítios_{quimissorvidos} (\text{mmol g}^{-1}) \quad (3)$$

A acidez total dos catalisadores foi calculada após adsorção da piridina, seguida de termodesorção, física e química, utilizando uma termobalança PERKIN ELMER, modelo STA 6000, sob fluxo de 20 mL min^{-1} de N_2 . A quantidade de sítios ácidos foi estimada em função do n° de moléculas de piridina fortemente adsorvida. Durante a adsorção, a proporção de catalisador/piridina foi de 1:1 em massa. A seguir é apresentado passo a passo do método empregado na determinação da acidez total dos materiais.

- (1) Catalisadores aquecidos até 110°C e permanência dos mesmos durante 1 hora na mesma temperatura para remoção da água fisisorvida;
- (2) Catalisadores aquecidos de 110 a 550°C, permanecendo por 30 minutos para que a água quimissorvida deixe a superfície do material;
- (3) Catalisadores resfriados de 550 a 120°C;
- (4) Adição da molécula sonda a 120°C utilizando uma micropipeta, para completa saturação dos sítios ácidos. Em seguida, o sistema é mantido a 120°C durante 1 hora para remoção do excesso de piridina;
- (5) Catalisadores aquecidos de 120 a 550°C para remoção da piridina quimissorvida e quantificação da variação de massa;
- (6) Catalisadores resfriados de 550 a 30°C.

3.3 Pirólise das biomassas

As reações de degradação térmica e termo-catalítica foram realizadas num micropirólisador CDS Analytical Pyroprobe-5200, acoplado a um cromatógrafo gasoso, conectado a um espectrômetro de massa Shimadzu GC-MS QP 2010 Plus. Aproximadamente 50 µg da amostra foi utilizada nas reações de degradação. A mesma foi colocada em tubos de quartzo, de diâmetro interno de 2 mm, delimitadas por lã de quartzo, nas extremidades, vide Figura 13.

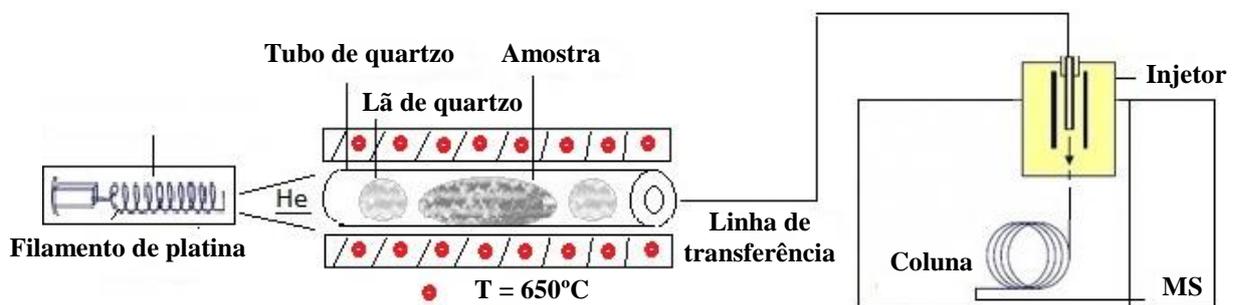


Figura 13 - Esquema contendo o filamento de platina do canhão do micropirólisador; tubo de quartzo contendo amostra delimitada por lã de quartzo; linha de transferência conectada ao injetor do GC; Cromatógrafo gasoso (GC) acoplado a um espectrômetro de massa (MS).

Fonte: adaptada de FRÉTY *et al.*, 2014a.

No micropirólizador, foi utilizada a temperatura de 650°C, que aumentou a uma taxa de 1000°C min⁻¹, permanecendo por 15 segundos, sob um fluxo de hélio de 150 mL min⁻¹ através da amostra. Na programação da interface a temperatura inicial foi de 110°C durante 1 minuto, a qual aumentou para 275°C a uma taxa de aquecimento de 4°C min⁻¹. A linha de transferência foi mantida a 275°C.

A separação dos produtos do craqueamento foi realizada em uma coluna cromatográfica DB-5ms com espessura de filme 0,25 µm, 0,25 mm de diâmetro, 60 m de comprimento e fluxo de hélio de 1 mL min⁻¹ através da mesma. A coluna foi submetida inicialmente a 45°C por 5 minutos, e em seguida a 280°C, a uma taxa de 4°C min⁻¹, durante 10 minutos. A injeção das amostras foi realizada manualmente, com temperatura de 250°C e *split ratio* de 150. As temperaturas de operação da fonte de íons e da interface foram 280°C e 290°C, respectivamente. A faixa de detecção utilizada nas reações de craqueamento variou de 40 a 400 m/z.

Os picos presentes nos pirogramas obtidos nas reações de degradação foram identificados utilizando um banco de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), e comparados aos resultados reportados na literatura. A probabilidade de identificação dos produtos foi superior a 90% para maioria dos picos.

3.4 Cinética do craqueamento do AM via TG

O ácido mirístico puro e impregnado aos catalisadores, foram submetidas a ensaios termogravimétricos não isotérmicos, para obtenção dos parâmetros cinéticos das reações de craqueamento do AM puro e termo-catalítico.

Todos os experimentos foram conduzidos numa faixa de temperatura de 30 e 650°C. No craqueamento termo-catalítico, o AM foi misturado aos catalisadores numa proporção catalisador:AM (5:1). A mistura mecânica do AM com os catalisadores foi realizada a 110°C, usando o catalisador previamente seco na mesma temperatura.

Os ensaios dinâmicos foram realizados em uma termobalança PERKIN ELMER, modelo STA 6000, sob fluxo de 20 mL min⁻¹ de N₂, com quatro taxas de aquecimento (3, 5, 7 e 15 °C min⁻¹) e (5, 10, 20 e 30°C min⁻¹) para os catalisadores (ZANATTA *et al.*, 2012), respectivamente. A massa das amostras utilizadas no cadinho de alumina foi entre 5-7 mg. Os dados obtidos foram tratados com o auxílio dos softwares Pyris Data Analysis - versão 11 e Excel 2010.

3.4.1 Cinética livre de modelo

O grau de conversão (α) foi obtido a partir dos dados de perda de massa a uma taxa de aquecimento constante, conforme a Equação 4, em que m_t representa a massa da amostra numa determinada temperatura e m_o e m_f são as massas da amostra inicial e final, respectivamente.

$$\alpha = \frac{(m_o - m_t)}{(m_o - m_f)} \quad (4)$$

A taxa de conversão do processo cinético pode ser descrita pela Equação 5:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (5)$$

em que $k(T)$ é a constante de velocidade de reação e $f(\alpha)$ representa uma função que depende da conversão do reagente. Substituindo a equação de Arrhenius na Equação 5, obtém-se a Equação 6:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

Os parâmetros como energia de ativação E_a e o fator pré-exponencial A podem ser estimados por meio da relação de Arrhenius, em que R e T são a constante dos gases e a temperatura absoluta, respectivamente.

Para condições não isotérmicas, quando a temperatura varia com o tempo e com a taxa de aquecimento constante, $\beta = dT/dt$, a Equação 6 é modificada:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = Af(\alpha)e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

Integrando-se a Equação 7, temos:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (8)$$

em que $x = E/RT$. Visto que a função $p(x)$ não tem uma solução analítica exata, a mesma pode ser resolvida utilizando a aproximação de Doyle (DOYLE,1962), que é dada por:

$$\ln p(x) = -5,3305 - 1,052x \quad (20 \leq x \leq 60) \quad (9)$$

O método cinético de Flynn-Wall-Ozawa utiliza a aproximação de Doyle de $p(x)$ para resolver a Equação 7, para obtenção da equação linearizada, conforme Equação 10.

$$\ln \beta_i = \ln \left(\frac{A_\alpha E_{a,\alpha}}{Rg(\alpha)} \right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha} \quad (10)$$

Sbirrazzuoli (2016) relata que através da aplicação do princípio isoconversional não é necessário o conhecimento da função matemática $[g(\alpha)]$, que descreve o mecanismo da reação, para o cálculo da energia de ativação. Entretanto, o fator pré-exponencial de Arrhenius está condicionado à função matemática que descreve o mecanismo reacional.

Objetivando simplificar o estudo das reações envolvidas nesse trabalho, considerou-se que as reações de craqueamento obedecem a uma cinética de primeira ordem, de modo que $g(\alpha)$ assume a expressão da Equação 11.

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (11)$$

Assim, para uma conversão constante, o gráfico $\ln\beta_i$ versus $(1000/T_\alpha)$, obtido a partir de curvas termogravimétricas registradas em diferentes taxas de aquecimento (β), fornece uma reta que permite a obtenção da energia de ativação aparente (E_α) e do modelo matemático que represente a cinética do processo. O fator pré-exponencial (A) é obtido a partir do coeficiente linear dessa reta, como reportado na literatura (LU *et al.*, 2016).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do trabalho: preparação e caracterização dos catalisadores, craqueamento do composto modelo de óleo vegetal (ácido mirístico) na presença desses catalisadores, bem como seu respectivo estudo cinético do processo de craqueamento e pirólise do ácido mirístico com análise dos produtos de reação.

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Análise química do teor de molibdênio via EDX

Os resultados de fluorescência de raios-X indicam que o teor de metal impregnado nos catalisadores de molibdênio foi bem próximo ao teor proposto, conforme apresentado na Tabela 9, ratificando a não volatilização de MoO_3 durante as calcinações. Esse erro é possivelmente devido à não homogeneidade da amostra, além do EDX não penetrar toda a amostra. Com intuito de minimizar esse erro, para cada ponto da curva de calibração descrita em metodologia, fez-se 5 medidas.

Tabela 9: Teor de molibdênio estimado para os catalisadores.

Catalisador	Teor de molibdênio (%)
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	11
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	10
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	11
$\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$	8

4.1.2 Decomposição do precursor heptamolibdato de amônio tetrahidratado (HMA)

Para um melhor entendimento do comportamento do precursor utilizado, realizou-se o estudo da decomposição do HMA usando a análise termogravimétrica, conforme mostrado na Figura 14.

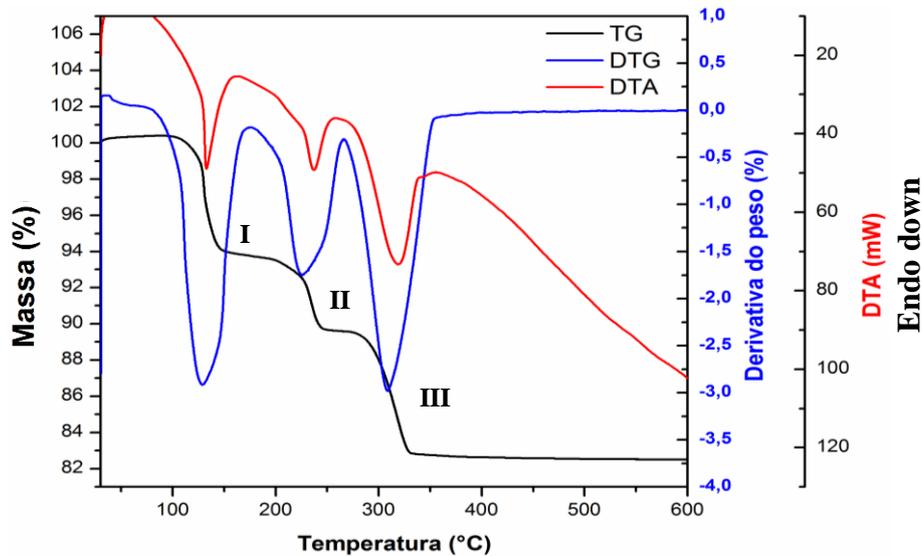
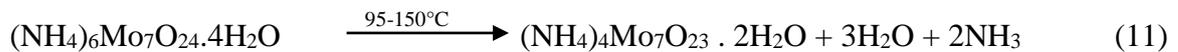
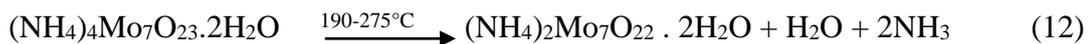


Figura 14 - Curvas TG/DTG/DTA do heptamolibdato de amônio tetrahidratado em atmosfera de ar sintético.

A Figura 14 mostra três etapas de perdas de massa, nas regiões **I**, **II** e **III** de faixas de temperaturas 80-154°C, 181°-247°C e 272-350°C, com extremos de temperatura de 130°C, 225°C e 308°C, respectivamente. A primeira etapa de perda de massa (**I**) é referente à perda de moléculas de água e amônia fisissorvidas.



Na segunda etapa (**II**), em temperaturas superiores a 150°C, a massa da amostra diminui mais rapidamente, sendo essa perda possivelmente associada também à perda de moléculas de água e amônia.



E por fim, a terceira etapa de decomposição (**III**) sugere à perda final das moléculas de amônia e água, gerando o trióxido de molibdênio.



Acima de 700°C, a massa do produto MoO₃ diminui fortemente devido à sublimação do mesmo, corroborando com Chithambararaj *et al.* (2015). Assim, as curvas termogravimétricas ajudaram a definir a temperatura máxima (650°C) de preparo dos catalisadores de molibdênio. De acordo com o DTA, somente eventos endotérmicos estão associados aos picos, caracterizando apenas processos de decomposição.

A Tabela 10 apresenta os valores experimentais e teóricos referente às perdas de massa do precursor puro. Os resultados obtidos experimentalmente foram também similares aos reportados por Thomazeau, Martin e Afanasiev (2015).

Tabela 10: Perdas de massa teórica e experimental do heptamolibdato de amônio tetrahidratado.

Região	Perda teórica (%)	Perda experimental (%)
I (80-154°C)	7,1	6,5
II (181°-247°C)	4,5	4,1
III (272-350°C)	8,0	6,9
Total	19,6	17,5

Outro aspecto analisado foi a perda de massa experimental do precursor impregnado nos catalisadores antes da calcinação, conforme Tabela 11. Os valores apresentados da perda de massa da decomposição do precursor impregnado no valor (0,2045 g (NH₄)₆ Mo₇ O₂₄.4H₂O / g de suporte) foram menores do que o valor teórico de 3,2% devido à umidade presente no suporte. A maior perda de massa ocorreu com o precursor impregnado na SiO₂-Al₂O₃, indicando a que estes suportes possuem maior capacidade de adsorção de água da umidade ambiente.

Tabela 11: Valores da perda de massa do precursor e adsorvido aos catalisadores na concentração de 10% de Mo.

Amostras	HMA/SiO ₂	HMA/Al ₂ O ₃	HMA/SiO ₂ - Al ₂ O ₃	HMA suporte teórico
Massa (%)	5,8	5,7	8,5	3,2

As curvas termogravimétricas obtidas para o precursor impregnado nos catalisadores são apresentadas na Figura 15.

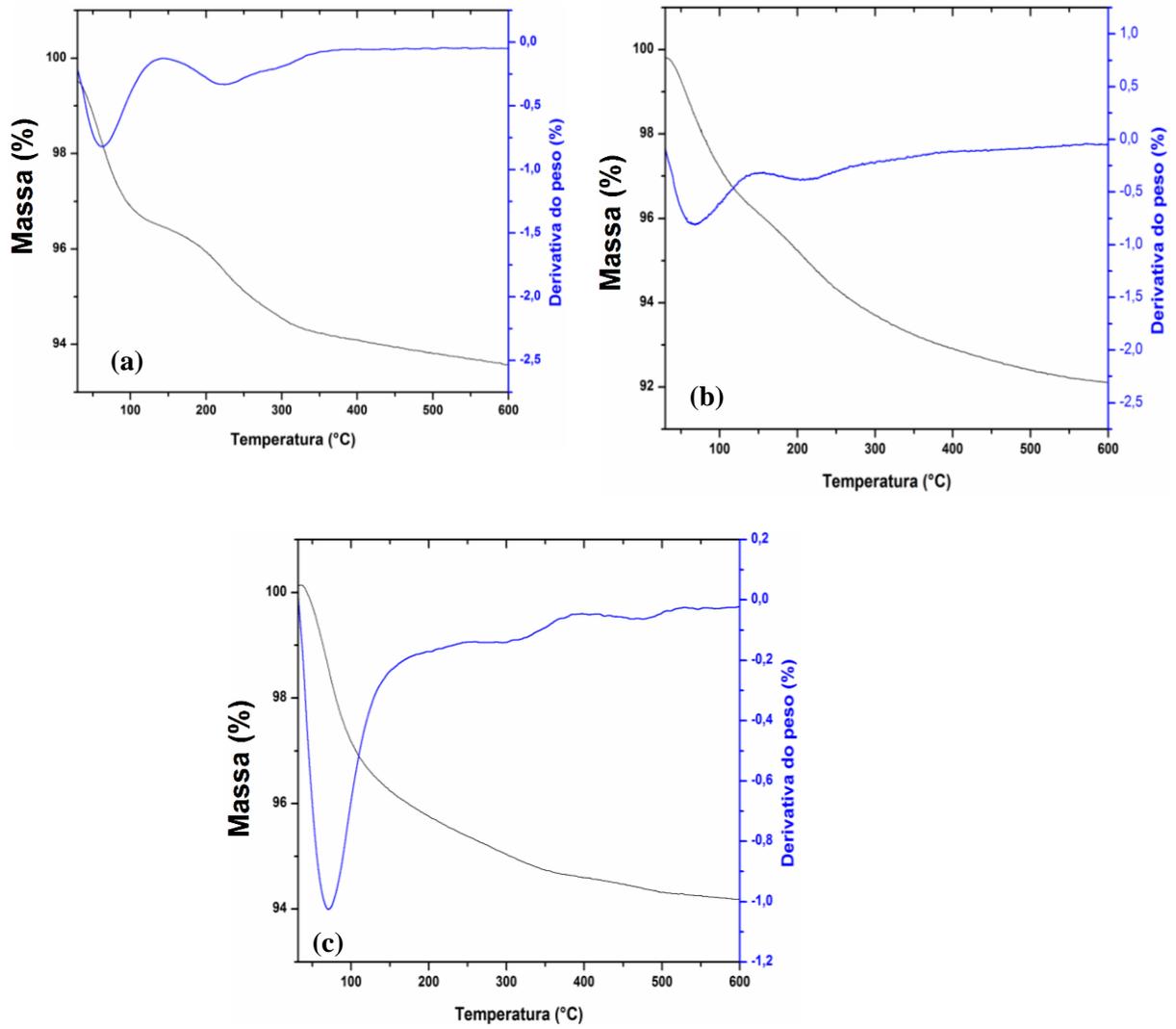


Figura 15 - Curvas TG/DTG para os precursores impregnados nos catalisadores (a) SiO₂, (b) γ -Al₂O₃ e (c) SiO₂-Al₂O₃.

Na Figura 15a, a perda de massa total do precursor suportado em sílica é de 5,8 %, mostrando duas etapas principais de perda. A primeira perda de massa de 3% acontece de 30°C até 140°C. A segunda etapa, com perda de massa de 2,8% é pseudocontínua e apresenta uma pequena anomalia por volta de 300°C até 400°C. A 1ª perda de massa é atribuída à perda de moléculas de água do catalisador referente a umidade. A segunda perda de massa pode ser dividida em duas etapas com máximos a 220°C e 300°C: estas temperaturas são comparáveis às temperaturas das 2ª e 3ª etapas da decomposição térmica do heptamolibdato.

Na Figura 15b, verifica-se a presença de dois passos de perda de massa, uma primeira perda de massa de 3,2% de 30°C até 130°C, essencialmente atribuída à perda de água do catalisador. A segunda etapa pode ser considerada contínua de 130°C até próximo a 400°C com perda de massa de 2,5 %.

Por fim, na Figura 15c, a perda de massa total do precursor suportado em sílica-alumina é de 8,5%. Como nos casos anteriores, há duas etapas distintas de perda de massa. A primeira etapa, de 30°C até 145°C correspondente a uma perda de massa de 5,5%, principalmente devida a água adsorvida no catalisador. O valor bem maior de perda devida a dessorção de água comparado aos demais catalisadores pode estar associado a maior área específica da sílica-alumina, permitindo uma maior adsorção de água da atmosfera. A segunda etapa, até 400°C, é pseudocontínua e apresenta uma pequena anomalia em torno de 295°C até 400°C. A perda de massa correspondente é de 3%. A segunda região de perda de massa pode ser dividida em duas etapas com máximos de 225°C e 295°C, comparáveis as temperaturas das 2ª e 3ª etapas da decomposição térmica do heptamolibdato puro (Figura 14). Enfim, uma perda de massa aparece a alta temperatura, próximo a 480°C, sugerindo uma forte interação entre a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o precursor ou seus produtos de decomposição, conforme resultados e interpretações de Debecker *et al.* (2016).

Os resultados de TG/DTG mostram que os catalisadores Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, modificam fortemente a cinética de decomposição do sal precursor, o que sugere uma interação forte entre ambos compostos, situação que vai reforçando a observação via DRX da formação de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ com estes catalisadores corroborando com os resultados de Gharibi Kharaji e Shariati (2013).

4.1.3 Difração de raios-X

A Figura 16 apresenta os difratogramas do MoO_3 puro e dos catalisadores após calcinação a 650°C . Os principais picos encontrados para o MoO_3 estão de acordo com dados mostrados por Debecker *et al.* (2016) e a ficha JCPDS 05-0508, com valores 2θ de $12,76^\circ$; $23,33^\circ$; $25,70^\circ$; $27,32^\circ$ e $38,9^\circ$ devido aos planos do MoO_3 ortorrômbico (0 2 0), (1 1 0), (0 4 0), (0 2 1) e (0 6 0), respectivamente. A curva do difratograma da sílica, sendo este típico de um material amorfo, observado por Musić, Filipović-Vinceković e Sekovanić (2011). No caso do catalisador suportado em sílica, observam-se picos devidos a sílica e ao MoO_3 . A presença do triplete típico de MoO_3 , na região de $2\theta=20-30^\circ$, sugere a presença do trióxido de molibdênio no catalisador no final da calcinação à 650°C . Entretanto, as variações de intensidade destes picos sugerem uma geometria diferente das partículas de MoO_3 suportado e não suportado, mostrando o crescimento seletivo dos cristalitos de MoO_3 na direção (110) quando suportado em sílica.

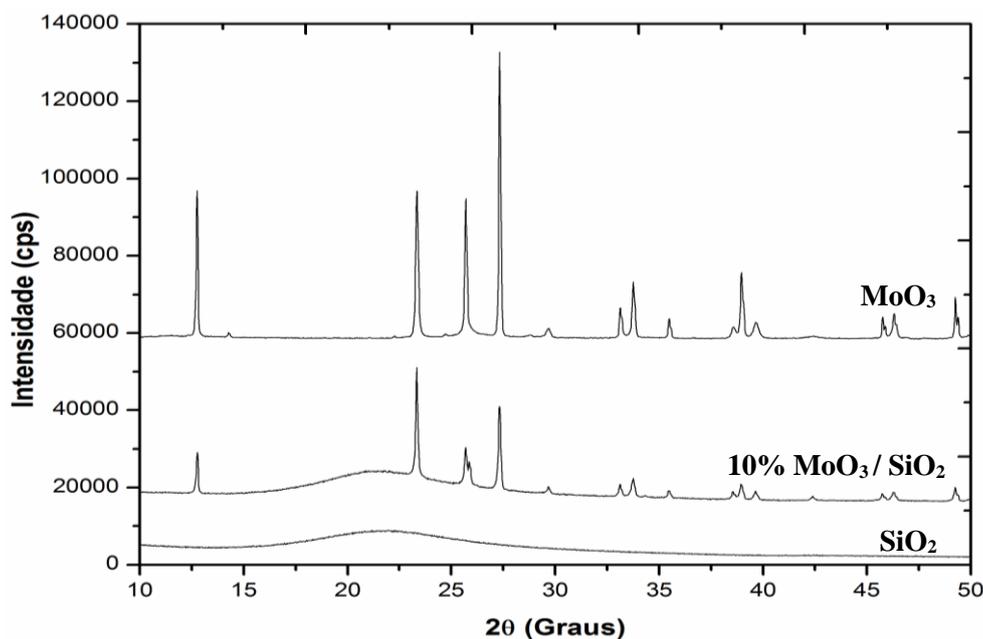


Figura 16 - Difratogramas dos sólidos SiO_2 , $10\% \text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ e MoO_3 .

As Figuras 17 e 18 apresentam os difratogramas do MoO_3 não suportado e os difratogramas dos catalisadores sem e com molibdênio suportados em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. Tanto o sólido $10\% \text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ quanto o $10\% \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, não mostram os picos de MoO_3 claramente observados com $10\% \text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. Para melhorar a sensibilidade da análise, realizou-se uma varredura na região de $2\theta=20^\circ\text{-}30^\circ$, com passos de

0,02° a cada 15 segundos, nos catalisadores 10% MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ e 10% MoO₃/Al₂O₃. Os resultados obtidos estão apresentados nas janelas ao lado dos difratogramas gerais.

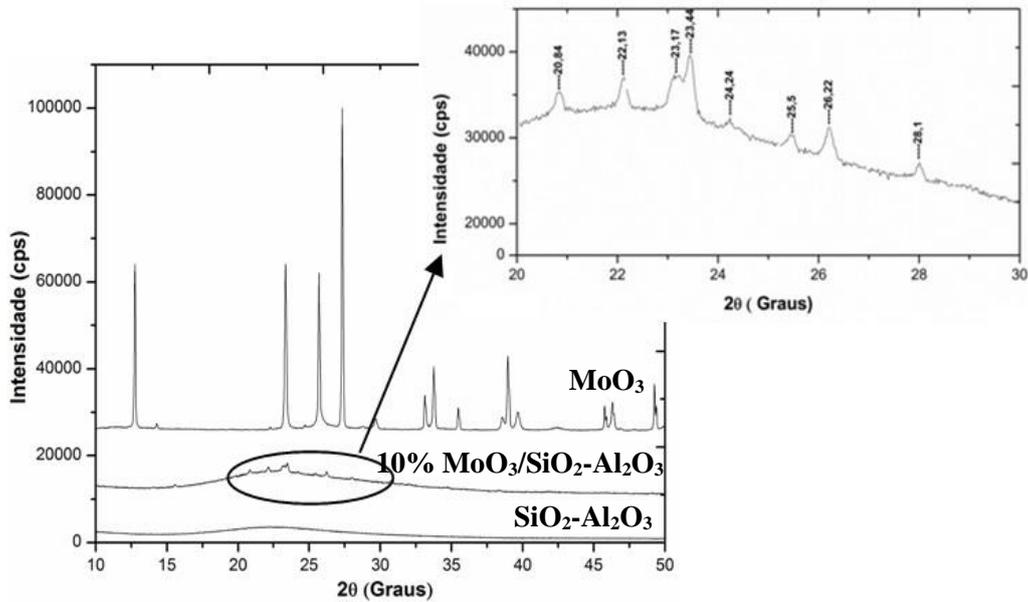


Figura 17 - Difratogramas dos catalisadores SiO₂-Al₂O₃, 10% MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ e do MoO₃.

Para o catalisador 10% MoO₃/SiO₂-Al₂O₃, Figura 17, observa-se a presença de picos mal definidos com valores de $2\theta = 23,17^\circ$ e $23,44^\circ$, e os demais picos com valores de $25,5^\circ$ e $26,22^\circ$. O pico principal de MoO₃, a $27,32^\circ$ não aparece. Os picos observados estão atribuídos à formação, no final da calcinação a 650°C , do Al₂(MoO₄)₃ de baixa cristalinidade, assim como reportado por Debecker *et al.* (2016).

Analisando a Figura 18, na faixa entre $20-30^\circ$, nota-se também a ausência do pico mais importante de MoO₃ ($27,32^\circ$), e de novo aparecem picos que podem ser referentes a Al₂(MoO₄)₃. Essa ausência dos picos principais do trióxido de molibdênio é reportada na literatura, devido ao teor de molibdênio suportado na alumina ser inferior a 12%, acarretando no desaparecimento total dos picos principais do MoO₃ (DESIKAN, HUANG e OYAMA, 1992).

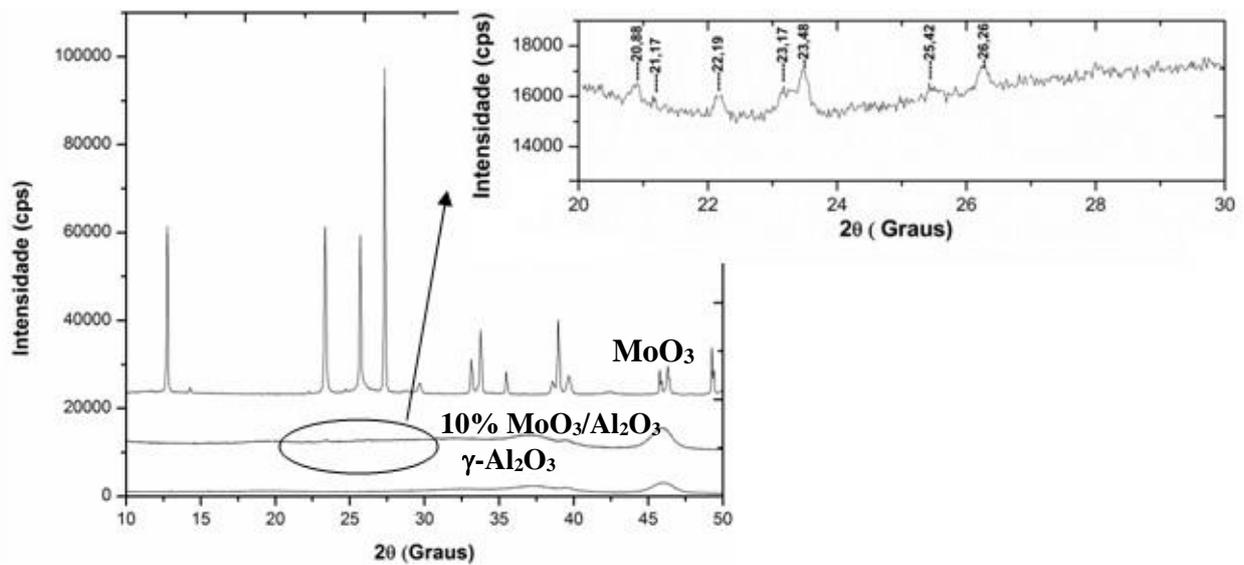


Figura 18 - Difratomogramas dos catalisadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e do MoO_3 .

Assim, os difratogramas das Figuras 17 e 18 sugerem a existência da fase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ de simetria ortorrômbica (JCPDS 23-0764), indicada pelos picos em $20,8^\circ$; $22,1^\circ$; $23,3^\circ$; $23,45^\circ$; $25,42^\circ$ e $26,2^\circ$ (2θ), corroborando com os resultados de Wanga *et al.* (2014).

Em outros termos, deve existir uma interação química entre o heptamolibdato de amônio e a alumina, sendo ela pura ou associada à sílica, para obtenção de um novo composto químico. A fase de molibdênio mostrando picos de DRX não estreitos deve encontrar-se num estado de baixa cristalinidade nos catalisadores contendo alumina, e a interação entre o molibdênio oxidado e a alumina deve ser forte. O não aparecimento da fase MoO_3 possivelmente está associado à formação de nanopartículas de MoO_3 , devido à forte interação com o suporte, impossibilitando a difração destas partículas (TUOMI *et al.*, 2016).

Os difratogramas do trióxido de molibdênio puro (MoO_3), da zeólita HZSM-5 pura e catalisador calcinados (HZSM-5 e 10% $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$), podem ser visualizados na Figura 19.

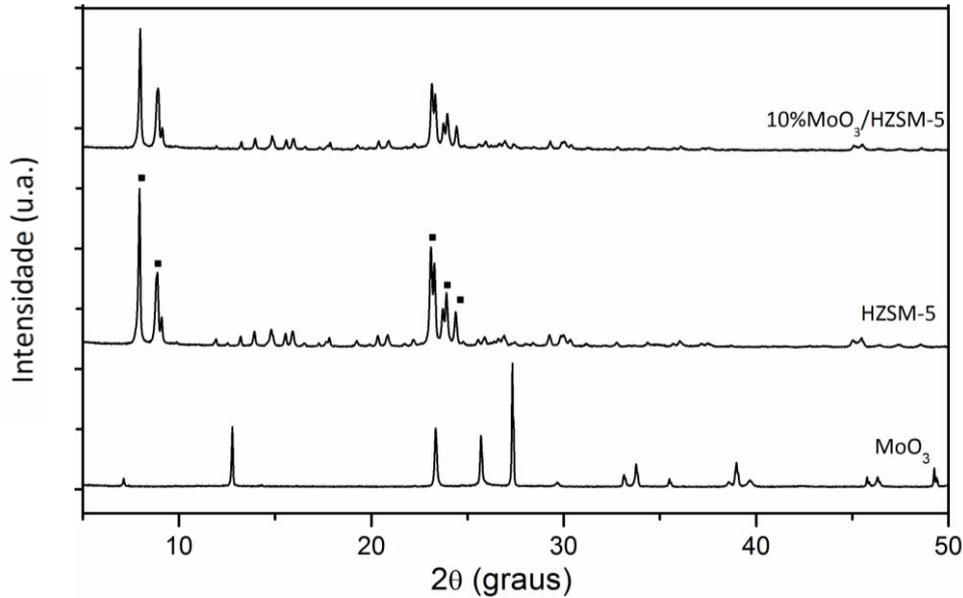


Figura 19 – Difratograma do MoO_3 e dos catalisadores HZSM-5 e 10% $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ na região de 2θ entre 5 - 50°.

A zeólita HZSM-5 utilizada possui uma estrutura cristalina do tipo MFI, apresentando cinco picos característicos referentes e seus respectivos índices de Miller. O primeiro pico apresenta elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano cristalográfico (101). Os demais picos apresentam menor intensidade e são atribuídos às reflexões dos planos cristalográficos (200), (501), (151) e (133), respectivamente (LU *et al.*, 2014).

Foi possível observar a presença dos picos característicos da HZSM-5 no catalisador contendo molibdênio, indicando que a ordem estrutural foi mantida após a incorporação do mesmo. Os picos referentes ao MoO_3 não foram visíveis no catalisador 10% $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$.

No caso da existência de MoO_3 no catalisador de molibdênio contendo sílica, foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer (Equação 14).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (14)$$

onde λ é o comprimento de onda do raio-X (1,542 Å), β é a largura a meia altura do pico de difração (radianos), K é uma constante relacionada a forma do cristalito, geralmente no valor de 0,9 para partículas esféricas e θ é o ângulo de Bragg do pico (hkl), em graus. Os valores obtidos do tamanho dos cristalitos para os planos (1 1 0), (0 4 0), (0 2 1) foram 149,1; 149,8 e 150,3 nm e 149,1; 104,1 e 150,3 nm para o MoO_3 e 10% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, respectivamente. Logo, quando o MoO_3 é suportado na sílica, os cristalitos mostram na direção do plano (0 4 0) que o

crescimento do cristalito é menor. Apesar da modificação textural dos cristalitos suportados em sílica, os tamanhos dos cristalitos são da mesma ordem de magnitude em MoO₃ não suportado e MoO₃ suportado em sílica, sugerindo uma fraca interação entre MoO₃ e SiO₂. Nesse contexto, há uma segregação do trióxido de molibdênio, fenômeno esse observado na análise de microscopia eletrônica de varredura / EDX.

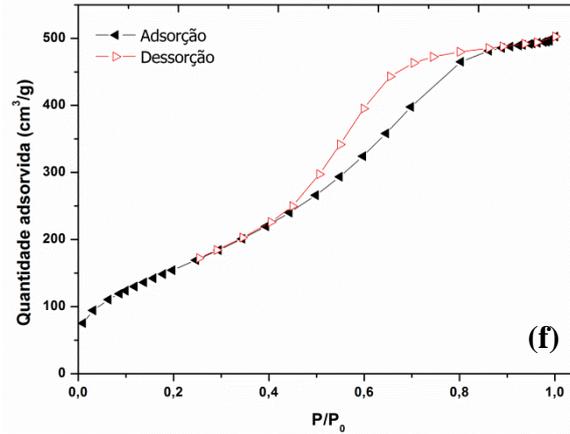
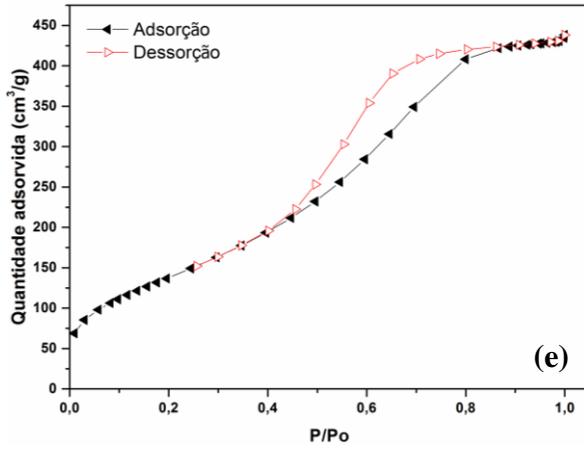
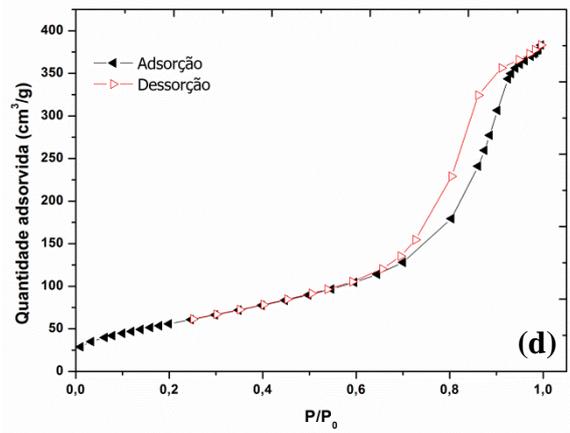
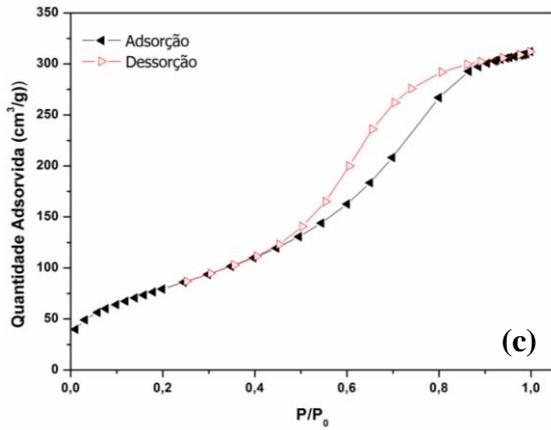
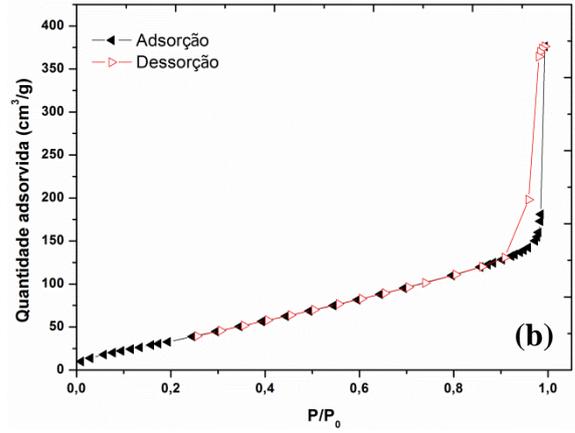
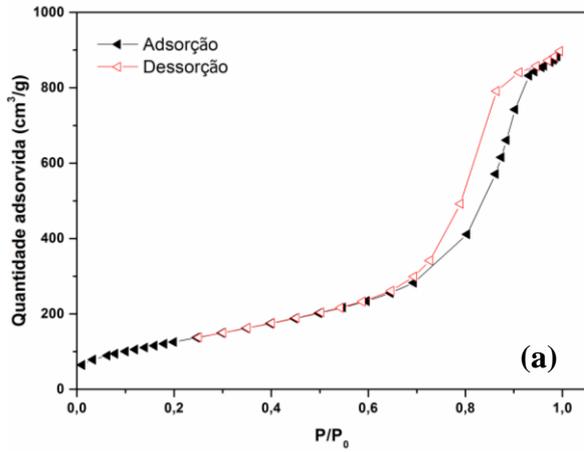
4.1.4 Medidas de adsorção/dessorção de N₂

Na Figura 20 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K obtidas nos sólidos SiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ e HZSM-5 e nos catalisadores 10% MoO₃/SiO₂, 10% MoO₃/Al₂O₃, 10% MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ e 10% MoO₃/HZSM-5 calcinados a 650°C. Todos os casos se ajustam a isoterma do tipo IV na classificação IUPAC, característicos de sólidos mesoporosos (WANG *et al.*, 2013; LIBBRECHT *et al.*, 2015).

A partir das isotermas de adsorção e dessorção, foi possível calcular os parâmetros texturais dos materiais utilizados. Os valores da superfície específica, volume de poro total e diâmetro de poro foram agrupados na Tabela 12.

Observa-se após a impregnação, um decréscimo acentuado em alguns catalisadores na superfície específica e volume de poros. Estes resultados podem estar relacionados com o teor do metal impregnado (10% de molibdênio) juntamente com a temperatura de calcinação.

A alta área superficial obtida para a zeólita HZSM-5 é característica de sólidos microporosos, conforme reportado por Li *et al.* (2014).



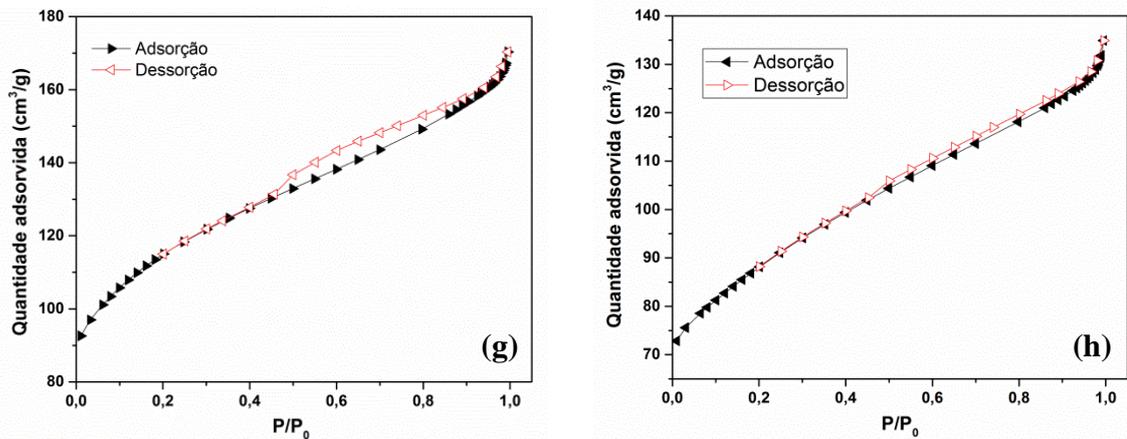


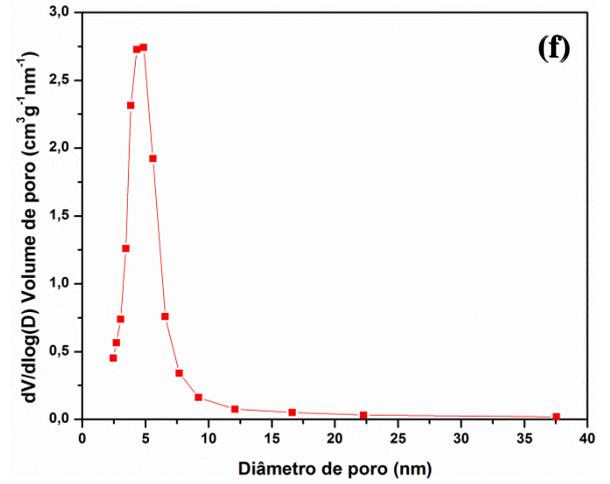
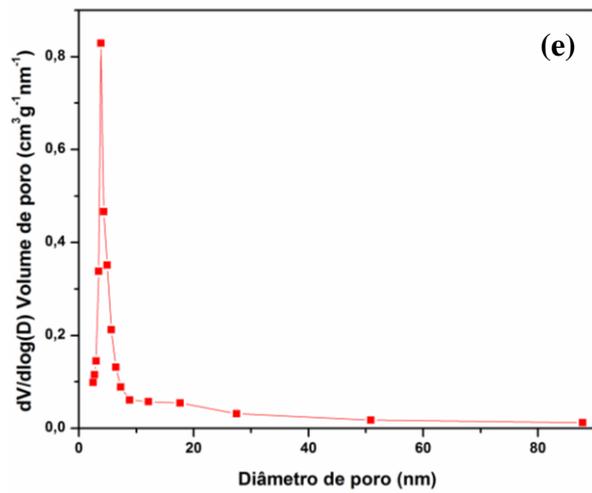
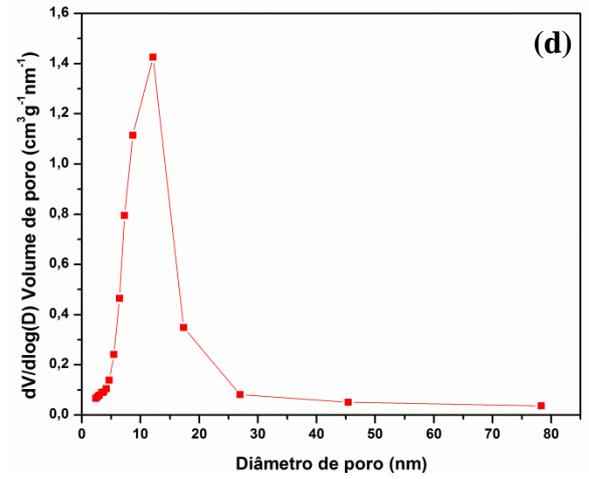
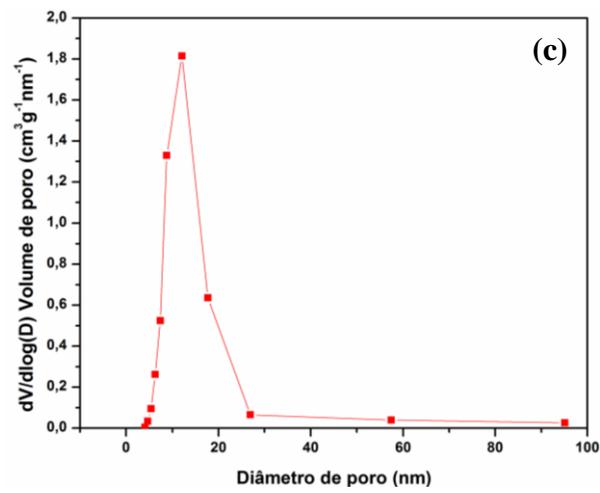
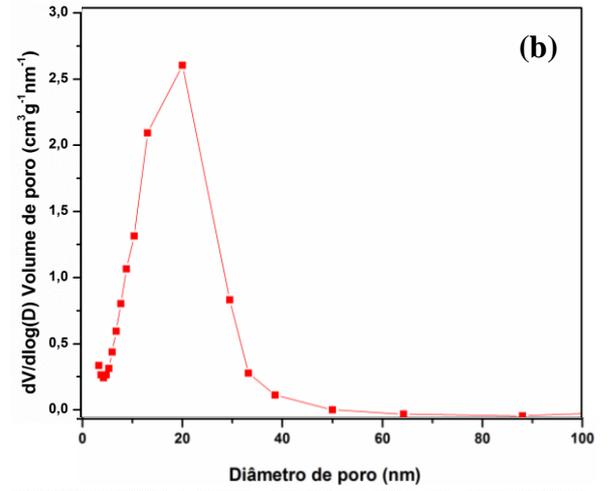
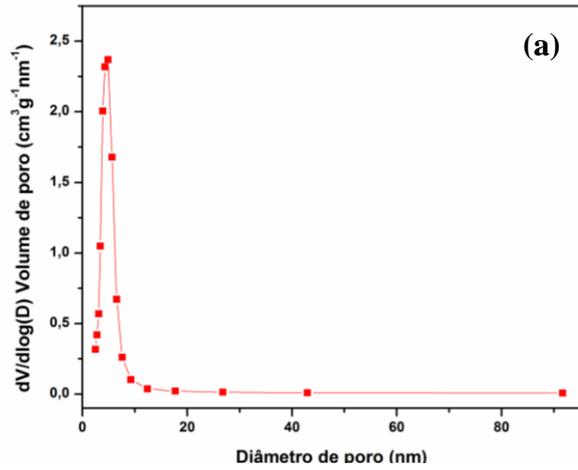
Figura 20 - Isothermas de adsorção/dessorção dos catalisadores (a) SiO_2 , (b) 10% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) 10% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, (e) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, (f) 10% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (g) HZSM-5 e (h) 10% $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$.

Tabela 12 - Valores de área específica, volume de poro e diâmetro do poro para os catalisadores.

Catalisadores	Parâmetros		
	$S_{\text{g(BET)}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{poro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{poro (BJH)}}$ (nm)
SiO_2	270	0,78	4,7
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	193	0,67	13,6
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	238	0,61	5,2
HZSM-5*	397	0,13	4,1
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	142	0,28	20
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	150	0,59	15,1
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	222	0,08	5,3
$\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}^*$	303	0,11	4,0

*Diâmetro de mesoporos

Na Figura 21 é apresentada a distribuição de poros para os catalisadores. É notório o estreitamento na distribuição de tamanho de mesoporos na maioria dos materiais utilizados.



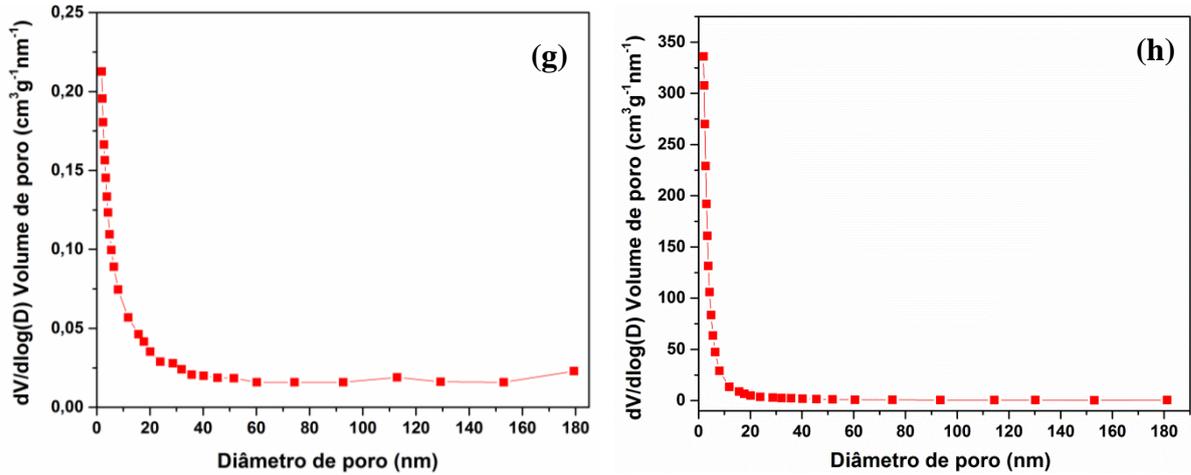


Figura 21: Distribuição de poros dos catalisadores (a) SiO₂, (b) 10% MoO₃/SiO₂, (c) γ -Al₂O₃, (d) 10% MoO₃/Al₂O₃, (e) SiO₂-Al₂O₃, (f) 10% MoO₃/SiO₂-Al₂O₃, (g) HZSM-5 e (h) 10% MoO₃/HZSM-5.

4.1.5 Espectro de infravermelho por transformada de Fourier

4.1.5.1 FTIR do composto modelo puro (AM)

O espectro do ácido mirístico puro apresenta uma banda forte em 1697 cm⁻¹, atribuída à vibração de estiramento da banda de carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$, sendo esse característico de espécies ácidas C14, e uma banda complexa entre 1472 e 1410 cm⁻¹, atribuídas à deformação de grupos metileno (DUTTA *et al.*, 2013), vide Figura 22.

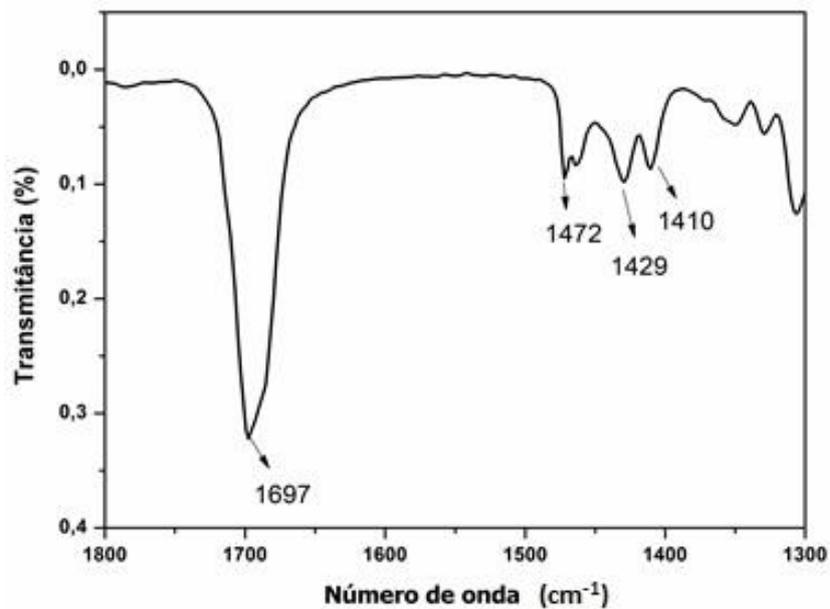


Figura 22- Espectro no infravermelho de 1300 -1800 cm⁻¹ do ácido mirístico puro (AM).

4.1.5.2 FTIR dos catalisadores de molibdênio suportados com e sem a presença do AM

Na Figura 23, são exibidos os espectros de infravermelho do ácido mirístico puro e misturado fisicamente com o MoO_3 suportado sobre SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e HZSM-5, sendo destacadas a faixa entre 1600 e 3200 cm^{-1} que trata-se das regiões de interesse, sendo essas referente aos estiramentos dos grupos -C=O e -CH_2 , respectivamente.

Verifica-se para alguns dos sistemas a diferença nas intensidades de absorção na região de infravermelho. Esse fenômeno pode ser associado às diferentes concentrações do AM, quando se encontra fisicamente adsorvido sobre os catalisadores. O espectro do ácido mirístico puro apresenta uma forte absorção na região de 1695 cm^{-1} .

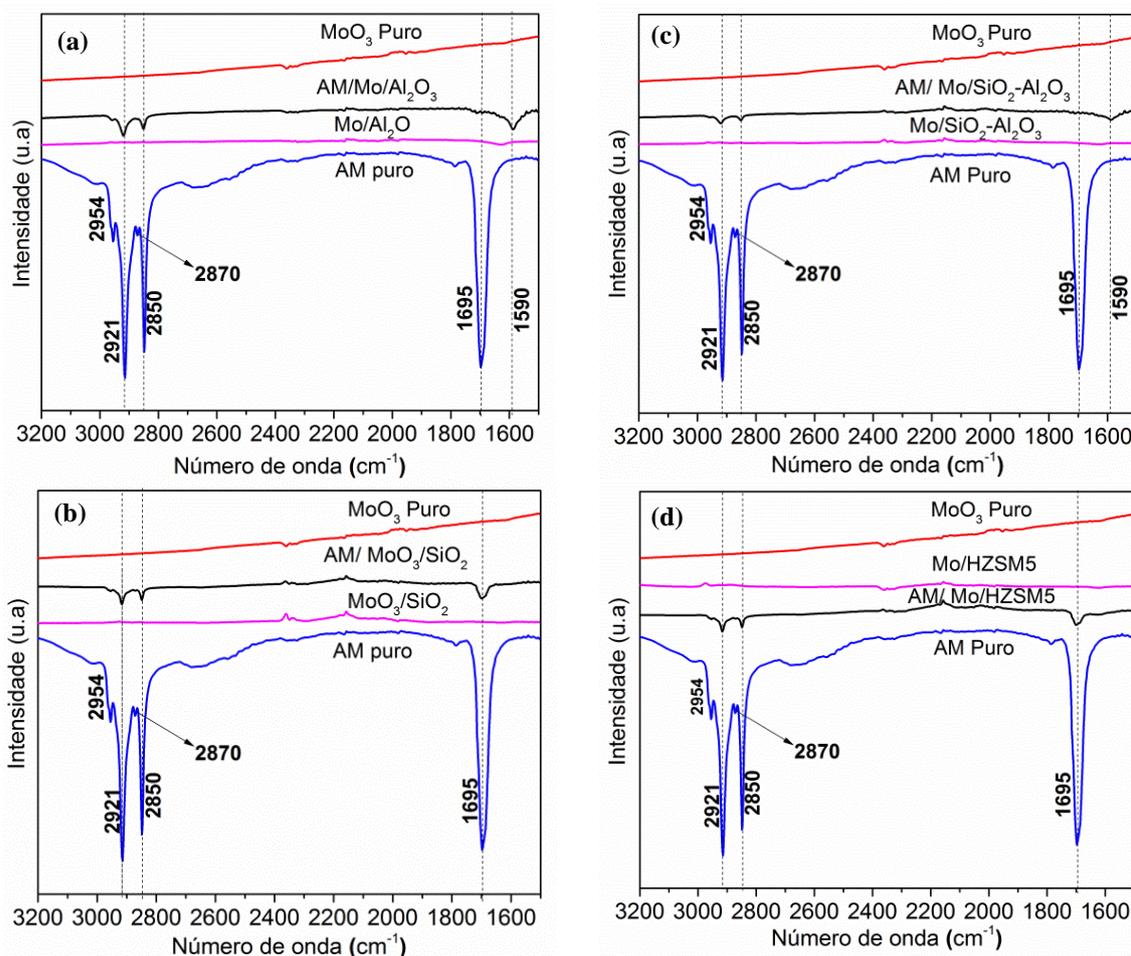


Figura 23- Espectros no infravermelho na região de 3200-1600 cm^{-1} para AM e MoO_3 puros, além dos catalisadores com e sem a presença de ácido mirístico.

A partir da estrutura do AM, exibida na Figura 24, observa-se que o composto possui uma longa cadeia de CH₂ com um grupo metila terminal. Por essa razão, observam-se bandas na região de 2921 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ que são atribuídas aos estiramentos assimétrico ν_{as} (CH₂) e simétrico ν_s (CH₂) de metileno, respectivamente. As pequenas bandas situada em 2954 cm⁻¹ e 2870 cm⁻¹, são associados ao grupo metila terminal da estrutura do AM (SILVERSTEIN, 2014). Na Figura 23b observa-se que as principais bandas do catalisador 10% MoO₃/SiO₂ + AM, coincidem com as do AM puro, o que reforça a fraca interação do composto modelo com a superfície do catalisador já explanada através de curvas TG/DTG. Já nos catalisadores 10% MoO₃/Al₂O₃ + AM e 10% MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ +AM, a 1^a banda desloca de aproximadamente 100 cm⁻¹, em torno de 1600 cm⁻¹, característico de água fisissorvida, provavelmente devido a umidade do ambiente (SANTOS, 2015).

O catalisador 10% MoO₃/HZSM-5 + AM, também tem suas bandas características coincidentes com o AM puro, que pode também estar relacionado com a fraca interação do AM com a zeólita. Essa fraca interação pode estar relacionada com o diâmetro cinético (4-5 nm) (LE *et al.*, 2010) da molécula de AM, que é superior ao diâmetro de poros da zeólita (0,54 nm) (GONZALEZ *et al.*, 2005), o que impossibilita a migração do AM para o interior do catalisador, acarretando uma fraca interação como observado na Figura 23d comparando com os demais espectros.

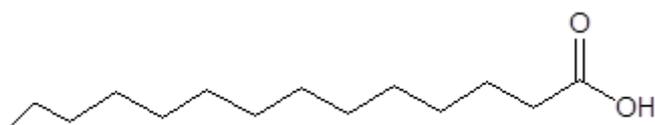


Figura 24- Estrutura molecular do composto modelo ácido mirístico.

4.1.5.3 FTIR do MoO_3 puro e dos catalisadores utilizados

Foram realizadas análises de FTIR para os catalisadores: SiO_2 , Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 25) e HZSM-5 (Figura 26). A análise FTIR para o MoO_3 mostrou a presença de quatro bandas significativas. Na região do baixo comprimento de onda há uma banda em torno de 548 cm^{-1} pertencente a Mo-O, onde o Mo e o oxigênio estão localizados dentro da mesma subcamada. As bandas 841 cm^{-1} e 822 cm^{-1} são atribuídos a vibração das ligações Mo-O-Mo de Mo^{+6} dentro da subcamada. A banda de absorção no comprimento de onda em 976 cm^{-1} pode ser atribuída ao plano basal do oxigênio que contém a ligação Mo-O para Mo^{+6} (DONG *et al.*, 2001).

No espectro de infravermelho do $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ observamos regiões de baixa frequência, bandas em 1068 cm^{-1} e 800 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico e modos de flexão Si=O=Si, respectivamente, corroborando com a literatura (DJINOVIC *et al.*, 2015). A banda na região de 970 cm^{-1} é devida ao estiramento Si=OH da superfície do grupo silanol (ARASUNA *et al.*, 2013). A banda intrínseca do MoO_3 (990 cm^{-1}) não aparece exatamente em sua posição, talvez, devido a interferência da banda referente ao Si=OH (976 cm^{-1}). Essa interferência desaparece a medida que se aumenta o teor de molibdênio (SAID e EL WAHAB, 2006). A intensa banda da sílica em torno de 800 cm^{-1} pode mascarar outras bandas do MoO_3 o qual foi esperado aparecer na faixa de $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, porém, surgiu em aproximadamente 550 cm^{-1} . Por outro lado, a banda de 915 cm^{-1} corresponde a formação de uma ligação Mo=O=Si e pode ser atribuída pela interação entre a espécie de molibdênio e a superfície da sílica, isso pare teores superiores a 10% de molibdênio.

Entretanto, El-Shafei; Mokhtar, (1995), propõem que as espécies que deixam a superfície quebram as ligações Mo=O=Si é o precursor de MoO_3 detectado na superfície. E reforçam que o aumento simultâneo e consecutivo (devido ao aumento do teor de Mo) das bandas detectadas 990 cm^{-1} , 860 cm^{-1} e 600 cm^{-1} podem ser devido a decomposição das ligações Mo=O=Si e formação de MoO_3 . Tais bandas, correspondem a vibração de estiramento Mo=O e estiramento assimétrico e simétrico do Mo=O=Mo, respectivamente (BOUFADENA *et al.*, 2015). O espectro do $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostra uma forte banda em 1624 cm^{-1} atribuída ao 'first overtone' das ligações terminais de Mo=O na superfície das espécies de óxido de molibdênio. A presença dessa banda vibracional sugere que uma ligação Mo=O existe em cada espécie de molibdênio presente na superfície da alumina (estrutura mono-oxo), uma vez que era esperada uma estrutura di-oxo que daria origem a várias bandas combinadas. As bandas de IV da espécie Mo-

oxo dispersos sobre a alumina abaixo de 1000 cm^{-1} não podem ser bem detectadas por absorção de IV no catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e isso dificulta a obtenção de informações sobre as ligações que normalmente vibram na região de $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (HERACLEOUS, 2004). O espectro de IR do $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostra intensas bandas de absorção entre $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, $750\text{-}950$ e 950 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} , típicas da estrutura de um aluminossilicato (HENKER, 1991).

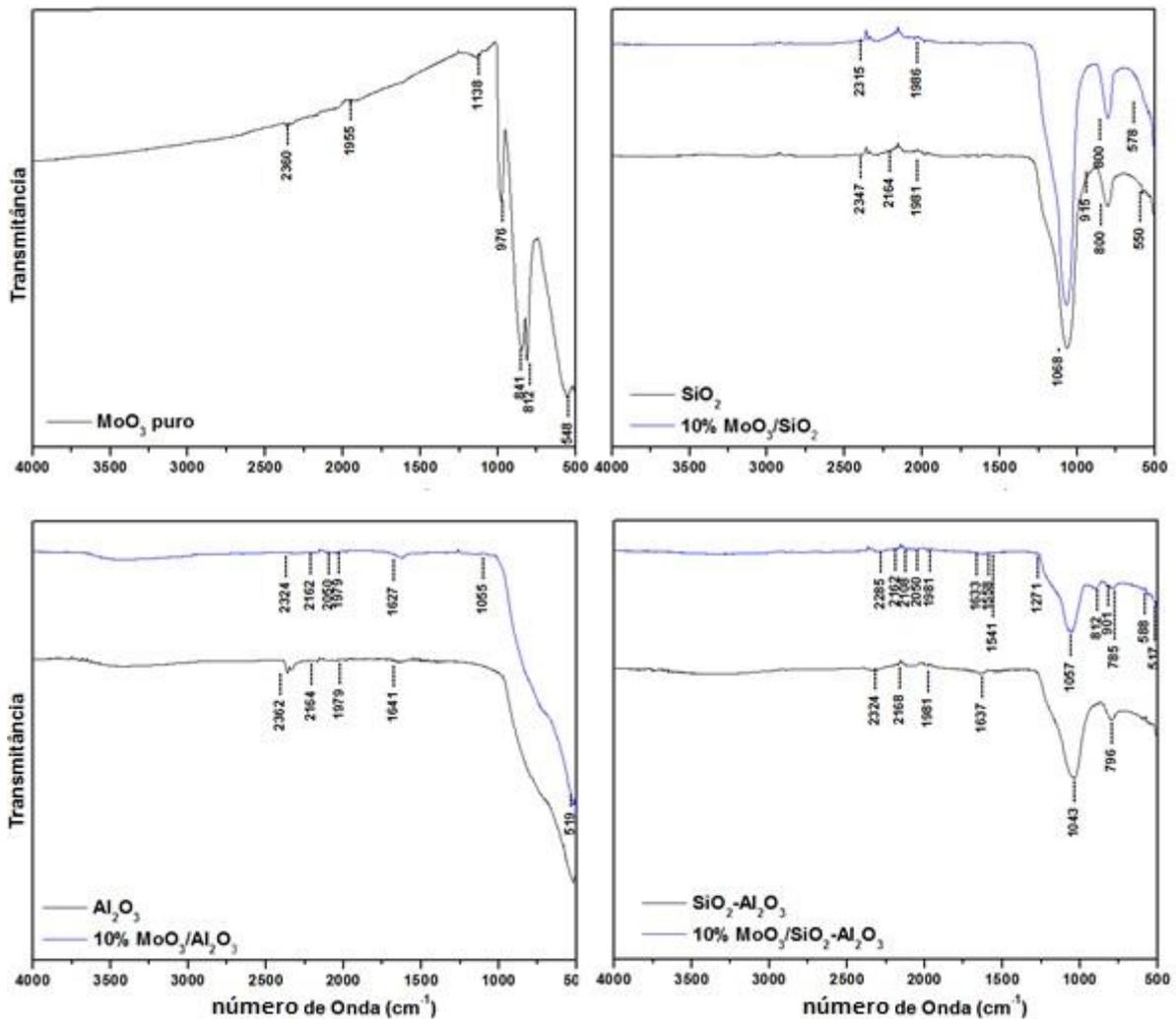


Figura 25 – Espectros na região do infravermelho para as amostras: MoO_3 , SiO_2 , $10\% \text{ MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $10\% \text{ MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $10\% \text{ MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

No caso da zeólita HZSM-5, para os catalisadores calcinados, os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos na faixa de comprimento de onda entre 4000 e 600 cm^{-1} podem ser observados na Figura 26.

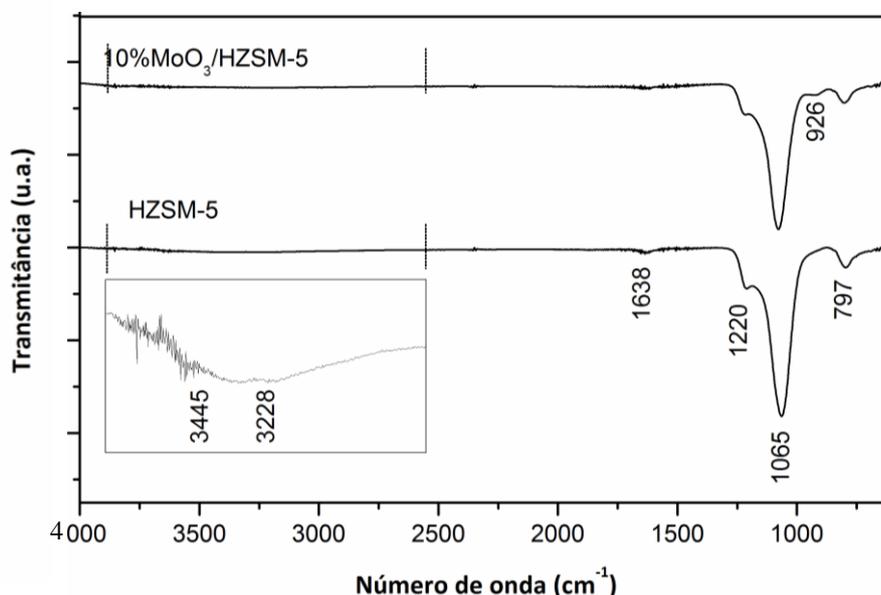


Figura 26 - Espectros na região do infravermelho para a zeólita HZSM-5 pura e na presença de molibdênio na faixa de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

As bandas associadas à HZSM-5 estão presentes nos espectros de absorção dos catalisadores calcinados, indicando que os percentuais de MoO_3 não alteraram as ligações existentes no catalisador de forma significativa. Apenas para o catalisador 10% $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ foi observada a presença de uma banda em 926 cm^{-1} . A mesma pode ser atribuída ao deslocamento do estiramento Mo-O em função do maior percentual de MoO_3 no catalisador calcinado.

As bandas definidas em 3445 cm^{-1} e 3228 cm^{-1} associam-se às vibrações dos grupos siloxanos provenientes de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície da zeólita HZSM-5, enquanto que as bandas de vibrações deformacionais de moléculas de água são observadas em 1638 cm^{-1} , conforme observado por Silverstein, Webster e Kiemle (2014).

Bandas associadas aos estiramentos assimétricos externos e internos de grupos siloxanos (Si-O-Si) são encontradas em 1220 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} , respectivamente. A banda relativa à região 797 cm^{-1} representa os estiramentos simétricos dos grupos siloxanos. Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram-se semelhantes aos encontrados por Silverstein, Webster e Kiemle (2014).

4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas Figuras 27a e 27b são apresentadas as micrografias da HZSM-5 e do catalisador calcinado 10% MoO₃/HZSM-5. Feng, Li e Shan (2015) reportam que o catalisador em condições similares as utilizadas em nosso trabalho, reportam a presença de uma disposição cristalina ortorrômbica e morfologia dos cristalitos em forma de prismas. Mas pode ser observado também áreas mais lamelares, na HZSM-5 e principalmente para o catalisador MoO₃/HZSM-5. Vale ressaltar que, fora a aparição de lamelas, HZSM-5 não sofreu alteração significativa em sua morfologia depois da impregnação com molibdênio.

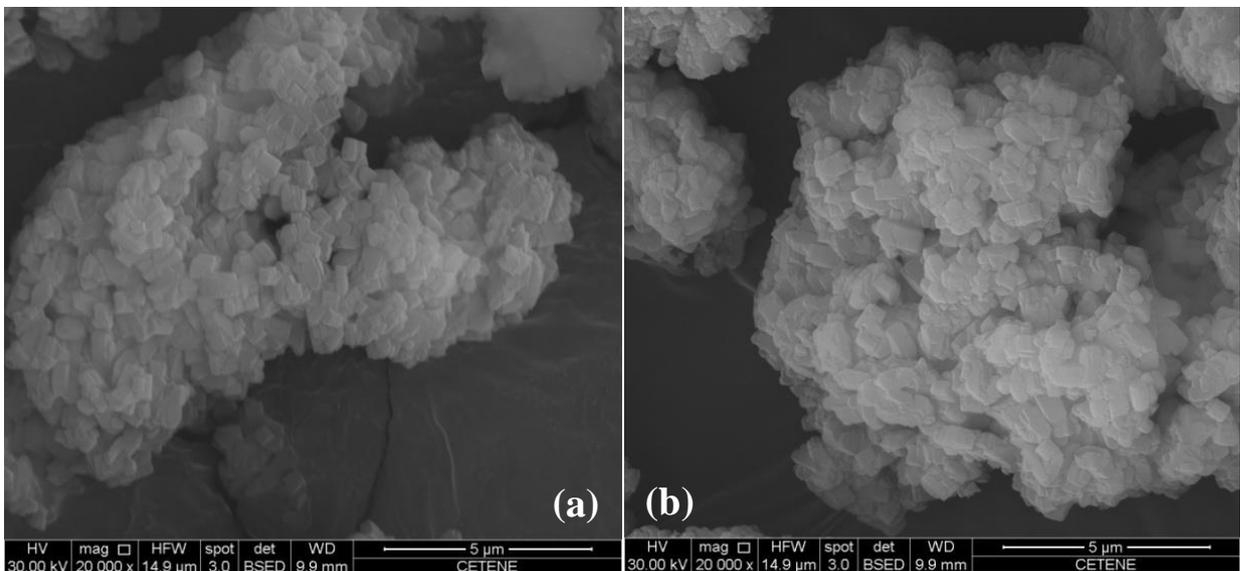


Figura 27 – Micrografia dos catalisadores (a) HZSM-5 e (b) 10% MoO₃/HZSM-5.

Já na Figura 28 são apresentadas as micrografias dos catalisadores de molibdênio suportados em SiO₂, Al₂O₃ e SiO₂-Al₂O₃.

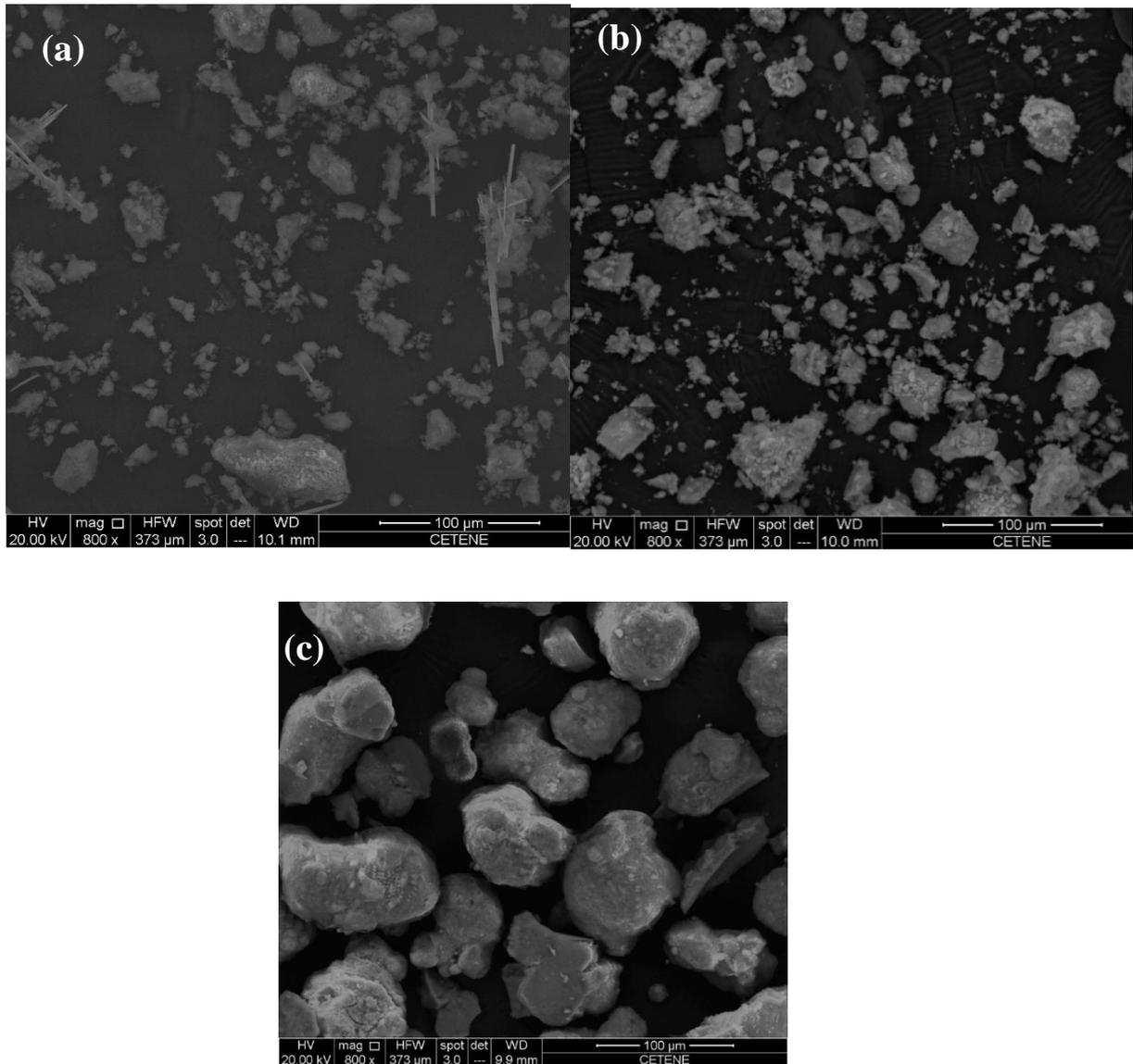


Figura 28 – Micrografia dos catalisadores de molibdênio contendo (a) SiO₂, (b) Al₂O₃ e (c) SiO₂-Al₂O₃ ampliada em 800 vezes.

As micrografias mostram o lado granular das partículas de catalisador, com uma repartição de tamanho de grãos relativamente heterogênea no caso de MoO₃/SiO₂ e MoO₃/Al₂O₃, onde conjuntos de tamanho pequeno e médio em menor número encontram-se. No caso de MoO₃/SiO₂-Al₂O₃, o tamanho médio parece mais homogêneo, as partículas ou aglomerados tendo uma repartição mais estreita dos tamanhos, estes sendo maiores que nos casos anteriores. Um ponto importante é a observação de lamelas ou agulhas no caso de MoO₃/SiO₂, provavelmente associada a existência de MoO₃ estruturado neste catalisador. No catalisador MoO₃/Al₂O₃ nenhum elemento permite imaginar onde fica o molibdênio, observação de acordo com os dados de DRX que não conseguiram detectar MoO₃, ao contrário

do observado para $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. O caso de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode se comparar em parte ao caso de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, já que grandes agulhas de MoO_3 não aparecem.

Afim de ter uma melhor ideia da repartição do molibdênio nos catalisadores, foi realizado um mapeamento de molibdênio via MEV-EDX para os três catalisadores (a) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, (b) $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (c) $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, vide Figura 29.

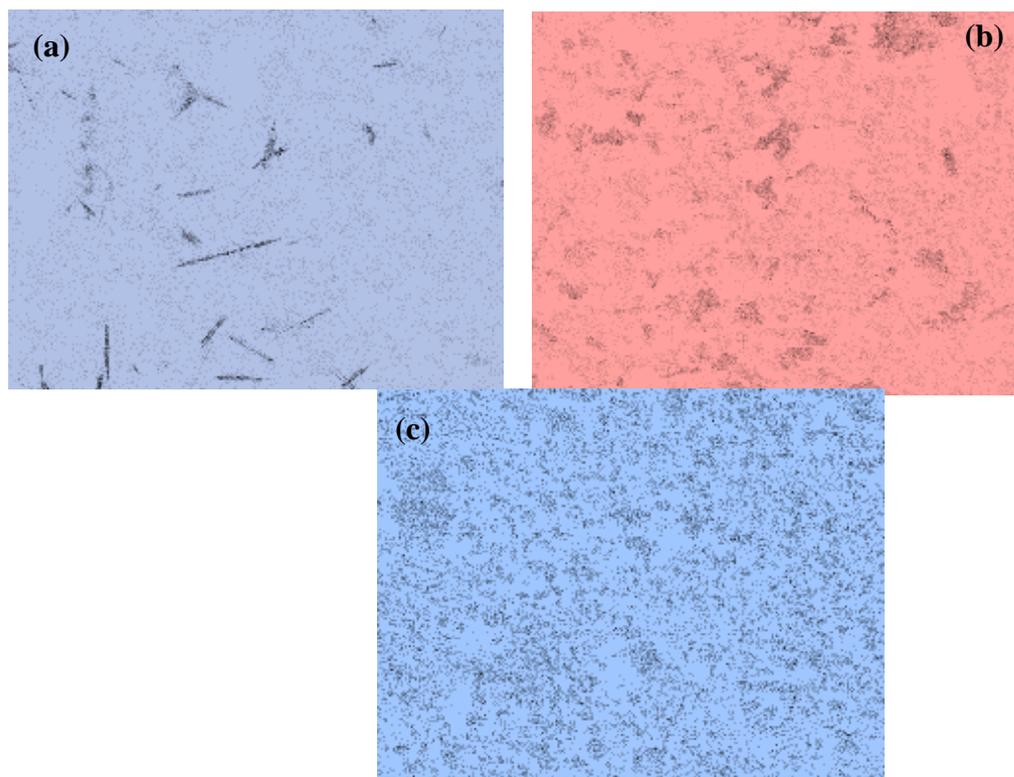


Figura 29 - Dispersão do Mo sobre os catalisadores suportados em (a) SiO_2 , (b) Al_2O_3 e (c) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

As análises mostram claramente que no caso de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, há uma repartição dupla do molibdênio: uma boa parte aparece como linhas ou agulhas, provavelmente devidas a MoO_3 bem estruturado, enquanto outra parte aparece muito bem dispersa no catalisador. No caso de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, todo o molibdênio aparece bem repartido mesmo que algumas áreas mostrem maior densidade do sinal de molibdênio, indicação que existem áreas um pouco mais ricas em molibdênio que outras. Não aparecem estruturas típicas de MoO_3 , como no caso de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. A repartição mais homogênea é observada no caso de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Figura 29 (c), onde praticamente todo molibdênio encontra-se bem disperso no catalisador. Entretanto, aparecem pequenos segmentos retos, sugerindo que nano cristalitos de MoO_3 possam existir, em número muito limitado.

4.1.7 Determinação da acidez via TG

Na Tabela 13 são apresentados os valores da área específica, volume do poro e acidez dos catalisadores utilizados.

Tabela 13 - Valores de área específica, volume de poro e acidez total dos catalisadores.

Catalisadores	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}^{\text{a}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Acidez (mmol g^{-1})
SiO_2	270	0,67 ⁺	0,78	0,002
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	193	0,59 ⁺	0,66	0,230
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	238	0,56 ⁺	0,56	0,266
HZSM-5	397	0,09*	0,13	0,558

* V_{micro} = volume específico de microporos

⁺ V_{meso} = volume específico de mesoporos

^a Valor cumulativo tomando o ramo de adsorção pelo método de BJH.

A Figura 30 apresenta as curvas de dessorção TG da piridina na faixa de temperatura 120-550°C sob fluxo de nitrogênio. Da Tabela 13 e Figura 30, é possível observar que para a sílica, como esperado, não apresentou uma quantidade significativa de piridina adsorvida entre 120-550°C. O número de sítios ácidos nos catalisadores seguem a ordem $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{HZSM-5}$.

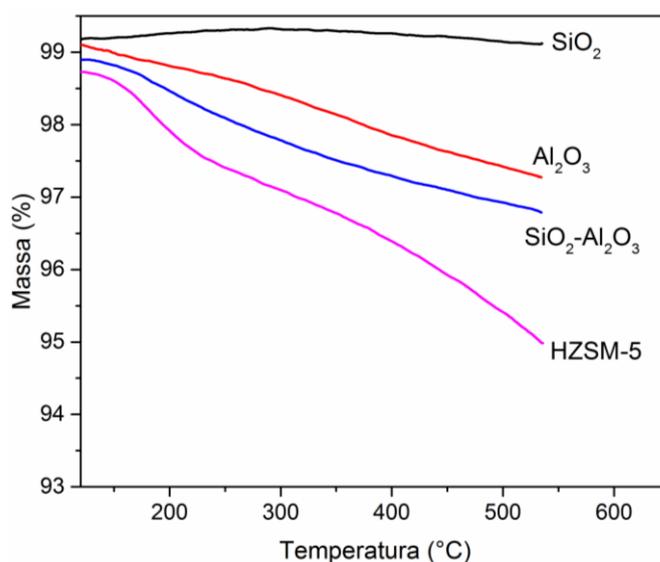


Figura 30 - Curvas de dessorção TG de piridina na faixa de temperatura 120-550°C sob fluxo de nitrogênio para os catalisadores SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e HZSM-5.

4.2 Craqueamento do ácido mirístico

4.2.1 Craqueamento do ácido mirístico puro (AM)

A Figura 31 apresenta as curvas TG/DTG/DTA do ácido mirístico durante um aquecimento com taxa de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ na presença de nitrogênio. Analisando a curva de TG, a perda de massa do ácido mirístico começa por volta de 170°C indo até 280°C . A perda total foi de 99% de massa. Através da curva de DTG, o pico de temperatura referente à maior velocidade de perda de massa é 250°C . Na curva DTA do AM, observam-se duas bandas endotérmicas em 55°C e 257°C . O primeiro, devido à ausência de perda de massa na região, foi associado à fusão do ácido carboxílico; o segundo, ligado a importante perda de massa, deve ser associado a um processo de volatilização/decomposição, pois seu valor é próximo ao ponto de ebulição do ácido mirístico, 250°C .

O resultado obtido no craqueamento térmico do ácido mirístico apresentou um único intervalo de perda de massa, podendo estar associado à quebra do ácido graxo livre em moléculas orgânicas menores, conforme reportado por Biswas e Sharma (2013).

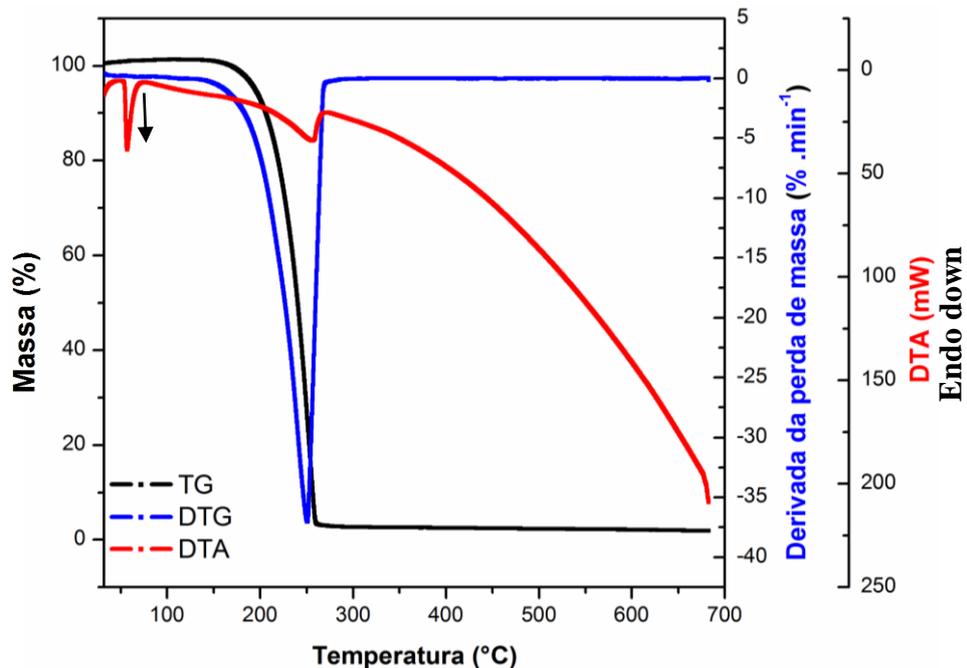
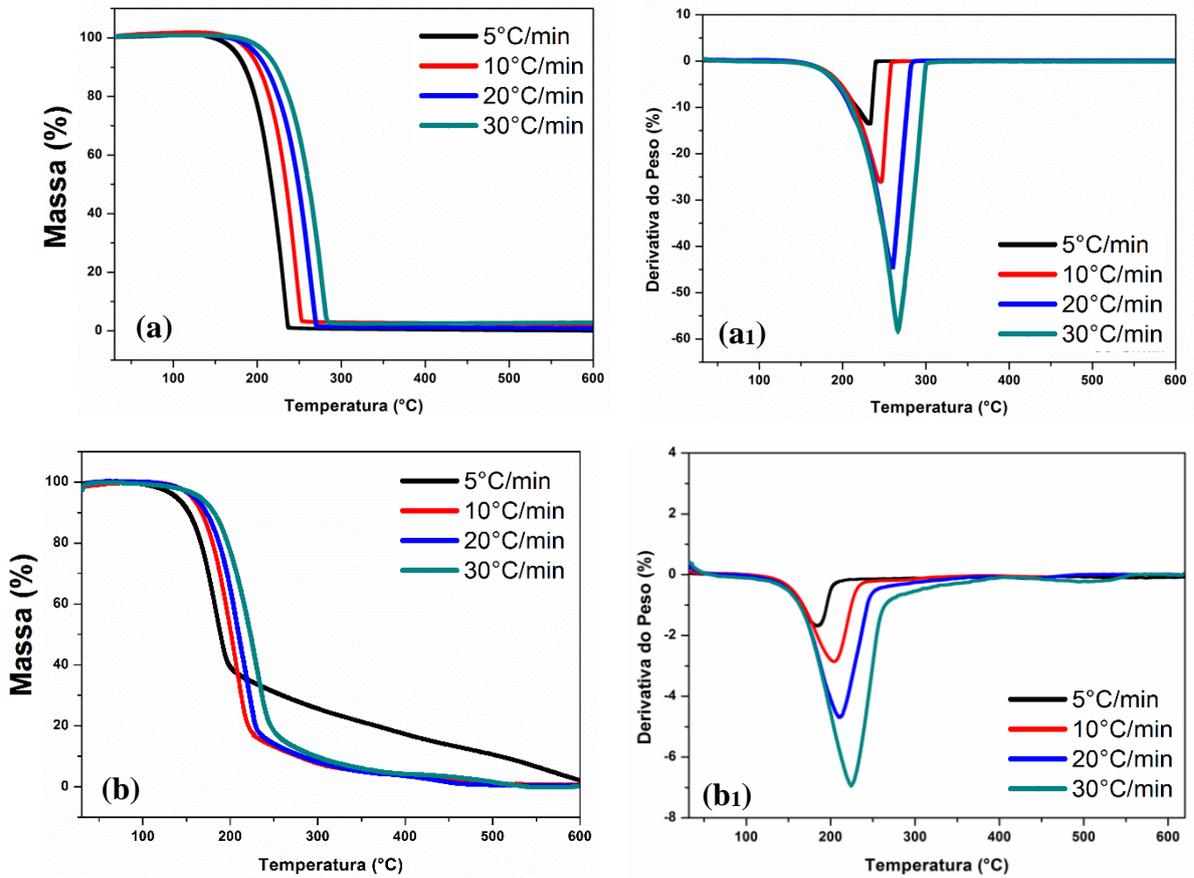


Figura 31 - Curvas TG/DTG/DTA para o ácido mirístico (AM) puro em presença de N_2 .

4.2.2 Estudo cinético da degradação térmica e termo-catalítica do ácido mirístico

O ácido mirístico apresentou várias regiões de perda de massa em sua decomposição na presença dos catalisadores de molibdênio, Figura 32. As taxas de aquecimento utilizadas foram ($\beta= 5, 10, 20$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Os parâmetros cinéticos desses processos foram estimados a partir do modelo de cinética livre de Flynn-Wall-Ozawa, cujas retas isoconversionais podem ser visualizadas na Figura 33.



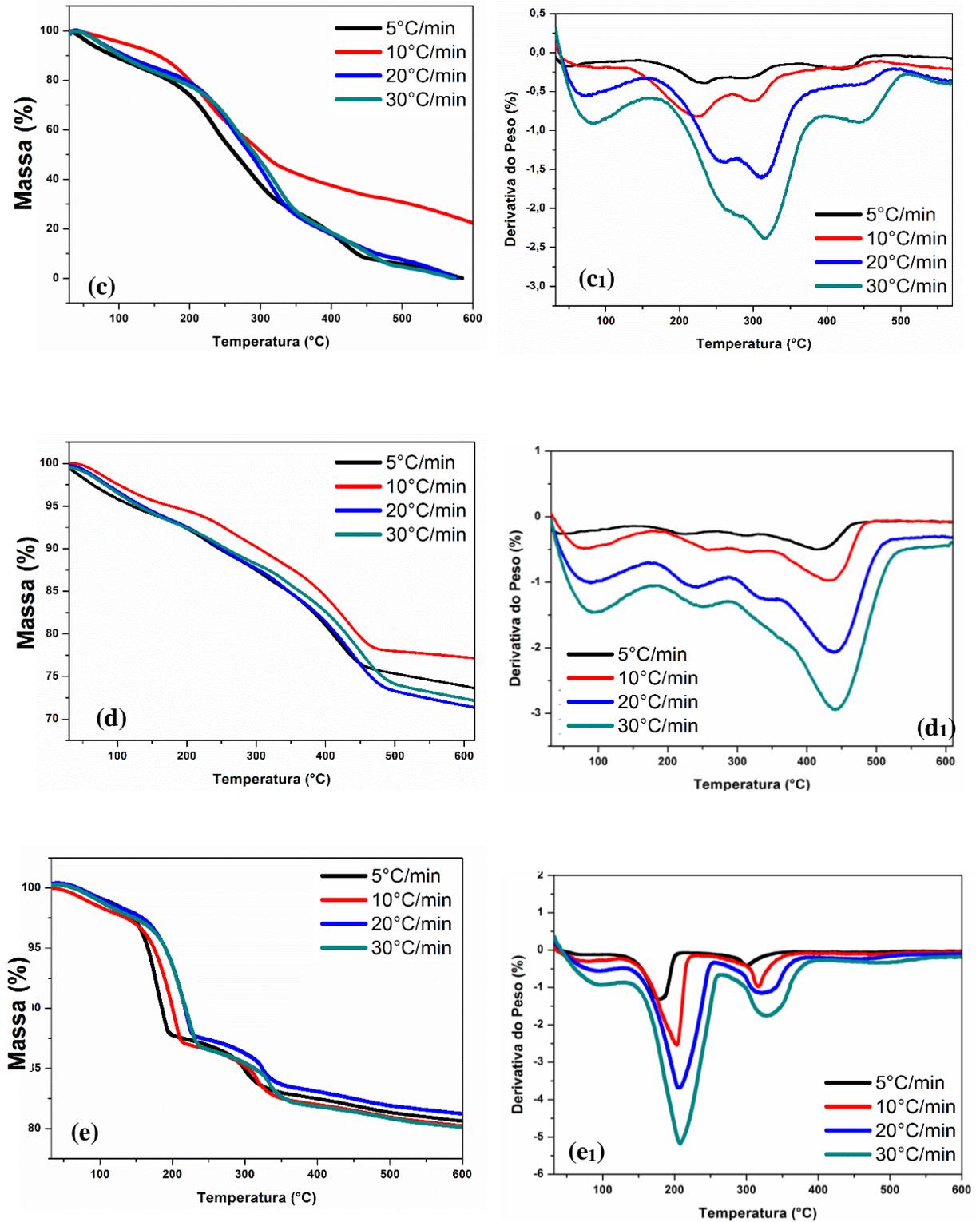


Figura 32: Curvas TG (a, b, c, d, e) e DTG (a₁, b₁, c₁, d₁, e₁) do ácido mirístico puro (a) e dos catalisadores (b) 10% MoO₃/SiO₂, (c) 10% MoO₃/Al₂O₃, (d) 10% MoO₃/SiO₂-Al₂O₃, (e) 10% MoO₃/HZSM-5.

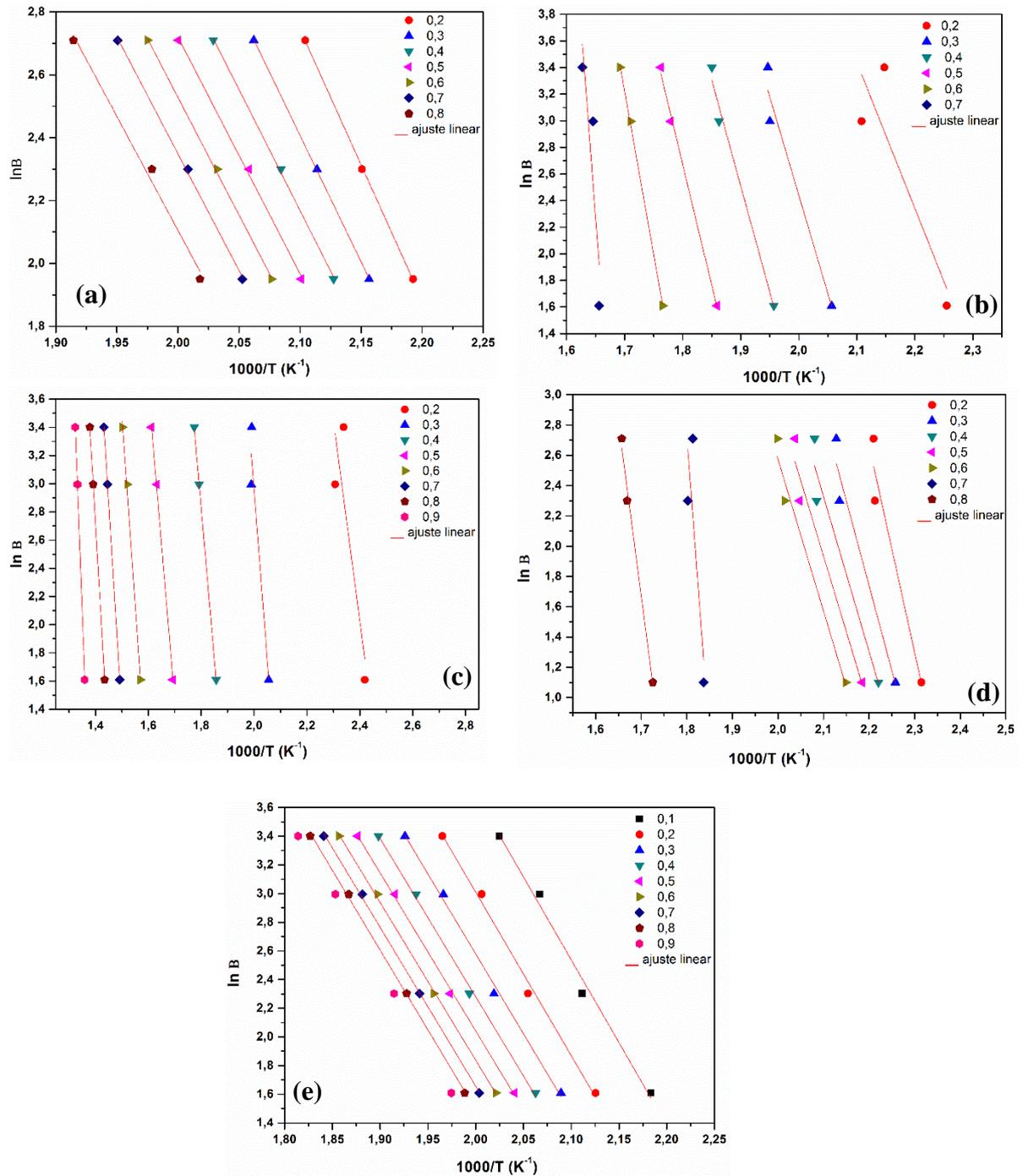


Figura 33 - Retas isoconversionais da cinética de decomposição termo-catalítica do ácido mirístico em presença dos catalisadores (a) 10% MoO₃/SiO₂, (b) 10% MoO₃/Al₂O₃, (c) 10% MoO₃/SiO₂-Al₂O₃, (d) 10% MoO₃/HZSM-5 e (e) ácido mirístico puro.

As faixas de temperatura e conversão utilizadas para cada amostra, além dos valores médios de energia de ativação, do fator pré-exponencial de Arrhenius e do coeficiente de correlação linear das retas isoconversionais são apresentados na Tabela 14.

A Tabela 14 mostra que a energia de ativação aparente da decomposição do ácido mirístico puro (88 kJ mol^{-1}) é aproximadamente igual à sua entalpia de vaporização (90 a 100 kJ mol^{-1}) (STEPHENSON e MALANOWSKI, 1987). Portanto a perda de massa do AM puro está associada principalmente à volatilização do AM com pequena decomposição. No caso do catalisador $10\% \text{ MoO}_3/\text{SiO}_2$, a energia de ativação ficou próxima do AM puro, indicando uma fraca interação entre o AM e o catalisador e que uma parte perda deve estar associada à volatilização do AM. Contudo, a energia de ativação aparente nos demais catalisadores foi maior do que no AM puro. Neste caso, ocorreram reação de craqueamento do AM na presença de catalisadores, que levou a uma maior energia de ativação do que a volatilização do AM. Assim, as energias de ativação obtidas no processo de craqueamento termo-catalítico não devem ser comparadas diretamente aquelas obtidas na perda de massa do AM puro. Estes resultados são confirmado pela forte interação entre o AM os catalisadores contendo alumina, sílica-alumina e HZSM-5 (Figura 32), resultando no aumento do tempo de contato de reação e, conseqüentemente, ocorrência de um maior número de reações em comparação com às perdas de massa observadas no AM puro e em presença do catalisador $10\% \text{ MoO}_3/\text{SiO}_2$.

Tabela 14 - Parâmetros cinéticos estimados através da decomposição térmica e termo-catalítica do ácido mirístico utilizando o modelo de Flynn-Wall-Ozawa

Amostras	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta\alpha$ (%)	E (kJ mol^{-1})	A (s^{-1})
AM Puro	150 - 320	10 - 90	88	$5,9 \cdot 10^8$
AM + $10\% \text{ MoO}_3/\text{SiO}_2$	107 - 406	20 - 80	61	$2,8 \cdot 10^{10}$
AM + $10\% \text{ MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	127 - 517	50 - 70	145	$7,9 \cdot 10^{16}$
AM + $10\% \text{ MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	175 - 520	20 - 90	138	$9,0 \cdot 10^{18}$
AM + $10\% \text{ MoO}_3/\text{HZSM-5}$	130 - 430	20 - 80	134	$1,1 \cdot 10^{15}$

A Figura 34 apresenta outro estudo cinético realizado para os catalisadores SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e HZSM-5 com taxas de aquecimento $\beta = 3, 7, 10$ e $15 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Foram observadas múltiplas regiões de perda de massa para o ácido mirístico em presença destes esses catalisadores. Em seguida, similarmente ao caso anterior, os parâmetros cinéticos foram estimados, assim como as retas isoconversionais, apresentadas na Figura 35.

Observa-se que as perdas de massa são muito mais complexas na presença dos catalisadores, principalmente no caso de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e HZSM-5, catalisadores com alta acidez, conforme Tabela 13.

Na Figura 34 são apresentadas as curvas de perda de massa do TG (a) e DTG (b) do ácido mirístico puro e adsorvido aos catalisadores na taxa de $15^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio. Com taxas de aquecimento mais baixas, o perfil em geral foram similares. As curvas representando a perda de massa do AM/catalisadores foram mais complexos comparados ao AM puro, sugerindo vários tipos de interação do AM com as superfícies dos catalisadores. Abaixo de 140°C , a perda de massa observada para o AM adsorvido na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e HZSM-5 foram atribuídas a dessorção de água da superfície e poros dos catalisadores. Já para temperaturas acima de 140°C , as perdas de massa do AM/catalisadores apresentam dois fenômenos majoritários.

No caso do AM/ SiO_2 , a perda de massa observada entre $160\text{-}290^\circ\text{C}$ é atribuída a dessorção do AM sem nenhuma decomposição significativa. Por outro lado, a temperaturas entre $320\text{-}480^\circ\text{C}$, as perdas de massa são atribuídas a dessorção dos produtos craqueados oriundos da decomposição do AM adsorvido na superfície da sílica.

Para a mistura AM/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o principal fenômeno de perda de massa ocorre entre 380 e 520°C , que pode ser atribuído também a dessorção dos produtos formados durante a decomposição do ácido mirístico.

Já para a mistura AM/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, a perda de massa (entre 320 e 520°C) é claramente visualizada na curva de DTG, onde é possível notar a presença de dois eventos sobrepostos. Além disso, observa-se que a perda de massa para altas temperaturas apresenta um valor próximo ao observado com AM/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($380\text{-}520^\circ\text{C}$), uma vez que a perda de massa para baixas temperaturas é observada em uma faixa de temperatura similar a AM/ SiO_2 ($320\text{-}480^\circ\text{C}$).

A mistura AM/HZSM-5 apresentou a dessorção de produtos a baixa temperatura com dois eventos: a 1ª perda de massa ocorreu entre $140\text{-}230^\circ\text{C}$ e a 2ª perda de massa foi entre $230\text{-}390^\circ\text{C}$. Entretanto, durante a etapa empírica, observou-se que a HZSM-5 é um catalisador que permite a volatilização/decomposição do AM adsorvido em faixas de temperatura mais baixas, isto é, sugerindo ser o melhor catalisador referente a degradação completa do AM.

A taxa máxima da primeira perda de massa observada para AM/HZSM-5 ocorreu a 190°C . Comparando com o AM puro, onde a taxa máxima de perda de massa ocorreu a 260°C , esse decréscimo da temperatura em que a principal evento de perda de massa observada pode ser atribuída a dessorção dos produtos craqueados acarretando na decomposição inicial do ácido

mirístico adsorvido nos sítios ácidos da superfície da zeólita (Tabela 15). Resultados similares foram observados durante o craqueamento do óleo de pinhão-manso adsorvido no catalisador Mo/HZSM-5 com a mesma razão catalisador: biomassa de 5:1 (Teixeira *et al.*, 2017).

A HZSM-5 também é conhecida no favorecimento de reações de aromatização durante o craqueamento de triglicerídeos e ácidos graxos (Fréty *et al.*, 2014a; Teixeira *et al.*, 2017). A segunda perda de massa ocorre a altas temperaturas, que é devido a dessorção dos produtos mais fortemente adsorvidos a superfície da HZSM-5.

Observa-se a partir das curvas da Figura 34, que a presença dos catalisadores altera completamente o comportamento de volatilização/decomposição do ácido mirístico. Isto sugere uma forte adsorção do AM na superfície do catalisador, seguida pela sua transformação em fase adsorvida, antes da dessorção e liberação dos compostos craqueados e eventuais intermediários podem ocorrer. No entanto, quando se comparam os resultados apresentados na Tabela 15 com o perfil de perda de massa para as diferentes misturas AM/catalisador, a facilidade de dessorção dos produtos craqueados não apresentam dependência com a área superficial, volume de mesoporo e intensidade da acidez. Isso deve-se ao fato da natureza dos produtos craqueados serem bastante diferentes dentre os catalisadores utilizados (Fréty *et al.*, 2014b; Santos *et al.*, 2015; Teixeira *et al.*, 2017).

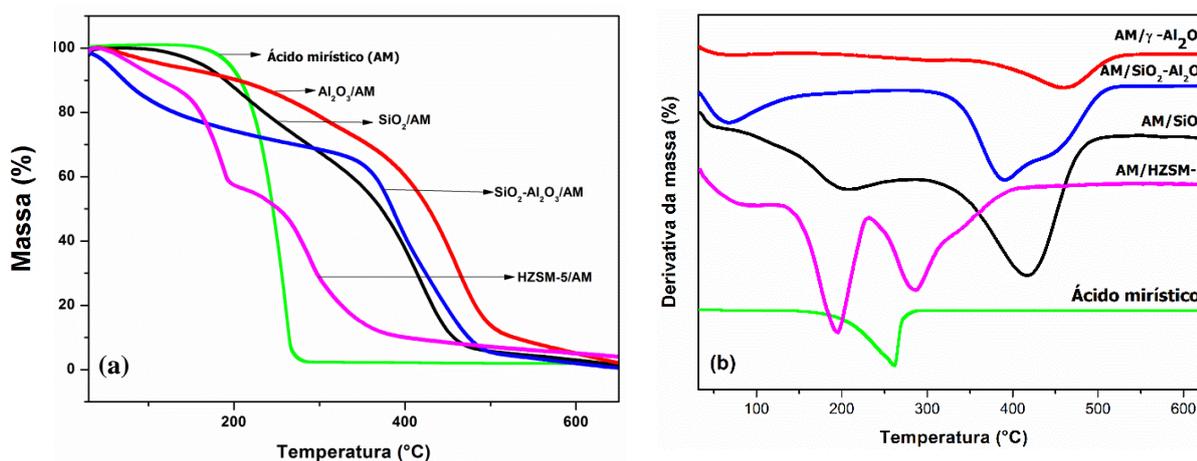


Figura 34 - (a) Curvas TG e **(b)** DTG do ácido mirístico puro e adsorvido a superfície dos catalisadores utilizados na taxa de 15°C min⁻¹.

As perdas de massa referentes às etapas de degradação do composto modelo adsorvido nos catalisadores são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Percentual de perda de massa do craqueamento do ácido mirístico (AM) adsorvido nos catalisadores SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ e HZSM-5 na taxa de 15°C min⁻¹.

Catalisadores	Perdas de massa (%)				m _e /m _t
	(1)	(2)	(3)	Global	
Ácido mirístico puro	--	98	--	98	--
AM/SiO ₂	0	4	12	16	0,8
AM/Al ₂ O ₃	0	4	13	17	0,8
AM/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	4	8	6	18	0,7
AM/HZSM-5	2	7	10	19	0,8

*m_e/m_t = Razão entre o valor experimental e o valor teórico do teor da perda de massa de AM nos catalisadores.

Devido à proporção utilizada catalisador:AM (5:1), a perda de massa teórica seria aproximadamente 17%. Os valores obtidos para os sistemas AM/catalisador variam entre 16-19%, próximos ao valor teórico. O fato da razão obtida ser maior que a teórica é devido a adsorção de água do ambiente.

As retas isoconversionais obtidas a partir do modelo livre de cinética das perdas de massa do craqueamento do AM puro e termo-catalítico são apresentadas na Figura 35. Para cada amostra, as retas foram obtidas a partir do coeficiente angular, embora não seja constante ao longo da faixa do grau conversão α . Com intuito de separar os principais eventos de perda de massa, foram estabelecidos três intervalos de temperatura: 23-140°C, 140-420°C e 230-520°C.

O primeiro intervalo de temperatura é devido a essencialmente a dessorção da água, que não será levada em consideração ao longo dessas análises. A segunda faixa de temperatura é majoritariamente devido à vaporização do ácido mirístico (AM), com decomposição limitada do ácido graxo, para AM puro e AM/SiO₂. Foi atribuído ao último intervalo de temperatura a transformação do AM seguida pela dessorção dos produtos de decomposição. Para o AM/SiO₂-Al₂O₃, devido a dois eventos importantes estarem sobrepostos, seus respectivos parâmetros cinéticos foram obtidos através da deconvolução das curvas DTG utilizando o modelo de distribuição de Lorentz, no qual separa os picos de perda de massa, como mostrada na Figura 36 para as diferentes taxas de aquecimento da análise térmica.

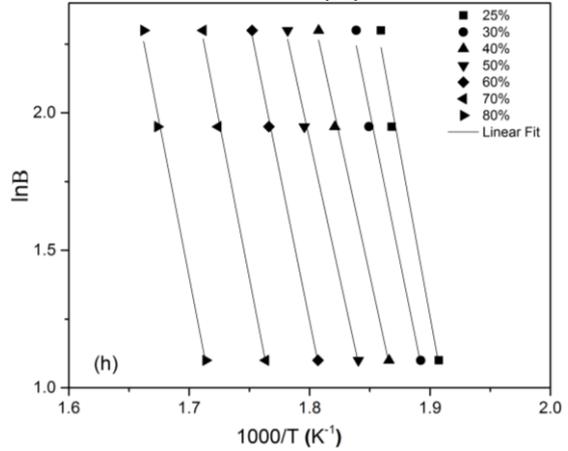
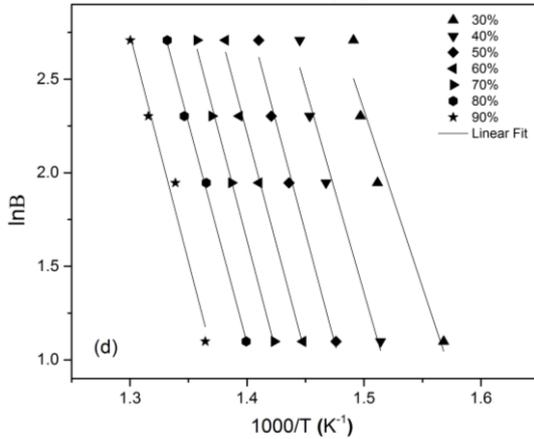
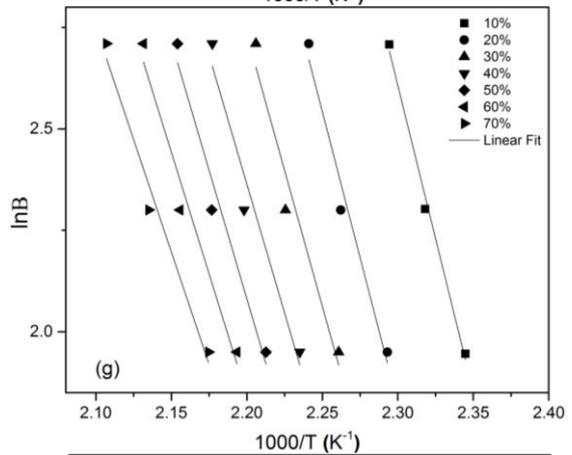
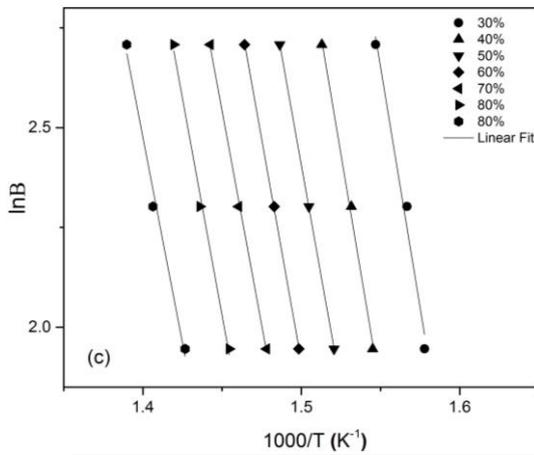
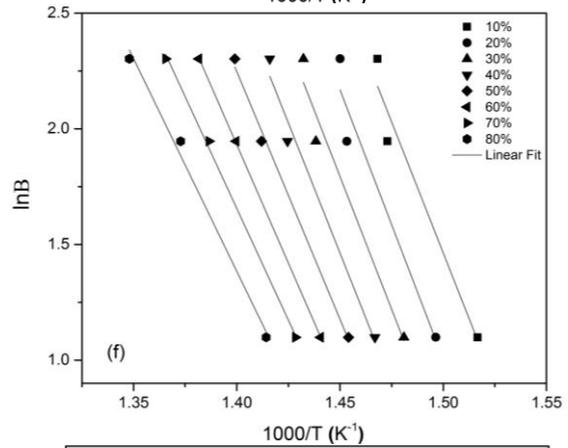
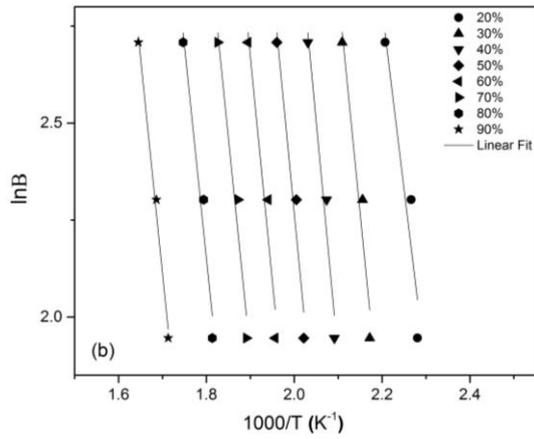
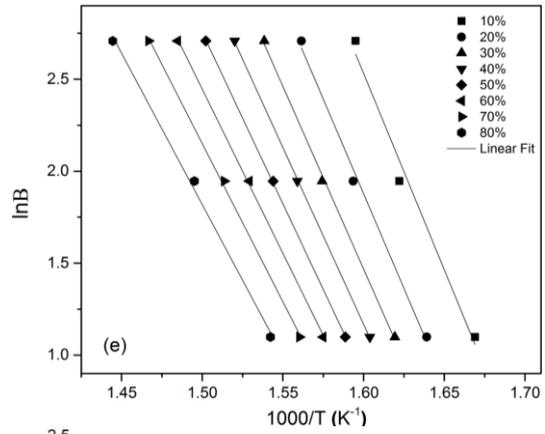
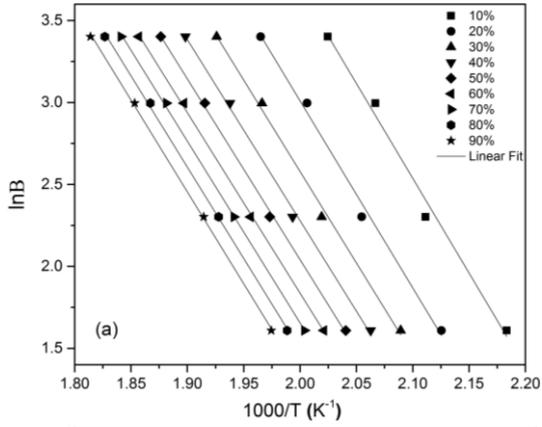


Figura 35 - Retas isoconversionais de $\ln \beta_i$ vs $(10^3/T)$ para diferentes taxas de aquecimento (β) para perda de massa via termogravimetria de (a) ácido mirístico puro e ácido mirístico adsorvido em (b) 2ª perda de massa AM/SiO₂, (c) 3ª perda de massa AM/SiO₂, (d) AM/ γ -Al₂O₃, (e) 2ª perda de massa AM/SiO₂-Al₂O₃, (f) 3ª perda de massa AM/SiO₂-Al₂O₃, (g) 2ª perda de massa AM/HZSM-5 e (h) 3ª perda de massa AM/HZSM-5.

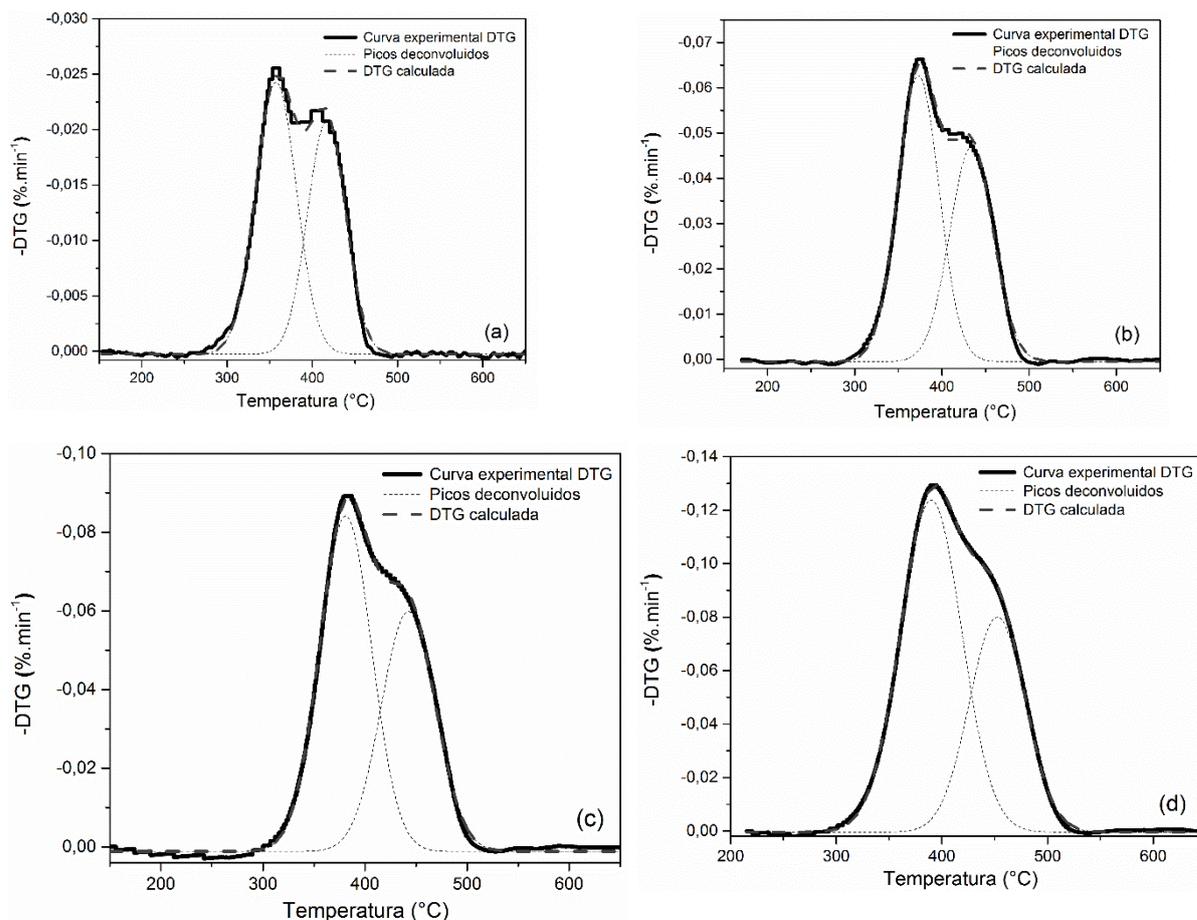


Figura 36 - Deconvolução das curvas DTG para o craqueamento do ácido mirístico adsorvido em SiO₂-Al₂O₃ a taxas de aquecimento de (a) 3°C min⁻¹, (b) 7°C min⁻¹, (c) 10°C min⁻¹, (d) 15°C min⁻¹.

A diferença entre as energias de ativação aparentes obtidas para os catalisadores pode ser associada ao grau de interação entre os materiais, salientando que o evento principal que ocorre na perda de massa do AM puro é referente à volatilização.

A sílica apresenta baixa interação com o ácido mirístico, acarretando em uma menor energia comparada aos demais catalisadores. Por outro lado, a alumina é conhecida por sua alta concentração de sítios ácidos de Lewis resultante da coordenação insaturada de Al³⁺, e pouca ou nenhuma acidez de Brönsted (MARDKHE *et al.*, 2014).

A sílica-alumina possui sítios ácidos de Lewis e Brönsted, de força moderada, enquanto que a zeólita apresenta acidez elevada e canais interconectados, o que favorece o craqueamento do AM.

Na Tabela 16 são apresentadas as faixas de temperatura e conversões utilizadas para os catalisadores, além de seus respectivos parâmetros cinéticos.

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos estimados através do craqueamento termo-catalítico do ácido mirístico utilizando o modelo de Flynn-Wall-Ozawa.

Catalisadores	ΔT (°C)	$\Delta \alpha$ (%)	E_a (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
AM/SiO ₂	90 - 518	10 - 90	100	1,4.10 ¹⁰
AM / γ -Al ₂ O ₃	152 - 540	30 - 80	207	1,3.10 ¹⁶
AM /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	280 - 540	10 - 90	169	5,8.10 ¹⁴
AM /HZSM-5	140-430	25 - 85	215	1,2.10 ¹⁸

Os resultados indicam que a maior energia de ativação aparente esteja associada à produção de aromáticos e alquilados (catalisadores ácidos). Por outro lado, os valores de energias mais baixos indicam a formação de hidrocarbonetos lineares e compostos oxigenados.

Nesse contexto, o nível de acidez do material está relacionada com a magnitude da interação entre o catalisador e o ácido graxo. Desse modo, quanto maior a acidez, menor será a volatilização do AM e conseqüentemente mais etapas de craqueamento ocorrerão, justificando os maiores valores das energias de ativação aparente obtidas.

A Figura 37 apresenta a dependência da energia de ativação aparente (E_a) com a conversão. Os resultados estão sumarizados na Tabela 17 para a segunda e terceira perdas de massa. A primeira perda de massa não foi considerada nos cálculos de cinética, pois, foi atribuída a umidade da amostra. Para o AM puro, os valores da E_a foram praticamente constante, variando de 87-90 kJ.mol⁻¹. Para temperaturas mais baixas, o comportamento da perda de massa de AM/SiO₂ (160-290°C) foi similar ao do AM puro com valores de E_a na faixa de 87-95 kJ.mol⁻¹. Essas perdas de massa na mesma faixa de temperatura e com valores de E_a similares, foi atribuído a vaporização do AM com ou sem decomposição limitada, em concordância com a entalpia de vaporização do ácido mirístico (90-100 kJ.mol⁻¹) (STEPHENSON e MALANOWSKI, 1987).

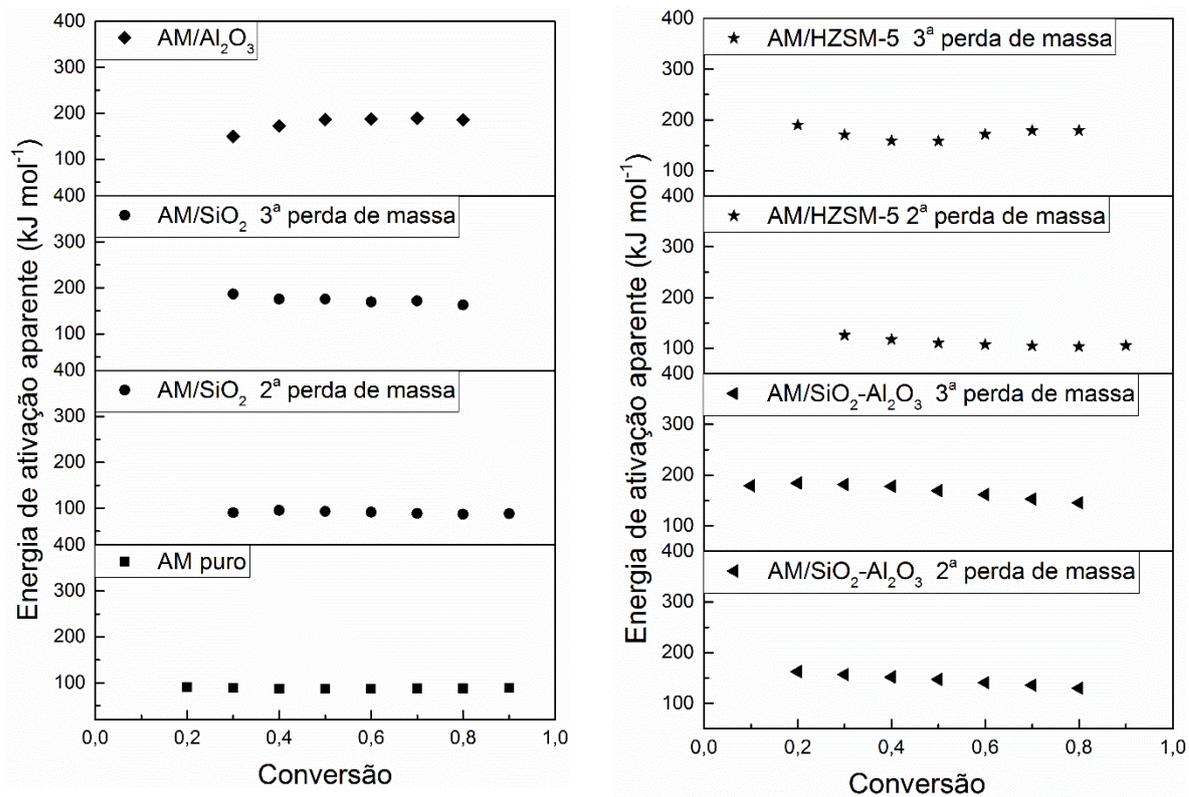


Figura 37 - Gráfico da energia de ativação aparente vs conversão para o AM/catalisadores.

Tabela 17 - Energia de ativação aparente e faixa de temperatura para os principais eventos de perda de massa durante o aquecimento linear do AM puro e adsorvidos nos catalisadores.

Amostras	Energia de ativação aparente (kJ mol ⁻¹)	
	2 ^a perda de massa	3 ^a perda de massa
Ácido mirístico puro	87-90 (170-270°C)	---
AM/SiO ₂	87-90 (190-270°C)	163-187 (320-480°C)
AM/ γ -Al ₂ O ₃	---	149-189 (380-520°C)
AM/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	130-169 (320-420°C)	145-184 (420-520°C)
AM/HZSM-5	103-126 (140-230°C)	158-190 (230-390°C)

A Figura 37 e a Tabela 17 também apresentam a terceira perda de massa de AM/SiO₂ (320-480°C) com pequena variação nos valores da E_a em função da conversão (163-187 kJ mol⁻¹), sugerindo que o craqueamento do AM ocorre em uma única etapa. Os valores da E_a da terceira perda de massa do AM/SiO₂ foi mais significativo comparado aos valores do AM puro e da segunda perda de massa, indicando que nessa etapa ocorre a decomposição do ácido graxo.

Na mesma faixa de temperatura (380-520°C), a dependência da E_a com a conversão foi desconsiderada para AM/Al₂O₃ (149 e -189 kJ mol⁻¹) e AM/SiO₂-Al₂O₃ (145 e 184 kJ mol⁻¹), sugerindo que há mais de uma etapa na cinética de decomposição.

A Figura 37 apresenta para AM/HZSM-5 um comportamento similar para a segunda e a terceira perda de massa, indicando que a cinética desse processo é governada por uma reação de uma única etapa. A terceira perda de massa apresenta um valor de E_a (158 e 190 kJ mol⁻¹) ligeiramente maior entre a AM/Al₂O₃ e AM/SiO₂-Al₂O₃. Entretanto, a diferença mais significativa com AM/HZSM-5 foi na faixa de temperatura da terceira perda de massa (230-390°C), no qual foi menor em 170°C comparado aos demais catalisadores. Essa diferença pode ser relacionada não apenas a área específica da HZMS-5, mas também a sua alta acidez. Esse fato pode ser atribuído a transformação do AM, favorecendo a produção de compostos aromáticos na superfície ácida do catalisador (Fréty *et al.*, 2014 a,b ; Teixeira *et al.*, 2017).

4.2.3 Craqueamento do ácido mirístico (AM) adsorvido aos catalisadores de molibdênio

As curvas de perda de massa do AM puro e misturado com os quatro catalisadores de molibdênio suportado, com uma taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ são mostradas na Figura 38. As curvas de TG/DTG para as taxas de 5, 10, 20 e $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$, para esses mesmos catalisadores são apresentadas na Figura 32, item 4.2.2.

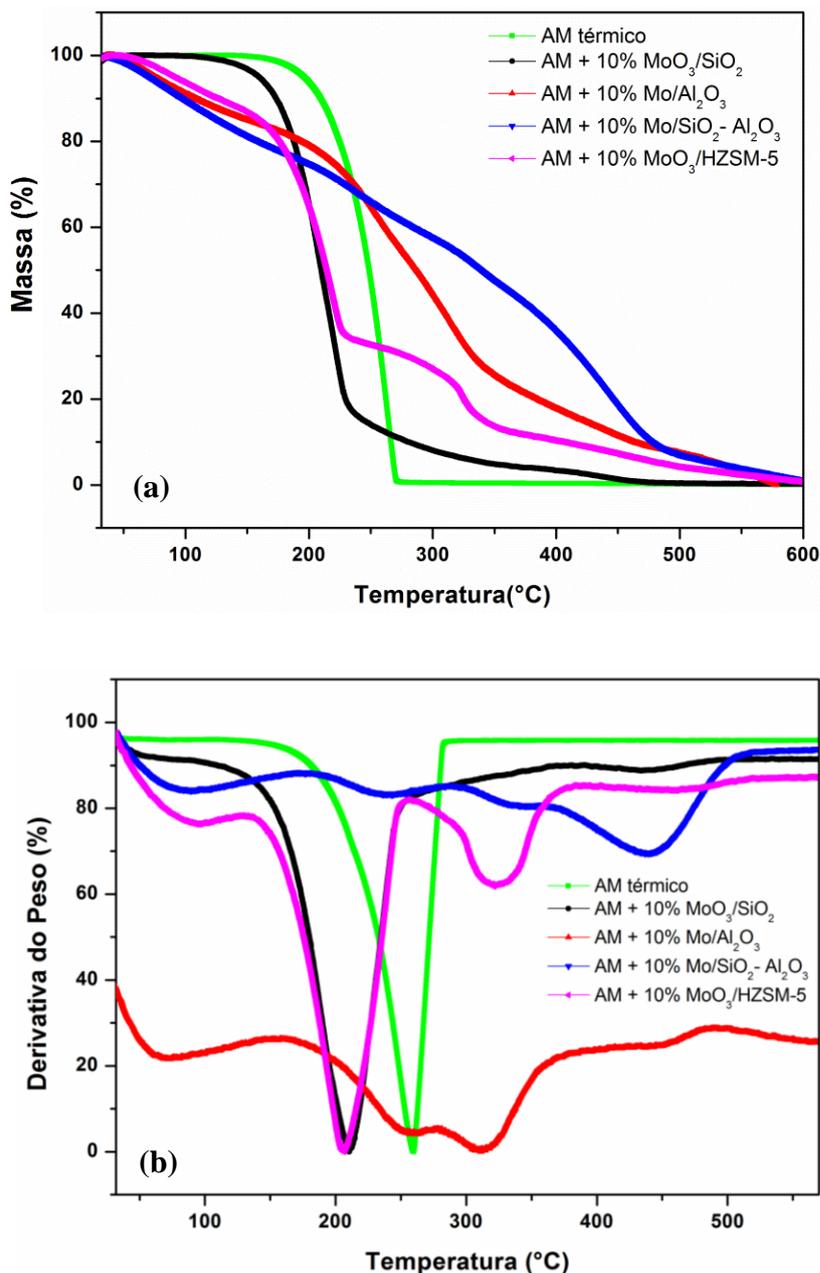


Figura 38 - (a) Curvas de TG e (b) DTG do ácido mirístico puro (AM) e misturado nos catalisadores de molibdênio suportados na taxa de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Na Figura 38a, a perda de massa obtida pela TG do AM puro apresenta essencialmente uma etapa principal. As perdas de massas observadas quando o AM está misturado com os catalisadores mostram nitidamente até 4 etapas distintas. Em uma primeira análise, nota-se uma analogia razoável entre as TG's do AM puro e misturado com 10% MoO₃/SiO₂, onde se observa uma perda de massa intensa em temperaturas inferiores a 260°C, seguida, no caso de AM + 10% MoO₃/SiO₂, apresentando dois fenômenos de perda de massa de menor intensidade.

Na Figura 38b, comparando as curvas DTG do AM puro e misturado com MoO₃/SiO₂, há uma perda de massa mais significativa, atribuída a volatilização do AM, praticamente sem craqueamento. Esse fenômeno pode ser explicado devido à baixa interação do AM com a superfície do catalisador (AM misturado com 10% MoO₃/SiO₂). Os dois eventos de menor expressão observados na TG do AM + 10% MoO₃/SiO₂ podem ser associados à dessorção de produtos do craqueamento do AM na superfície do catalisador durante o aquecimento.

Análise cromatográfica dos produtos de pirólise do AM misturado com catalisadores mostram, geralmente, a formação de produtos desoxigenados e produtos oxigenados corroborando com SANTOS *et al.*, 2015. Os primeiros de menor tempo de retenção, aparecem no início das análises cromatográficas. Os dois eventos de perda de massa de menor intensidade no TG de AM + 10% MoO₃/SiO₂ são atribuídos a dessorção dos produtos de craqueamento do AM, produtos desoxigenados para o primeiro evento, e produtos oxigenados para o segundo evento.

As curvas DTG do AM misturado aos catalisadores 10% MoO₃/γ-Al₂O₃, 10% MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ e 10% MoO₃/HZSM-5, apresentam uma primeira perda de massa em temperaturas inferiores a 120-130°C: ela é referente à perda da água adsorvida nos catalisadores. O catalisador AM + 10% MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ e com a zeólita HZSM-5, apresentam uma perda de massa mais acentuada devido a sua alta área específica, que amplia sua capacidade de adsorção da água do ar do ambiente.

As três etapas seguintes de perda de massa podem ser atribuídas respectivamente a volatilização do AM sem decomposição, a dessorção dos produtos desoxigenados e oxigenados, em ordem crescente de temperatura. Isso sugere que o AM quando misturado nos catalisadores contendo alumina, gera uma maior quantidade de produtos de craqueamento quando comparado ao catalisador 10% MoO₃/SiO₂ ou um simplesmente térmico.

Dados da literatura reportam que o molibdênio é eficiente na transformação de ácidos graxos e óleos vegetais em várias famílias de produtos leves, dentre as quais, hidrocarbonetos serão sempre majoritários (HOLLAK *et al.*, 2013).

4.2.4 Identificação dos produtos de pirólise do ácido mirístico (AM) adsorvido aos catalisadores

Os pirogramas obtidos após craqueamento do ácido mirístico na ausência (AM puro) e na presença dos catalisadores SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e HZSM-5, utilizando o sistema Py-GC/MS, são apresentados nas Figuras 39,40,41,42 e 43, respectivamente.

Na Figura 39 é referente a degradação do ácido mirístico puro, e a área destacada refere-se ao AM não degradado. Baseado em percentagens de área do pirograma, estima-se que a conversão do ácido mirístico foi de 87%, baseado no percentual total de área. Dentre os picos mais intensos, o grupo prodeminante são os monoinsaturados, vide Tabela 18.

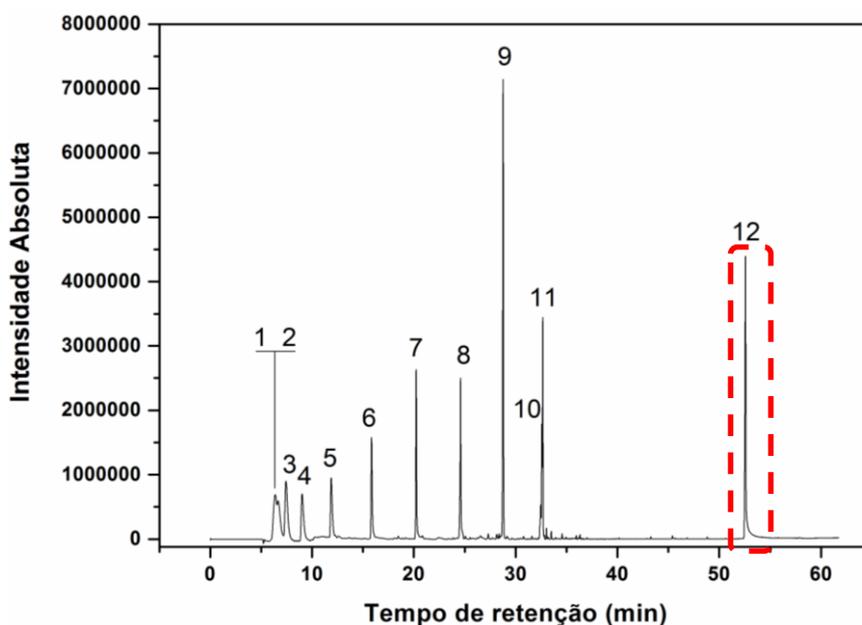


Figura 39: Pirograma dos produtos do craqueamento do ácido mirístico puro a 650°C.

Tabela 18: Compostos identificados dos picos mais intensos do craqueamento do AM.

	t_R (min)	Compostos	Grupos	Fórmula	Área (%)
1	6,366	NI	-----	-----	13,03
2	6,815	1-Penteno	Monoinsaturado	C_5H_{10}	9,47
3	7,551	1-Hexeno	Monoinsaturado	C_6H_{12}	9,86
4	9,124	1-Hepteno	Monoinsaturado	C_7H_{14}	4,97
5	11,973	1-Octeno	Monoinsaturado	C_8H_{16}	4,39
6	15,992	1-Noneno	Monoinsaturado	C_9H_{18}	5,23
7	20,211	1-Deceno	Monoinsaturado	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	6,15
8	24,589	1-Undeceno	Monoinsaturado	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	5,90
9	28,917	1-Dodeceno	Monoinsaturado	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	13,83
10	32,352	6-Trideceno, (E)	Monoinsaturado	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	1,36
11	32,625	1-Trideceno	Monoinsaturado	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	5,09
12	52,579	Ácido tetradecanóico	Ácido carboxílico	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	13,00

A seguir serão apresentados os pirogramas dos catalisadores + AM e as identificações dos picos mais intensos.

Na Figura 40 é apresentada o pirograma do craqueamento do ácido mirístico + SiO₂. E as devidas identificações são expostas na Tabela 19.

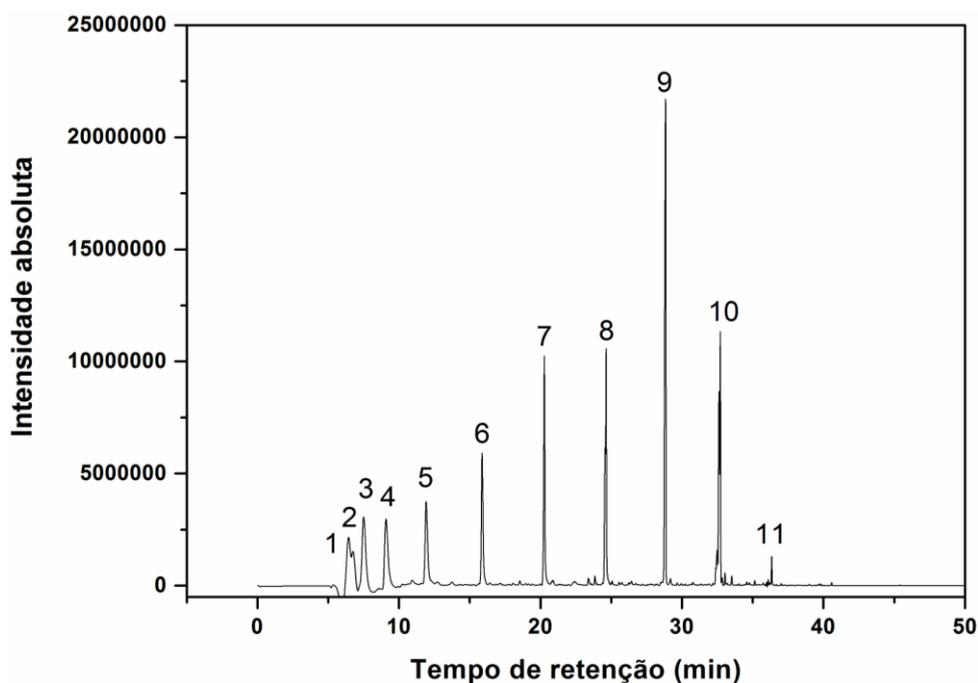


Figura 40: Pirograma dos produtos do pirólise do ácido mirístico + SiO₂.

Tabela 19: Identificação dos produtos de pirólise do AM + SiO₂.

	t_R (min)	Compostos	Grupos	Fórmula	Área (%)
1	6,442	NI*	-----	-----	12,21
2	6,815	1-Penteno	Monoinsaturado	C ₅ H ₁₀	7,78
3	7,551	1-Hexeno	Monoinsaturado	C ₆ H ₁₂	11,45
4	9,124	1-Hepteno	Monoinsaturado	C ₇ H ₁₄	6,89
5	11,973	1-Octeno	Monoinsaturado	C ₈ H ₁₆	5,90
6	15,992	1-Noneno	Monoinsaturado	C ₉ H ₁₈	6,29
7	20,211	1-Deceno	Monoinsaturado	C ₁₀ H ₂₀	7,47
8	24,871	1,2-dietil-benzeno	Aromático	C ₁₀ H ₁₄	8,64
9	28,917	1-Dodeceno	Monoinsaturado	C ₁₂ H ₂₄	16,04
10	32,719	n-Tridecano	Saturado	C ₁₃ H ₂₈	4,79
11	36,234	2-metil-6-etil-decano	Saturado	C ₁₃ H ₂₈	0,05

*Não identificado (NI)

Na Figura 41 é apresentada o pirograma do craqueamento do ácido mirístico + γ -Al₂O₃. E as devidas identificações dos picos são expostas na Tabela 20.

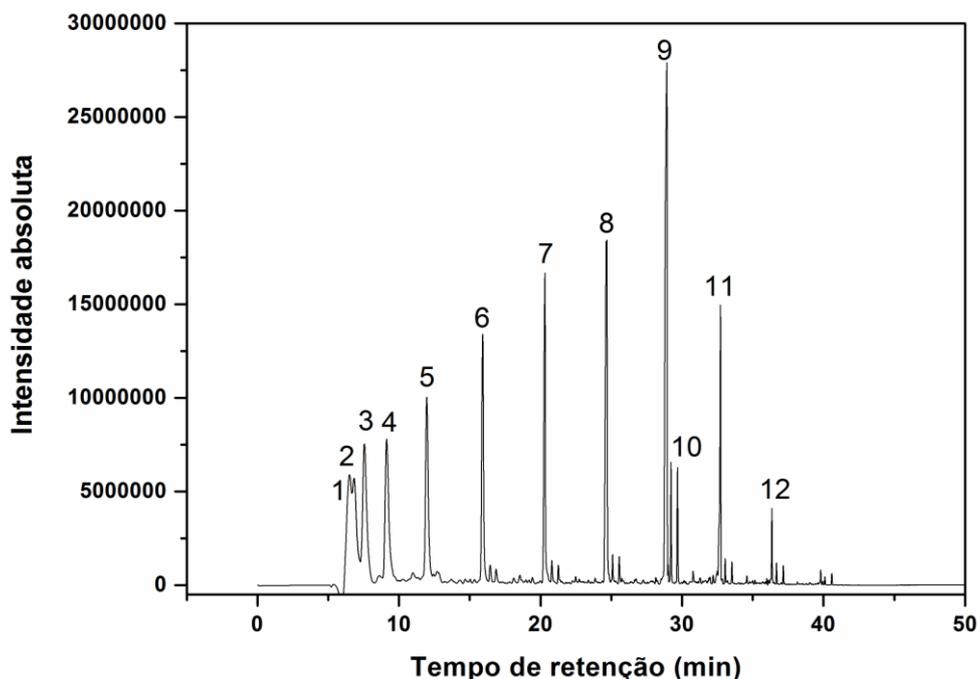


Figura 41: Pirograma dos produtos do pirólise do ácido mirístico + γ -Al₂O₃.

Tabela 20: Identificação dos produtos de pirólise do AM + γ -Al₂O₃.

	t_R (min)	Compostos	Grupos	Fórmula	Área (%)
1	6,504	NI*	-----	-----	11,05
2	6,815	1-Penteno	Monoinsaturado	C ₅ H ₁₀	8,75
3	7,551	1-Hexeno	Monoinsaturado	C ₆ H ₁₂	9,89
4	9,124	1-Hepteno	Monoinsaturado	C ₇ H ₁₄	7,46
5	11,973	1-Octeno	Monoinsaturado	C ₈ H ₁₆	8,05
6	15,992	1-Noneno	Monoinsaturado	C ₉ H ₁₈	6,93
7	20,211	1-Deceno	Monoinsaturado	C ₁₀ H ₂₀	6,5
8	24,871	1,2-dietil-benzeno	Aromático	C ₁₀ H ₁₄	9,41
9	28,935	1H-Indeno, 2,3-dihidro-5-metil	Aromático	C ₁₀ H ₁₂	15,24
10	32,719	2-Dodeceno-(Z)	Monoinsaturado	C ₁₂ H ₂₄	1,34
11	32,789	2-Trideceno-(Z)	Monoinsaturado	C ₁₃ H ₂₆	4,56
12	36,683	5-Tetradeceno-(E)	Monoinsaturado	C ₁₄ H ₂₈	0,96

*Não identificado (NI)

Na Figura 42 é apresentada o pirograma do craqueamento do ácido mirístico + SiO₂-Al₂O₃. E as devidas identificações dos picos são expostas na Tabela 21.

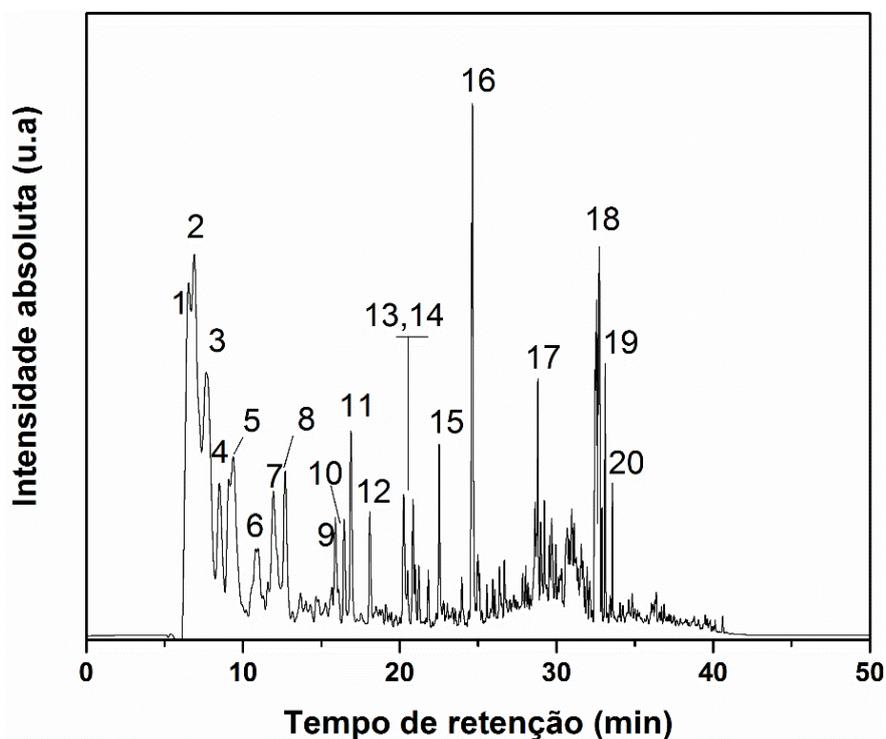


Figura 42: Pirograma dos produtos do pirólise do ácido mirístico + SiO₂-Al₂O₃.

Tabela 21: Identificação dos produtos de pirólise do AM + SiO₂-Al₂O₃.

t_R (min)	Compostos	Grupos	Fórmula	Área (%)
1	1-Buteno	Monoinsaturado	C ₄ H ₈	12,09
2	2-Buteno, 2-metil	Monoinsaturado	C ₅ H ₁₀	15,66
3	3-metileno-Pentano	Monoinsaturado	C ₆ H ₁₂	12,5
4	1,4-Hexadieno	Poliinsaturado	C ₆ H ₁₀	4,07
5	3,5-Dimetilciclopenteno	Monoinsaturado	C ₇ H ₁₂	3,99
6	6-Metil-3-heptino	Poliinsaturado	C ₈ H ₁₄	1,58
7	2,4-dimetil-Hexano	Saturado	C ₈ H ₁₈	2,26
8	Tolueno	Aromático	C ₇ H ₈	2,18
9	1-Noneno	Monoinsaturado	C ₉ H ₁₈	1,13
10	Etilbenzeno	Aromático	C ₈ H ₁₀	1,16
11	p-xileno	Aromático	C ₈ H ₁₀	2,27
12	o-xileno	Aromático	C ₈ H ₁₀	1,06
13	n-Decano	Saturado	C ₁₀ H ₂₀	1,42
14	1-etil-3-metil, Benzeno	Aromático	C ₉ H ₁₂	0,99
15	1-etil-3-metil, Benzeno	Aromático	C ₉ H ₁₂	1,31
16	Undecano	Saturado	C ₁₁ H ₂₄	5,1
17	3-Dodeceno, (E)	Monoinsaturado	C ₁₂ H ₂₄	1,63
18	1-Trideceno	Monoinsaturado	C ₁₃ H ₂₆	3,89
19	2-Trideceno, (E)	Monoinsaturado	C ₁₃ H ₂₆	1,19
20	1-Tridecanol	Oxigenado	C ₁₃ H ₂₈ O	0,6

E por fim, na Figura 43 é apresentada o pirograma do craqueamento do ácido mirístico + HZSM-5. E as devidas identificações dos picos são expostas na Tabela 22.

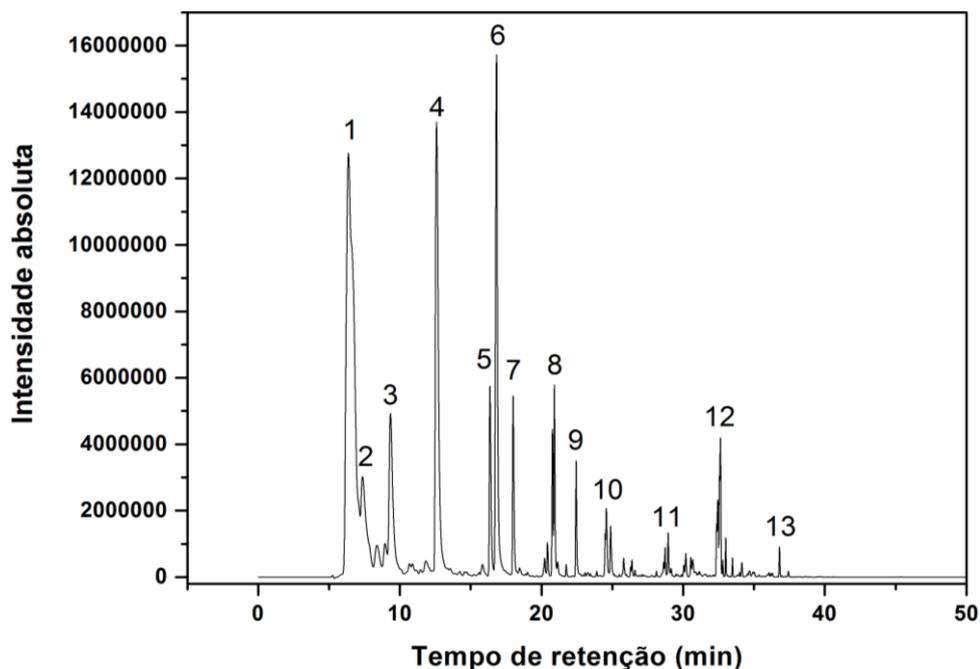


Figura 43: Pirograma dos produtos do pirólise do ácido mirístico + HZSM-5.

Tabela 22: Identificação dos produtos de pirólise do AM + HZSM-5.

	t_R (min)	Compostos	Grupos	Fórmula	Área (%)
1	6,366	2-metil-butano	Monoinsaturado	C_5H_{12}	34,93
2	7,325	Hexano	Saturado	C_6H_{14}	7,56
3	9,339	Benzeno	Aromático	C_6H_6	7,61
4	12,592	Tolueno	Aromático	C_7H_8	13,23
5	16,365	Etilbenzeno	Aromático	C_8H_{10}	3,08
6	16,826	p/m-xileno	Aromático	C_8H_{10}	10,62
7	18,003	o-xileno	Aromático	C_8H_{10}	2,46
8	20,901	1-etil-2-metil-benzeno	Aromático	C_9H_{12}	1,51
9	22,435	1,2,3-trimetil-benzeno	Aromático	C_9H_{12}	0,11
10	24,568	Indano	Aromático	C_9H_{10}	0,36
11	29,146	1-metil-4-(2-metilpropil)-benzeno	Aromático	$C_{11}H_{16}$	0,27
12	32,625	1-Trideceno	Monoinsaturado	$C_{14}H_{28}$	0,83
13	36,800	3-Tetradeceno-(Z)	Monoinsaturado	$C_{14}H_{28}$	0,03

Os produtos do craqueamento do ácido mirístico puro e em presença de catalisadores foram separados em quatro grandes classes: compostos desoxigenados (hidrocarbonetos), compostos oxigenados, compostos não identificados (NI) e reagente não convertido, os valores numéricos são referentes a soma das áreas de todos os compostos de cada classe, conforme Tabela 23. Os resultados mostram que o teor de hidrocarbonetos aumentou de 70,8% para 84,3% na presença de sílica e 85,9% na presença de alumina. Já o craqueamento na presença de sílica-alumina aumentou o teor de hidrocarbonetos para 96,9% e na presença de HSM-5, para 98,4%. Esses resultados sugerem uma correlação da acidez do catalisador com a quantidade de hidrocarbonetos formados.

Tabela 23: Classes de produtos obtidos a partir do craqueamento térmico e termo-catalítico do ácido mirístico.

Classes Químicas	AM puro (% área)	AM/SiO₂ (% área)	AM/Al₂O₃ (% área)	AM/SiO₂-Al₂O₃ (% área)	AM/HZSM-5 (% área)
Hidrocarbonetos	70,85	84,32	85,94	96,9	98,4
Oxigenados	14,10	1,74	1,45	0,6	0,57
Não identificados	15,05	13,92	12,61	2,5	1,03
AM não convertido	13,00	---	---	---	---

A Tabela 24 apresenta uma distribuição semi-quantitativa das famílias de hidrocarbonetos identificados entre compostos saturados, monoinsaturados, poliinsaturados e aromáticos.

Tabela 24: Tipos de hidrocarbonetos identificados no craqueamento térmico e termo-catalítico do ácido mirístico.

Hidrocarbonetos	AM puro (% área)	AM/SiO₂ (% área)	AM/Al₂O₃ (% área)	AM/SiO₂-Al₂O₃ (% área)	AM/HZSM-5 (% área)
Saturados	3,55	5,42	----	13,13	45,33
Monoinsaturados	66,75	69,94	57,15	65,23	5,46
Poliinsaturados	0,19	0,18	0,69	5,65	2,83
Aromáticos	0,36	8,8	28,09	12,89	44,78

Os valores apresentados na Tabela 24 podem ser melhor visualizados na Figura 44.

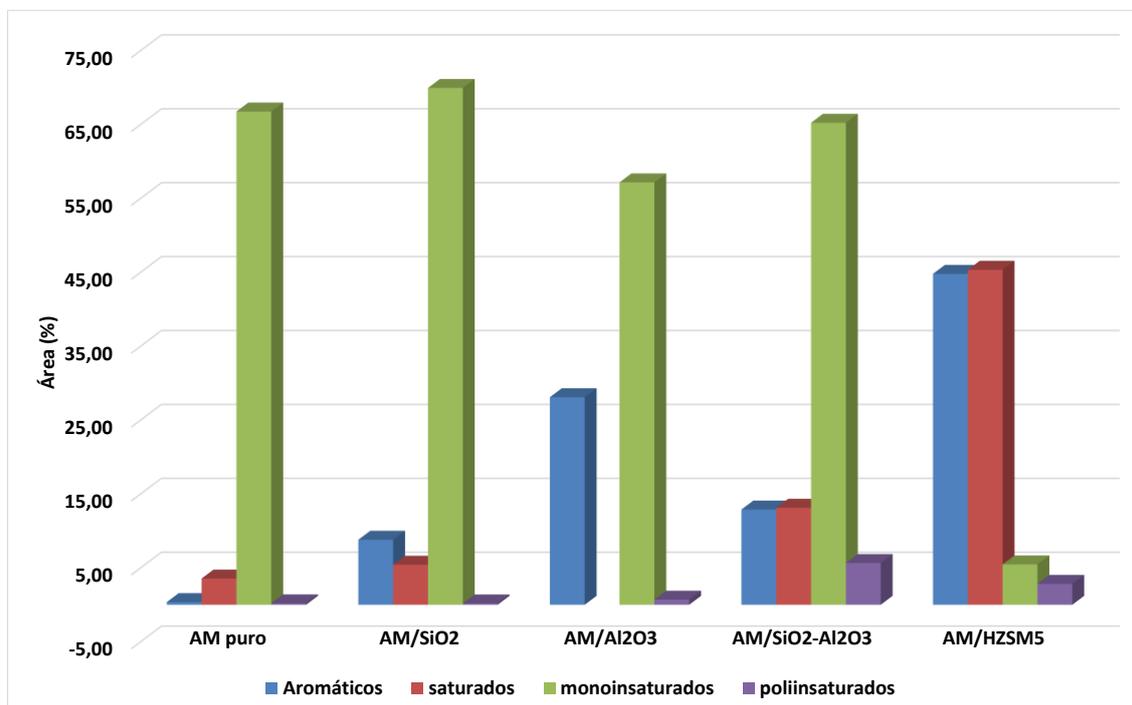


Figura 44: Tipos de hidrocarbonetos obtidos a partir do craqueamento térmico e termo-catalítico do ácido mirístico.

Dentre os hidrocarbonetos de maior área destacam-se os monoinsaturados e os aromáticos. Os produtos monoinsaturados são obtidos principalmente a partir de reações de descarboxilação de ácidos graxos saturados, conforme reportado por Maher e Bressler, (2013).

Os hidrocarbonetos insaturados oriundos do craqueamento térmico do ácido mirístico podem ser utilizados como precursores de biocombustíveis com características comparáveis à gasolina de pirólise de compostos petrolíferos. Vale ressaltar que antes da adição dos hidrocarbonetos decorrentes do processo térmico da gasolina/diesel, faz-se necessário um tratamento prévio (hidrogenação de olefinas visando à obtenção de parafinas) desses produtos, principalmente das olefinas, visando à minimização de gomas na gasolina e a redução do número de cetano no diesel (SADRAMELI, 2016)

O craqueamento do AM na presença de alumina e de sílica-alumina reduziu o teor de insaturados e aumentou o teor de compostos aromáticos. Na zeólita HZSM-5, o teor de insaturados diminuiu para 5,5% e o teor de aromáticos aumentou significativamente para 44,8%, sendo esse o maior valor. Esse aumento dos compostos aromáticos podem ser relacionado com o nível de acidez do catalisador que favorece as reações de transferência de hidrogênio (FRÉTY *et al.*, 2014a; EMORI *et al.*, 2017).

Durante o craqueamento de oleaginosas, os produtos desoxigenados podem ser obtidos como alcanos, monoolefinas, diolefinas e aromáticos, junto com compostos oxigenados tais como: cetonas, aldeído, ácidos carboxílicos e álcool (BISWAS e SHARMA, 2013).

Os compostos oxigenados identificados após o craqueamento do AM puro e termo-catalítico foram semi-quantificados e divididos nos seguintes grupos orgânicos: ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, alcoóis, éteres e ésteres, conforme Tabela 25.

Tabela 25: Grupos orgânicos identificados nos craqueamentos térmico e termo-catalítico do ácido mirístico.

Grupos orgânicos	AM puro (% área)	AM/SiO ₂ (% área)	AM/Al ₂ O ₃ (% área)	AM/SiO ₂ - Al ₂ O ₃ (% área)	AM/HZSM-5 (% área)
Ácidos carboxílicos	13,25	0,78	---	---	---
Cetonas	0,58	0,10	0,33	---	0,05
Aldeídos	0,10	---	---	---	---
Álcoois	0,10	0,93	1,11	0,60	0,52
Éteres	---	---	---	---	---
Ésteres	0,07	---	0,11	---	---

A respeito dos catalisadores que apresentam sítios ácidos forte, há uma tendência na diminuição dos teores de cetonas e alcoóis. Esse fato pode ser observado para os catalisadores de alumina, sílica-alumina e HZSM-5 (FRÉTY *et al.*, 2014b).

Observa-se que na presença da zeólita HZSM-5 há uma contribuição significativa para a eliminação/diminuição de oxigenados, tais como cetonas e ácidos carboxílicos. Outra informação extraída da Tabela 25, é que os alcoóis estão presentes em todos os catalisadores. Porém, para a HZSM-5 apresenta menor teor quando comparado aos demais catalisadores, no qual esse comportamento pode estar associado a acidez do material (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

Na Figura 45 são apresentados os grupos químicos referentes aos produtos de pirólise do AM impregnado aos catalisadores.

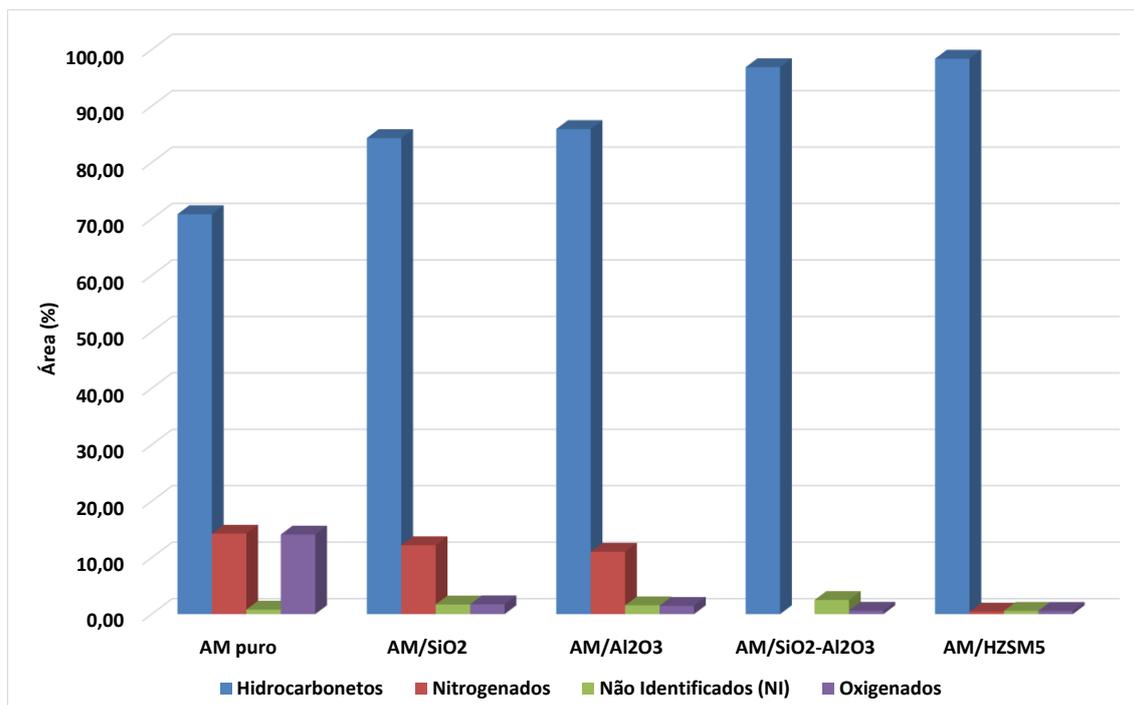


Figura 45: Grupos químicos associados aos produtos de pirólise térmica e termo-catalítica do AM.

Observamos que dentre os compostos químicos presentes nos craqueamentos térmico e termo-catalítico, os hidrocarbonetos apresentam uma quantidade majoritária perante os demais grupos.

Corroborando com o que foi já citado anteriormente, nota-se uma redução dos compostos oxigenados para os catalisadores mais ácidos (alumina, sílica-alumina e HZSM-5).

Além disso, esses catalisadores ácidos proporcionaram um aumento no teor de hidrocarbonetos. Características essas essenciais nos compostos presentes do bio-óleo, visando sua utilização como biocombustível.

Outro resultado importante foi observado nas Tabelas 18 e 19, respectivamente no craqueamento do AM puro e AM/SiO₂, produzindo alfa olefinas C₁₀-C₁₂ (1-Deceno, 1-Undeceno e 1-Dodeceno) na faixa de 23,8 a 25,8 área %. Estas olefinas apresentam um valor de mercado e interesse industrial maior do que o valor como combustível, porque pode ser usada na fabricação de tensoativos biodegradáveis (PENTEADO *et al.*, 2006).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Na preparação dos catalisadores de molibdênio suportados, os resultados de TG/DTG mostram que os catalisadores γ -Al₂O₃ e SiO₂-Al₂O₃, e HZSM-5 modificam fortemente a cinética de decomposição do sal precursor heptamolibdato de amônio, o que sugere uma interação forte entre o molibdênio e o suporte contendo alumina.

As perdas de massa do AM puro ou misturado com 10% MoO₃/SiO₂ foram similares, provavelmente devido à fraca interação entre o AM e o catalisador. Houve uma forte interação entre o AM e os catalisadores contendo alumina, evidenciado pela similaridade dos eventos contidos nas curvas TG/DTG obtidas, acarretando uma maior quantidade de produtos formados no craqueamento, quando comparado ao catalisador 10% MoO₃/SiO₂.

A degradação do AM mostrou-se mais eficiente na presença dos catalisadores contendo molibdênio, em especial 10% MoO₃/Al₂O₃ que apresentou menor valor para energia de ativação.

Os processos catalíticos em uma faixa de temperatura alta e com alta energia de ativação aparente, foi associada a um craqueamento completo do AM que está fortemente adsorvido a superfície dos catalisadores com ruptura de ligações C-C e C-H. A HZSM-5 que continha o maior nível de acidez, craqueou o ácido mirístico a temperaturas mais baixas produzindo alto teor de hidrocarbonetos, comparado aos demais catalisadores. Salientando que, o craqueamento do composto modelo foi praticamente completo também na presença de alumina e sílica-alumina.

Os resultados de craqueamento do ácido mirístico mostram que o teor de hidrocarbonetos (HC) aumentou de 70,8% para 84,3%, 85,9%, 96,9% e 98,4%, na presença de SiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ e HZSM-5, respectivamente, sugerindo uma correlação da acidez do catalisador com a quantidade de HC formados. Com relação à formação de compostos oxigenados, a HZSM-5 e sílica-alumina se destacaram por apresentar menor teor destes compostos nos produtos de craqueamento do AM. Características essas imprescindíveis nos compostos do bio-óleo para que seja viável sua utilização como biocombustível.

O craqueamento do AM puro e em presença de SiO₂, produziu grande quantidade de alfa olefinas C₁₀-C₁₂ (1-Deceno, 1-Undeceno e 1-Dodeceno) que apresentam um interesse industrial maior do que seu valor como combustível para uso na fabricação de tensoativos biodegradáveis.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Utilizar catalisadores de molibdênio variando o teor de metal;
- ✓ Realizar a pirólise em condições intermediárias entre micropirólise e escala piloto;
- ✓ Otimizar as condições de reação variando-se a temperatura e tempo de reação, visando obter um bio-óleo com mínimo teor de compostos oxigenados.
- ✓ Analisar os produtos de pirólise de óleos vegetais com os catalisadores na presença de molibdênio.

REFERÊNCIAS

ABDEL-REHIM, M. A.; DOS SANTOS, A. C. B.; CAMORIM, V. L. L.; FARO JR., A. C. Acid–base reactions on alumina-supported niobia. **Applied Catalysis A**. v. 305, p. 211-218, 2016.

ABNISA, F.; ASHRI, W. M.; DAUD, W. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. **Energy Conversion and Management**. v. 87, p. 71–85, 2014.

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 33, p. 233, 2006.

AHO, A.; KUMAR, N.; ERANEN, K.; SALMI, T.; HUPA, M.; MURZIN, D. Y. U. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. **Fuel**. v. 87, p. 2493–2501, 2016.

AKBARI A., OMIDKHAH M., DARIAN, J. T. Preparation and Characterization of MoO₃/Al₂O₃ Catalyst for Oxidative Desulfurization of Diesel using H₂O₂: Effect of Drying Method and Mo Loading. World Academy of Science. **Engineering and Technology**. v. 6, n. 7, p. 567-570, 2012.

ALAGU, R. M.; SUNDARAM, E. G.; NATARAJAN, E. Thermal and catalytic slow pyrolysis of Calophyllum inophyllumfruit shell. **Bioresource Technology**. v. 193, p. 463–468, 2015.

ALI, I. O.; EL-MOLLA, S. A.; IBRAHEEM, I. A.; SALAMA, T. M. Synthesis and characterization of metal oxides loaded-HZSM-5 and their implication for selective conversion of isopropanol. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 197, p. 48-57, 2014.

ALI, N.; SALEEM, M.; SHAHZAD, K.; CHUGHTAI, A. Bio-Oil Production from Fast Pyrolysis of Cotton Stalk in Fluidized Bed Reactor. **Arabian Journal for Science and Engineering**. v. 40, p. 3019–3027, 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, 2016.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M.; OZSEZEN, A. N.; TURKCAN, A.; SANLI, H. Using waste animal fat based biodiesels-bioethanol-diesel fuel blends in a DI diesel engine. **Fuel**. v. 157, p. 245-254, 2015.

AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; ELORDI, G.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 59, p. 23-31, 2012.

ANCA-COUCÉ, A.; BERGER, A.; ZOBEL, N. How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. **Fuel**. v. 123, p. 230-240, 2014.

ANDERSSON A.; HANSEN S. Catalytic anisotropy of MoO₃ in the oxidative ammonolysis of toluene. **Journal of Catalysis**. v. 114, p. 332-346, 1988.

ANP – agência nacional do petróleo, 2015. **Biocombustível no Brasil**. Disponível em: < www.anp.gov.br/?dw=38107 >. Acesso em: 11 dez. 2015.

ARAÚJO, A. S.; FERNANDES JR., V. J.; GIOLITO, I.; ZINNER, L. B. Evaluation of the relative acid strength of cerium and calcium exchanged Y zeolite by TG and DSC. **Thermochimica Acta**. v. 223, p. 129-134, 1993.

ARASUNA, A.; OKUNO, M.; MIZUKAMI, T.; AKAOGI, M.; YOKOYAMA, T.; OKUDERA, H.; ARAI, S. The role of water in coesite crystallization from silica gel. **European Journal of Mineralogy**. v. 25, p. 791-796, 2013.

ARAÚJO, F. D. da S.; ARAÚJO, I. C.; COSTA, I. C. G.; DE MOURA, C. V. R.; CHAVES, M. H.; ARAÚJO, E. C. E. Study of degumming process and evaluation of oxidative stability of methyl and ethyl biodiesel of *Jatropha curcas* L. oil from three different Brazilian states. **Renewable Energy**, v. 71, p. 495-501, 2014.

ASADULLAH, M; RAHMAN, M. A.; ALI, M.M.; RAHMAN, M. S.; MOTIM, M. A.; SULTAN, M. B. ALAM, M. R. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**. v. 86, p. 2514–2520, 2017.

ATINKS, P.; **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**; Porto Alegre: Bookman, p. 336, 2012.

BAIL, A. **Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais**, Tese de doutorado, Universidade do Paraná, 2012.

BAKAR, M. S. A. TITILLOYE, J. O. Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 103, p. 362-368, 2012.

BALADINCZ, P.; HANCSÓK, J. Fuel from waste animal fats. **Chemical Engineering Journal**. v. 282, p. 152-160, 2015.

BARONI, E. G., TANNOUS, K., RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J., TINOCO-NAVARRO, L. K. The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 123, n. 2, p. 909-917, 2016.

BAROT, S.; BANDYOPADHYAY, R.; JOSHI, S. S. Catalytic Conversion of Jatropha Oil to Biofuel Over Titania, Zirconia, and Ceria Loaded Amorphous Alumino-Silicate Catalysts. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. v. 0, n. 0, p.1-9, 2017.

BARTH, T.; KLEINERT, M. Motor fuels from biomass pyrolysis. **Chemical Engineering Technology**. v. 31, n. 5, p. 773-781, 2008.

BASTONA, E. P.; FRANÇA, A. B.; NETO, A. V. S.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Incorporation of the precursors of Mo and Ni oxides directly into the reaction mixture of sol-gel prepared γ -Al₂O₃-ZrO₂ supports – Evaluation of the sulfided catalysts in the thiophene hydrodesulfurization. **Catalysis Today**. v. 246, p. 184–190, 2015.

BEN 2016, **Balanco Energético Nacional 2016: Ano base 2015**: Resultados Preliminares / Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2016.

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

BISWAS, S.; SHARMA, D. Studies on cracking of *Jatropha* oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 99, p. 122-129, 2013.

BISWAS, S.; SHARMA, D. K. Effect of Different Catalysts on the Cracking of *Jatropha* Oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 346-352, 2014.

BISWAS, B.; SINGH, R.; KRISHNA, B. B.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Pyrolysis of azolla, *sargassum tenerrimum* and water hyacinth for production of bio-oil. **Bioresource Technology**, 2017.

BOATENG, A. A.; MULLEN, C. A.; MCMAHAN, C. M.; WHALEN, M. C.; CORNISH, K. Guayule (*Parthenium argentatum*) pyrolysis and analysis by PY-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 87, p. 14-23, 2012.

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.

BOUFADENA, N.; AKKARI, R.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G.; ZINA, M. S.; GHORBEL, A. Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene over partially reduced Mo-SiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 502, p. 329-339, 2015.

BRIDGWATER, A. V. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. **Biomass and Bioenergy**. v. 38, p. 68-94, 2012.

BRIDGWATER, A. V. Upgrading Biomass Fast Pyrolysis Liquids. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. v. 31, n. 2, 2012.

BUDHI, S.; MUKARAKATE, C.; IISA, K.; PYLYPENKO, S.; CIESIELSKI, P. N.; YUNG, M. M.; DONOHOE, B. S.; KATAHIRA, R.; NIMLOSA, M. R.; TREWYN, B. G. Molybdenum incorporated mesoporous silica catalyst for production of biofuels and value-added chemicals via catalytic fast pyrolysis. **Green Chemistry**. v. 17, p. 3035-3046, 2015.

CAMPANELLA, A. HAROLD, M. P. Fast pyrolysis of microalgae in a falling solids reactor: Effects of process variables and zeolite catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 46 p. 218- 232, 2012.

CARRIER, M.; HUGO, T.; GORGENS, J.; KNOETZE, H. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 90, p. 18-26, 2011.

CEYLAN, S.; TOPÇU, Y. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**. v. 156, p. 182–188, 2014.

CHAIYA, C. “**Production of bio-oil from coffee residue using pyrolysis process.**” Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science Vol II, San Francisco, USA, 2011.

CHIODO, V.; ZAFARANA, G.; MAISANO, S.; FRENI, S.; URBANI, F. Pyrolysis of different biomass: Direct comparison among Posidonia Oceanica, Lacustrine Alga and White-Pine. **Fuel**. v. 164, p. 220–227, 2016.

CHITHAMBARARAJ, A.; MATHI, D. B.; YOGAMALAR, N. R.; BOSE, A. C. Structural evolution and phase transition of $[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to 2D layered MoO_{3-x} . **Materials Research Express**. v. 2, 2015.

CONAB (2015). **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar**. Disponível em: <www.conab.gov.br>. Acesso em: 12 dez. 2014.

CONAB (2016). **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar**. Disponível em: <www.conab.gov.br >. Acesso em: 05 fev. 2016.

COIMBRA, R. N.; PANIAGUA, S.; ESCAPA, C.; CALVO, L. F.; OTERO, M. Thermogravimetric analysis of the co-pyrolysis of a bituminous coal and pulp mill sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 122, p. 1385–1394, 2015.

COZZOLINO, D. Infrared Spectroscopy as a Versatile Analytical Tool for the Quantitative Determination of Antioxidants in Agricultural Products, Foods and Plants. **Antioxidants**. v. 4, p. 482-497, 2015.

DAWES, G. J. S.; SCOTT, E. L.; LE NÔTRE, J.; SANDERS, J. P. M.; BITTER, J. H. Deoxygenation of biobased molecules by decarboxylation and decarbonylation – a review on the role of heterogeneous, homogeneous and bio-catalysis. **Green Chemistry**. v. 17, p. 3231-3250, 2015.

DEBECKER, D. P.; SCHIMMOELLER, B.; STOYANOVA, M.; POLEUNIS, C.; BERTRAND, P.; RODEMERCK, U.; GAIGNEAUX, E. M. Flame-Made MoO₃/SiO₂ – Al₂O₃ Metathesis Catalysts with highly Dispersed and Highly Active Molybdate Species. **Journal of Catalysis**. v. 277, n. 2, p. 154-163, 2016.

DESIKAN, A. N.; HUANG, L.; OYAMA, S. T. Structure and Dispersion of Molybdenum Oxide Supported on Alumina and Titania. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, n. 22, p. 3357-3365, 1992.

DEWANTO, M. A. R.; JANUARTRIKA, A. A.; DEWAJANI, H.; BUDIMAN, A. Catalytic and thermal cracking processes of waste cooking oil for bio-gasoline synthesis. **International Conference on Chemistry, Chemical Process and Engineering (IC3PE) 2017**.

DIEBOLD, P. E. Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-oils. In: **Fast Pyrolysis of Biomass: a handbook**. [S. I.:] CPL Press, v. 2, p. 243-292, 2010.

DJINOVIC, P.; TOMSE, T.; GRDADOLNIK, J.; BOZI, 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. 648–659, 2015.

DONG, W., MANSOUR, A. N., DUNN, B. Structural and electrochemical properties of amorphous and crystalline molybdenum oxide aerogels. **Solid State Ionics** v. 144, p. 31-40, 2001.

DORADO, C.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. H-ZSM5 Catalyzed Co-Pyrolysis of Biomass and Plastics. **Sustainable Chemistry and Engineering** v. 2, p. 301-311, 2014.

DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of applied polymer science**. v. 6, p. 639-642, 1962.

DUTTA, A.; SAHIR, A.; TAN, E.; HUMBIRD, D. Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels. National Renewable Energy Laboratory, **Technical Report**, 2015.

DUTTA S, BOSE S, GHOSH CK, DAS GC. Low temperature synthesis of nickel silica nanocomposites through sol–gel route. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**. v. 4, p. 50–57, 2013.

ECHEANDIA S.; B. PAWELEC, V. L.; BARRIO, P. L.; ARIAS, J. F.; CAMBRA, C. V.; LORICERA, J. L. G.; FIERRO. Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al₂O₃. An approach to O-removal from bio-oils. **Fuel**. v. 117, p. 1061-1073, 2014.

EL-SHAFEI G. M. S.; MOKHTAR M. Interaction between molybdena and silica: FTIR/PA studies of surface hydroxyl groups and pore structure. **Colloids and Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 94, p. 267–277, 1995.

EMORI, E. Y.; HIRASHIMA, F. H.; ZANDONAI, C. H.; ORTIZ-BRAVO, C. A.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; OLSEN-SCALIANTE, M. H. N. Catalytic cracking of soybean oil using ZSM5 zeolite. **Catalysis Today**. v. 279, p. 168–176, 2017.

FALEIRO, F.G.; FARIAS NETO, A. L. **Savanas: Desafios e estratégias para o equilíbrio entre sociedade, agronegócio e recursos naturais**. p. 1198, 2008.

FANCHIANG, W.; LIN, Y. Catalytic fast pyrolysis of furfural over H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 419–420, p. 102–110, 2012.

FARID, A. Synthesis and Characterization of Catalysts Containing Molybdenum and Tungsten and their Application in Paraffin Isomerization. **International Journal of Advances in Engineering & Technology**. v. 2, n. 1, p. 668-676, 2012.

FENG, H.; LI, C.; SHAN, H. In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 439-445, 2015.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 1989.

FLYNN J. H, WALL L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 4, p. 323–328, 1966.

FREITAS, C. M. A. S.; SOARES, O. S. G. P.; ÓRFÃO, J. J. M.; FONSECA, A. M.; PEREIRA, M. F. R.; NEVES, I. C. Highly efficient reduction of bromate to bromide over mono and bimetallic ZSM5 catalysts. **Green Chemistry**. v. 17, p. 4247–4254, 2015.

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, 2014a.

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. 25, p. 2433-2443, 2014b.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry: Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters**. v. 6, p. 183–195, 1964.

FROURI, F.; CÉLÉRIER, S.; AYRAULT, P.; RICHARD, F. Inorganic hydroxide fluorides as solid catalysts for acylation of 2-methylfuran by acetic anhydride. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 168-169, p. 515–523, 2015.

GARCÍA-GARCÍA, I.; ACHA, E.; BIZKARRA, K.; ILARDUYA, J. M.; REQUIES, J.; CAMBRA, J. F. Hydrogen production by steam reforming of m-cresol, a bio-oil model compound, using catalysts supported on conventional and unconventional supports. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 14445-14455, 2015.

GARCIA-MARAVER, A.; PEREZ-JIMENEZ, J.A.; SERRANO-BERNARDO, F.; ZAMORANO, M. Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees. **Renewable Energy**. v. 83, p. 897-904, 2015.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A.G.; BUENO, J. L. Biomass sources for thermal conversion. Techno-economical overview. **Fuel**, v. 195, p. 182–189, 2017.

GHARIBI, KHARAJI A.; SHARIATI A. Performance of Co-Mo/Al₂O₃ Nano Catalyst for CAMERE Process in a Batch Reactor. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**. v. 27, n. 3, p. 275–278, 2013.

GOERING C. E.; SCHWAB, A.W.; DAUGHERTY, M. J. Rheological properties of peanut oil-diesel fuel blends. **Transactions of the ASAE**, v. 25, p. 1472, 1982.

GÓMEZ, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. 2012. 369 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

GONZALEZ, H.; LARA, J.; RICO, J. L.; RAMIREZ, J.; GUTIERREZ, A. Influence of the zeolite structure, in Mo/alumina-zeolite catalysts, on the hydroconversion of a model mixture

of n-heptane-methylcyclohexane-toluene. **American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting and Fall Showcase**, 2005.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; DI MAURO, E.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2015.

GUPTA, R. B. DEMIRBAS, A. **Gasoline, Diesel and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants**. Cambridge University Press: New York, USA. p. 140 – 157, 2015.

HAIGHA, K. F.; VLADISAVLJEVIC, G. T.; REYNOLDS, J. C.; NAGY, Z.; SAHA, B. Kinetics of the pre-treatment of used cooking oil using Novozyme 435 for biodiesel production. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 92, p. 713–719, 2014.

HE, Z.; WANG, X. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. **Catalysis for Sustainable Energy**. v. 1, p. 28-52, 2013.

HENKER, M.; WENDLANDT, K. Structure of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ catalysts. **Applied Catalysis**. v. 69, p. 205-220, 1991.

HERACLEOUS, E. Mechanistic features of the ethane oxidative dehydrogenation by in situ FTIR spectroscopy over a $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 264, p. 73–80, 2004.

HOLLAK, S. A. W.; GOSSELINK, R. W.; VAN, E. S, D. S.; BITTER, J. H. Comparison of Tungsten and Molybdenum Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Oleic Acid. **ACS Catalysis**. v. 3, p. 2837–2844, 2013.

HUIRACHE-ACUÑA, R., RIVERA-MUÑOZ, E. M.; PAWELECC, B.; M. OSTROUMOV, R.; MAYA-YESCAS, J. L. RICO. The use of a natural Mexican zeolite as support of NiMoW sulphide hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**. v. 220-222, p. 301-309, 2014.

IHA, O. K.; ALVES, F. C. S. C.; SUAREZ, P. A. Z.; DE OLIVEIRA, M. B. F.; MENEGHETTI, S. M. P.; SANTOS, B. P. T.; SOLETTI, J. I. Physicochemical properties of *Syagrus coronata* and *Acrocomia aculeata* oils for biofuel production. **Industrial Crops and Products**. v. 62, p. 318–322, 2014.

INGRAM, L. MOHAN, D. BRICKA, M. STEELE, P. STROBEL, D. CROCKER, D. MITCHELL, B. MOHAMMAD, J. CANTRELL, K. PITTMAN, C. U. Pyrolysis of Wood and Bark in an Auger Reactor: Physical Properties and Chemical Analysis of the Produced Bio-oils. **Energy & Fuels**. v. 22, p. 614–625, 2008.

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

ISLAM, M. D. A.; AUTA, M.; KABIR, G.; HAMEED, B. H. A thermogravimetric analysis of the combustion kinetics of karanja (*Pongamia pinnata*) fruit hulls char. **Bioresource Technology**. v. 200, p. 335–341, 2016.

JAE, J.; COOLMAN, R.; MOUNTZIARIS, T. J.; HUBER, G.W. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a process development unit with continual catalyst addition and removal. **Chemical Engineering Science**. v. 108, p. 33–46, 2014.

JAHIRUL, M. I.; RASUL, M. G.; CHOWDHURY, A. A.; ASHWATH, N. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review. **Energies**. v. 5, p. 4952–5001, 2012.

JIANG, J.; XU, J.; SONG, Z. Review of the direct thermochemical conversion of lignocellulosic biomass for liquid fuels. **Frontiers of Agricultural Science and Engineering**. v. 2, n. 1, p. 13–27, 2015.

JIN, T.; INOUE, S.; MACHIDA, K.; ADACHI, G.; Luminescence properties of lanthanide complexes and their silica-based composites. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 265, p. 234–239, 1998.

JUNG, S.; KANG, B.; KIM, J. Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 82, p. 240–247, 2008.

KAYODE, B.; HART, A. An overview of transesterification methods for producing biodiesel from waste vegetable oils. **Biofuels**. p. 1-19, 2017.

KERANEN, J.; GUIMON, C. A.; AUROUX, A.; IISKOLA, E. I.; NIINISTO, L.; KIATSIROAT, T. CHAIWONG, K. VORAYOS, N. THARARAX, C. Biochar production from freshwater algae by slow pyrolysis. **Maejo International Journal of Science and Technology**. v.6, n.2, p.186-195, 2012.

KLOSIN, J.; FONTAINE, P. P.; FIGUEROA, R. Development of Group IV Molecular Catalysts for High Temperature Ethylene- α -Olefin Copolymerization Reactions. **Accounts of Chemical Research**. v. 48, p. 2004–2016, 2015.

KNOTHE G., KRAHL, J.; GERPEN, J. V. **The Biodiesel Handbook**, AOCS Press, Champaign, IL, 2005.

KOIKE, N.; HOSOKAI, S.; TAKAGAKI, A.; NISHIMURA, S.; KIKUCHI, R.; EBITANI, K.; SUZUKI, Y.; OYAMA, S.T. Upgrading of pyrolysis bio-oil using nickel phosphide catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 333, p. 115–126, 2016.

KUMAR, S.; LANGE, J.; ROSSUM, G.V.; KERSTEN, S. R. A. Liquefaction of Lignocellulose in Fractionated Light Bio-Oil: Proof of Concept and Techno-Economic Assessment. **Sustainable Process Technology**. v. 3, p. 2271–2280, 2015.

LE, A. T; HUY P. T., HUY, T. Q.; CAM, P. D.; KUDRINSKIY, A. A.; OLENIN, A. Y.; LISICHKIN, G. V.; KRUTYAKOV, YU. A. Photochemical Synthesis of Highly Bactericidal Silver Nanoparticles. **Nanotechnologies in Russia**. v. 5, p. 554-563, 2010.

LEHMANN, J.; CZIMCZIK, C.; LAIRD, D.; SOHI, S. **Stability of biochar in soil, in Biochar for Environmental Management**, ed by Lehmann J and Stephen J. Earthscan, London, p. 183–206, 2009.

LEHTO, J.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; KYTÖ, M.; CHIARAMONTI, D. Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils. **VTT Technology**, 2013.

LI, G.; YAN, L.; ZHAO, R.; LI, F. Improving aromatic hydrocarbons yield from coal pyrolysis volatile products over HZSM-5 and Mo-modified HZSM-5. **Fuel**. v. 130, p. 154-159, 2014.

LI, Q.; ZHANG, Y.; HU, G. Techno-economic analysis of advanced biofuel production based on bio-oil gasification. **Bioresource Technology**. v. 191, p. 88-96, 2015.

LIBBRECHT, W.; VANDAELE, K.; DE BUYSSER, K.; VERBERCKMOES, A.; THYBAUT, J.W.; POELMAN, H.; DE CLERCQ, J.; VAN DER VOORT, P. Tuning the Pore Geometry of Ordered Mesoporous Carbons for Enhanced Adsorption of Bisphenol-A. **Materials**. v. 8, p. 1652-1665, 2015.

LING, C. K.; SAN, H. P.; KYIN, E. H.; HUA, L. S.; CHEN, L. W.; YEE, C. Y. Yield and Calorific Value of Bio Oil Pyrolysed from Oil Palm Biomass and its Relation with Solid Residence Time and Process Temperature. **Asian Journal of Scientific Research**. v. 8, n. 3, p. 351-358, 2015.

LU, J.; ROEFFAERS, M. B. J.; BARTHOLOMEEUSEN, E.; SELS, B. F.; SCHRYVERS, D. Intergrowth of Components and Ramps in Coffin-Shaped ZSM-5 Zeolite Crystals Unraveled by Focused Ion Beam-Assisted Transmission Electron Microscopy. **Microscopy and Microanalysis**. v. 20, p. 42-49, 2014.

LU, G.; ZHANG, C.; CHEN, W.; CHEN, L.; ZHOU, Y. Thermal hazards and kinetic analysis of salicyl hydroxamic acid under isothermal and adiabatic conditions. **Thermochimica Acta**. v. 623, p. 43-49, 2016.

LYU, G.; WU, S.; ZHANG, H. Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions. **Frontiers in Energy Research**. v. 3, n. 28, 2015.

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, 2013.

MAIA, A. A. D.; DE MORAIS, L. C. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. **Bioresource Technology**. v. 204, p. 157–163, 2016.

MANTE, O. D. AGBLEVOR, F. A. MCCLUNG, R. A study on catalytic pyrolysis of biomass with Y-zeolite based FCC catalyst using response surface methodology. **Fuel**. v. 108, p. 451-464, 2013.

MANTILLA S. V., MANRIQUE A. M., GAUTHIER-MARADEI P. Methodology for extraction of Phenolic compounds of bio-oil from agricultural biomass wastes. **Waste Biomass Valorization**. v. 6, n. 3, p. 371-383, 2015.

MARCHETTI J. M., MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 11, p. 1300, 2007.

MARDKHE, M. K.; KEYVANLOO, K.; BARTHOLOMEW, C. H.; HECKER, W. C.; ALAM, T. M.; WOODFIELD, B. F. Acid site properties of thermally stable, silica-doped alumina as a function of silica/alumina ratio and calcination temperature. **Applied Catalysis A: General**. v. 482, p. 16–23, 2014.

MARTÍNEZ, G.; SÁNCHEZ, N.; ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F. Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution. **Biomass and Bioenergy**. v. 63, p. 22-32, 2014.

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.

MARTINEZ-GARCIA, A.; THAPA, A. K.; DHARMADASA, R.; NGUYEN, T. Q.; JASINSKI, J.; DRUFFEL, MAHENDRA, T. L.; SUNKARA, K. High rate and durable, binder free anode based on silicon loaded MoO₃ nanoplatelets. **Scientific Reports**. p.1-11, 2015.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise Térmica – Termogravimetria. In: CANEVAROLO JÚNIOR., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 229-261p., 2014.

MESA-PÉREZ, J. M.; ROCHA, J. D.; BARBOSA-CORTEZ, L. A.; PENEDO-MEDINA, M.; LUENGO, C. A.; CASCAROSA, E. Fast oxidative pyrolysis of sugar cane straw in a fluidized bed reactor. **Applied Thermal Engineering**. v .56, p. 167-175, 2016.

MIRANDA, M. I. G.; BICA, C. I. D.; NACHTIGALL, S. M. B.; REHMAN, N.; ROSA, S. M. L. Kinetical thermal degradation study of maize straw and soybean hull celluloses by simultaneous DSC–TGA and MDSC techniques. **Thermochimica Acta**. v. 565, p. 65–71, 2017.

MIRANDA, R. C. SOSA, D. BUSTOS, E. CARRILLO, M. RODRÍGUEZ-CANTÚ (2012). **Characterization of Pyrolysis Products Obtained During the Preparation of Bio-Oil and Activated Carbon, Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment**, Dr. Virginia Hernández Montoya (Ed.). Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/lignocellulosic-precursors-used-in-the-synthesis-of-activated-carboncharacterization-techniques-and-applications-in-the-wastewater-treatment/no-title-specified-4> >. Acesso em: 13 nov. 2012.

MISHRA, G., BHASKAR, T. Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw. **Bioresource Technology**. v. 169, p. 614–621, 2014.

MOHAMMAD, M.; HARI, T. K.; YAAKOB, Z.; SHARMA, Y. C.; SOPIAN, K. Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v. 22, p. 121-132, 2013.

MONTESINOS-CASTELLANOS A.; LIMA, E.; VÁZQUEZ-ZAVALA, A.; DE LOS REYES, J. A.; VERA, M. A. Industrial alumina as a support of mop: catalytic activity in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**. v. 11, n. 1, p. 105-120, 2012.

MORAES, M.; GEORGES, F.; ALMEIDA, S.; DAMASCENO, F.; MACIEL, G.; ZINI, C.; JACQUES, R.; CARAMÃO, E. Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. **Fuel Processing Technology**. v. 1, p. 35–43, 2012.

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.; DE MIRANDA, I. C. Study of kinetic parameters of thermal decomposition of bagasse and sugarcane straw using Friedman and Ozawa–Flynn–Wall isoconversional methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 113, p. 497–505, 2013.

MULLEN, C. A.; BOATENG A. A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. **Fuel Processing Technology**. v. 91, p. 1446–1458, 2012.

MUSIĆ, S.; FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ, N.; SEKOVANIĆ, L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. **Brazilian Society of Chemical Engineering**. v. 28 n. 1, p. 89-94, 2011.

NAYAN, N. K.; KUMAR, S.; SINGH, R. K. Production of the liquid fuel by thermal pyrolysis of neem seed. **Fuel**. v. 103, p. 437–443, 2013.

NANDA S., MOHAMMAD J., REDDY, S. N., KOZINSKI, J. A., DALA, I A. K. Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels. **Biomass Conversion and Biorefinery**. v. 4, p. 157–191, 2015.

NOLTE, M. W.; LIBERATORE, M. W. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy Fuels**. v. 24, n. 12, p. 6601–6608, 2015.

NOOR, N. M. A. SHARIFF; N. ABDULLAH. Slow Pyrolysis of Cassava Wastes for Biochar Production and Characterization. **Iranica Journal of Energy & Environment 3 (Special Issue on Environmental Technology)**. p. 60-65, 2012.

OASMAA, A.; SUNDQVIST, T.; KUOPPALA, E.; GARCIA-PEREZ, M.; SOLANTAUSTA, Y.; LINDFORS, C.; PAASIKALLIO, V. Controlling the Phase Stability of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. **Energy Fuels**. v. 29, p. 4373–4381, 2015.

OASMAA A.; PEACOCKE, C. **Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids**. A guide. Espoo 2010. VTT Publications 731.

OASMAA, A. KUOPPALA, E. Solvent fractionation method with brix for rapid characterization of wood fast pyrolysis liquids, **Energy Fuels** v. 22, p. 4245-4248, 2008.

OUILLY, J. T.; BAZONGO, P.; BOUGMA, A.; KABORÉ, N.; LYKKE, A. M.; OUÉDRAOGO, A.; BASSOLÉ, I. H. N. Chemical Composition, Physicochemical Characteristics, and Nutritional Value of *Lannea kerstingii* Seeds and Seed Oil. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. v. 5, p. 1-6, 2017.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. v. 38, p. 1881–1886, 1965.

OUNAS, A., ABOULKAS, A., EL HARFI, K., BACAOUI, A., YAACOUBI, A. Pyrolysis of olive residue and sugarcane bagasse: non-isothermal thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 11234–11238, 2015.

PANDEY, A.; BHASKAR, T.; STOCKER, M.; SUKUMARAN, R. K. **Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass**. Elsevier, Capítulo 7, 177-211p., 2015.

PARK, J.; LEE, Y.; RYU, C.; PARK, Y. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. **Bioresource Technology**. v. 155, p. 63–70, 2014.

PATTIYA, A.; TITILOYE, J.O.; BRIDGWATER, A. V. Evaluation of catalytic pyrolysis of cassava rhizome by principal component analysis. **Fuel**. v. 89, p. 244-253, 2010.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**, v. 29, n. 5, 2006.

PEREIRA, S. C.; MAEHARA, L.; MACHADO, C. M. M.; FARINAS, C. S. 2G ethanol from the whole sugarcane lignocellulosic biomass. **Biotechnology for Biofuels**. v. 8, p. 44, 2015.

PETROBRÁS, 2016. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>> Acesso em: 12 dez. 2016.

POLETTO, M., DETTENBORN, J., PISTOR, V., ZENI, M., ZATTERA, A.J. Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. **Materials Research**. v. 13, n. 3, p. 375–379, 2010.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; GUIMARÃES JUNIOR, M.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M. Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: characterization and comparison with fossil fuels. **BioResources**. v. 8, n. 1, p. 1166-1185, 2013.

RASUL, A. K. AZAD; S. C. SHARMA. **Clean Energy for sustainable development: Comparisons and contrasts of new approaches**. Elsevier, 2017.

REZAEI, P. S.; SHAFAGHAT H.; DAUD, W. M. A. W. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: a review. **Applied Catalysis A: General**. v. 469, p. 490–511, 2014.

ROMERO, M.; PIZZI, A.; TOSCANO, G.; CASAZZA, A. A.; BUSCA, G.; BOSIO, B.; ARATO, E. Preliminary experimental study on biofuel production by deoxygenation of Jatropha oil. **Fuel Processing Technology**. v. 137, p. 31-37, 2017.

ROY, C.; MORIN, D. In: 4TH INT. **Conference On Greenhouse Gas Cont. Tech.**, Interlaken, Switzerland, Aug. 30-2, 1998.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; BARONI, E. G.; TINOCO-NAVARRO, L. K.; TANNOUS, K. **Modeling the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis**. In: Tannous, K. (Ed.), *Innovative Solutions in Fluid-Particle Systems and Renewable Energy Management*. IGI Global, Hershey, p. 92–130, 2015.

RUTKOWSKI, P. Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K₂CO₃ and ZnCl₂ addition for bio-oil production. **Fuel Processing Technology** v. 92, p. 517–522, 2011.

SADAKA, S.; BOATENG, A. A. Pyrolysis and Bio-oil, University of Arkansas publication, 2009. Disponível em: < http://www.uaex.edu/Other_Areas/publications/PDF/FSA-1052.pdf >. Acesso em: 24 mar. 2012.

SADRAMELI, S. M.; Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review. **Fuel**. v. 173, p. 285–297, 2016.

SAID, A. A.; EL-WAHAB, M. M. M. Surface properties and catalytic behavior of MoO₃/SiO₂ in esterification of acetic acid with ethanol. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**. v. 81, n. 3, p. 329-335, 2006.

SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.; CALDEIRA, V. P. S.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S. **Thermochimica Acta**. v. 592, p. 18-22, 2014.

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.

SAXENA, S. K.; VISWANADHAM, N. Selective production of green gasoline by catalytic conversion of Jatropa oil. **Fuel Processing Technology**. v. 119, p. 158-165, 2014.

SBIRRAZZUOLI, N. Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions $f(\alpha)$ or $g(\alpha)$ that describe the reaction mechanism in a model-free way. **Thermochimica Acta**. v. 564, p. 59–69, 2016.

SEMBIRING, K. C.; RINALDIA, N.; SIMANUNGKALIT, S. P. Bio-oil from Fast Pyrolysis of Empty Fruit Bunch at Various Temperature. **Energy Procedia**. v. 65, p. 162-169, 2015.

SHAIKH, I. R.; SHAIKH, R. A.; SHAIKH, A. A.; WAR, J. A.; HANGIRGEKAR, S. P.; SHAIKH, A. L.; SHAIKH, P. R.; SHAIKH, R. R. H-ZSM-5 Zeolite Synthesis by Sourcing Silica from the Wheat Husk Ash: Characterization and Application as a Versatile Heterogeneous Catalyst in Organic Transformations including Some Multicomponent Reactions. **Journal of Catalysts**. v. 2015, 2015.

SHEN, D.; JIN, W.; HU, J.; XIAO, R.; LUO, K. An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 51, p. 761–774, 2015.

SLOPIECKA, K., BARTOCCI, P., FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**. v. 97, p. 491–497, 2012.

SOUSA, L. A.; ZOTIN, J. L.; TEIXEIRA DA SILVA, V. Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide. **Applied Catalysis A: General**. v. 449, p. 105–111, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 8. ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., RJ, Brasil 2014.

STACK, M. M.; ABDULRAHMAN, G. H. Mapping erosion–corrosion of carbon steel in oil–water solutions: Effects of velocity and applied potential. **Wear**. v. 274-275, p. 401–413, 2012.

STEFANIDIS S. D.; KALOGIANNIS K. G.; ILIOPOULOUA E. F.; MICHAILOF, C. M.; PILAVACHI, P. A.; LAPPAS, A. A.; A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 105, p. 143–150, 2014.

STEPHENSON, R. M.; MALANOWSKI, S., **Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds**, 1987.

SUAREZ, P. A. Z. Crônica de uma morte anunciada: o óleo de mamona como matéria-prima para a produção de biodiesel. **Biodiesel BR**. n. 44, p. 46, 2015.

SUPPINO, R. S.; LANDERS, R.; COBO, A. J. G. Effects of the activation method on the performance of base metal catalysts prepared by wet impregnation for toluene hydrogenation in liquid phase. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**. v. 114, p. 295–309, 2015.

TAHER, H. ; AL-ZUHAIIR, S. *Frontiers in Bioenergy and Biofuels*. Edited by Eduardo Jacob-Lopes and Leila Queiroz Zepka, ISBN 978-953-51-2892-2. Chapter 9 (**Emerging Green Technologies for Biodiesel Production**), 2017.

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.

THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; ADHIKARI, S.; CHATTANATHAN, S. A.; GUPTA, R. B. Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H⁺ZSM-5 catalyst. **Bioresource Technology**. v. 118, p. 150–157, 2012.

THOMAZEAU, C.; MARTIN, V.; AFANASIEV, P. Effect of support on the thermal decomposition of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O in the inert gas atmosphere. **Applied Catalysis A**, v. 199, p. 61–72, 2015.

TORRI, C.; REINIKAINEN, M.; LINDFORS, C.; FABBRI, D.; OASMAA, A.; KUOPPALA, E. Investigation on catalytic pyrolysis of pine sawdust: Catalyst screening by Py-GC-MIP-AED. **Journal of analytical and applied pyrolysis**. v. 88, p. 7–13, 2017.

TUOMI, S.; GUIL-LOPEZ, R.; KALLIO, T. Molybdenum carbide nanoparticles as a catalyst for the hydrogen evolution reaction and the effect of pH. **Journal of Catalysis**. v. 334, p. 102-109, 2016.

USDA. **United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service – Oilseeds: World Market and Trade**, 2014.

UZUN, B. B. SARIOĞLU, N. Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks, **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 705–716, 2009.

VARDON, D. R.; SHARMA, B. K.; BLAZINA, G. V.; RAJAGOPALAN, K.; STRATHMANN, T. J. Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis. **Bioresource Technology**. v. 109, p. 178-187, 2012.

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.

VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**. v. 44, p. 7342-7370, 2015.

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

VYAZOVKIN, S. Isoconversional Kinetics of Polymers: The Decade Past. **Macromolecular Rapid Communications**. v. 38, p. 1-21, 2017.

WANG H., S.; YAN, S. O.; SALLEY, K. Y. S. Support effects on hydrotreating of soybean oil over NiMo carbide catalyst. **Fuel**. v. 111, p. 81–87, 2013.

WANGA B.; YAO, Y.; JIANG, M.; LI, Z.; MA, X.; QIN, S.; SUN, Q. I. Effect of cobalt and its adding sequence on the catalytic performance of MoO₃/Al₂O₃ toward sulfur-resistant methanation. **Journal of Energy Chemistry**. v. 23, n. 1, p. 35–42, 2014.

WU, W.; MEI, Y.; ZHANG, L.; LIU, R.; CAI, J. Effective Activation Energies of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis. **Energy Fuels**. v. 28, p. 3916–3923, 2014.

XIAO, R.; WANG, D.; ZHANG, H.; HE, G. Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA–FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 89, p. 171–177, 2010.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 4406-4414, 2012.

XIUJUAN, G.; SHURONG, W.; QI, W.; ZUOGANG, G.; ZHONGYANG, L. Properties of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Rice Husk. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 19, n. 1, p. 116-121, 2017.

YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, p. 90–98, 2008.

YE, L.; DUAN, X.; LIN, H.; YUAN, Y. Improved performance of magnetically recoverable Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for aqueous-phase hydrogenolysis of sorbitol to glycols. **Catalysis Today**. v. 183, p. 65–71, 2012.

YANG, Z.; KUMAR, A.; HUHNE, R.L. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 50, p. 859–870, 2015.

YILDIZ, G.; RONSSEA, F.; VENDERBOSCH, R.; VAN DUREN, R.; KERSTEND, S. R. A.; PRINS, W. Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 168-169, p. 203–211, 2015.

YORGUN, S.; YILDIZ, D. Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 114, p. 68–78, 2015.

WAZILEWSKI, W. T.; BARICCATTI, R. A.; MARTINS, G. I.; SECCO, D.; DE SOUZA, S. N. M.; ROSA, H. A.; CHAVES L. I. Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica Hochst*) and soybean biodiesel oxidative stability. **Industrial Crops and Products**. v. 43, p. 207-212, 2013.

ZANATTA, E. R.; SCHEUFELLE, F. B.; REINEHR, T. O.; SILVA, E. A.; SANTOS, J. B. O. Estudo cinético de decomposição térmica da celulose. **Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia**. v. 1, n. 5, p. 29-34, 2012.

ZANETTI, F.; MONTI, A.; BERTI, M. T. Challenges and opportunities for new industrial oilseed crops in EU-27: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 580-595, 2013.

ZHANG, H.; XIAO, R.; HE, HUANG, XIAO, G. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 1428–1434, 2015.

ZHANG, H.; ZHENG, J.; XIAO, R.; SHEN, D.; JIN, B.; XIAO, G.; CHEN, R. Co-catalytic pyrolysis of biomass and waste triglyceride seed oil in a novel fluidized bed reactor to produce olefins and aromatics integrated with self-heating and catalyst regeneration processes. **RSC Advances**. v. 3, p. 5769–5774, 2013.

ZHANG, J.; TANG, J. J.; ZHANG, J. X. Polyols Prepared from Ring-Opening Epoxidized Soybean Oil by a Castor Oil-Based Fatty Diol. **International Journal of Polymer Science**. v. 2015, 2015.

ZHANG, J.; CHOI, Y. S.; YOO, C. G.; KIM, T. H.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H. Cellulose-Hemicellulose and Cellulose-Lignin Interactions during Fast Pyrolysis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 3, n. 2, p. 293-301, 2015.

ZHAO, X.; WEI, L.; CHENG, S.; JULSON, J. Review of Heterogeneous Catalysts for Catalytically Upgrading Vegetable Oils into Hydrocarbon Biofuels. **Catalysts**. v. 7, n. 83, 2017

ZAIMES, G. G.; SORATANA, K.; HARDEN, C. L.; LANDIS, A. E.; KHANNA, V. Biofuels via Fast Pyrolysis of Perennial Grasses: A Life Cycle Evaluation of Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions. **Environmental Science & Technology**. v. 49, p. 10007–10018, 2015.