



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECOLOGIA E GEOCIÊNCIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANA CLÁUDIA RODRIGUES DE BARROS

**PIRÓLISE CATALÍTICA DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COM
CATALISADORES DE ALUMINA E METAIS DE TRANSIÇÃO**

Recife

2020

ANA CLÁUDIA RODRIGUES DE BARROS

**PIRÓLISE CATALÍTICA DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COM
CATALISADORES DE ALUMINA E METAIS DE TRANSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre 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 Bezerra de Menezes Barbosa.

Recife
2020

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

- B277p Barros, Ana Cláudia Rodrigues de.
 Pirólise catalítica de resíduos agroindustriais com catalisadores de alumina e metais de transição / Ana Cláudia Rodrigues de Barros – Recife, 2020.
 94 f.: figs., tabs., abrev. e siglas.
- Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.
 Coorientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.
 Inclui referências e apêndices.
1. Engenharia Química. 2. Pirólise. 3. Biomassa. 4. Bio-óleo. 5. Catalisadores. 6. MoNiAl. 7. MoCoAl. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade (Orientador). II. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2020-215

ANA CLÁUDIA RODRIGUES DE BARROS

**PIRÓLISE CATALÍTICA DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COM
CATALISADORES DE ALUMINA E METAIS DE TRANSIÇÃO**

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

Aprovada em: 19 / 02 / 2020.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Co-orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Luciano Costa Almeida (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva (Examinador Interno)
Universidade Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes (Examinador Externo)
Universidade Federal da Bahia

Dedico este trabalho aos meus pais, Manoel e Socorro, por sempre acreditarem e incentivarem minha trajetória, e me apoiarem em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pela vida e pela sabedoria e capacidade que me fizeram chegar até aqui.

Aos meus pais, Manoel e Socorro, que são os principais incentivadores e apoiadores de vida e sempre estiveram inteiramente ao meu lado, acreditando no meu potencial e me dando forças para alcançar meus objetivos e realizações.

Aos meus orientadores, Celmy Barbosa e José Geraldo, por todos os ensinamentos, incentivos e amizade.

Às minhas irmãs, Carol e Manu, e minhas primas Joyce, Camila e Bruna, que sempre estiveram presentes nas minhas lutas diárias, mesmo que a distância.

Às minhas avós, Margarida e Nair, por todo amor e carinho.

Aos meus amigos que sempre estiveram presentes: Séfora, Lanne, Thaisa, Kamila, Marcos Moraes, Renata, Marcus, Gabi Lacourt, Bia Pizzo, Regina, Thiago, João, Jefferson, Gustavo, Felipe, Jéssica, Angeolino, Lívia, Sandrielly, Bia, Italo, Leticia, Juliane, Ana Elizabeth, Evelle, Andrezza, Lívia Lopes, Laís, Walesca, Ana dal Piva, Vitória, Mateus e demais amigos.

Aos amigos de laboratório: Juliane Nascimento, Ana Elizabeth, Alan, Juan, Santiago, Thianny, Ana Paula, Jhon, Camila e demais amigos, por compartilhar experiências, ensinamentos e aperreios.

À Niagro Nicherei Ltda., pelo fornecimento da matéria-prima para a realização da pesquisa.

Ao Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG), pela disponibilidade de recursos e espaço para a realização da pesquisa, realizada no laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LabRefino-LaTecLim).

Aos laboratórios que disponibilizaram espaço e equipamentos para a caracterização dos materiais: Laboratório de Petroquímica (LPQ) – LITPEG, Laboratório de Combustíveis (LAC) – LITPEG e Laboratório de Tecnologia dos Aglomerados (LabTag) – UFPE.

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

À CAPES, pelo bolsa concedida para a realização da pesquisa.

RESUMO

O alto consumo de combustíveis de origem fóssil contribui de forma significativa para emissão de gases do efeito estufa e consequentemente influencia no aumento da temperatura do planeta, causando mudanças climáticas extremas. Uma alternativa para reduzir este impacto ambiental negativo é o uso de biomassa lignocelulósica de resíduos agroindustriais para a produção de biocombustíveis e produtos de alto valor agregado, sem competir com a produção de alimentos. A conversão de biomassa pode ocorrer via pirólise rápida, que utiliza altas temperaturas e curtos tempos de reação, obtendo-se alto rendimento em bio-óleo que apresenta uma mistura complexa de compostos oxigenados com alta viscosidade e corrosividade e baixa estabilidade e poder calorífico. A pirólise catalítica com diversos catalisadores, tais como os ácidos e/ou metálicos leva a uma produção bio-óleo com menor teor de oxigenados. O objetivo deste trabalho foi avaliar os produtos da pirólise rápida de biomassa residual de caroço de acerola em presença de catalisadores de óxidos mistos de MoNiAl e MoCoAl obtidos de precursores de hidróxidos duplos lamelares (HDL). Os HDL e os óxidos foram caracterizados quanto às características texturais, estruturais e químicas. Os catalisadores foram avaliados para pirólises caroço de acerola em um micropirolizador acoplado a um cromatógrafo GC/MS, a 650°C, 0,2mg de biomassa e razão mássica catalisador:biomassa igual a 5:1. Os resultados de difração de raios-X confirmaram a formação de estruturas do tipo HDL. Os catalisadores calcinados NiAl e CoAl apresentaram mistura de fases dos óxidos e aluminatos de Ni e Co, e áreas superficiais de 104 e da 166 m²·g⁻¹, respectivamente. A adição do metal Mo aos catalisadores NiAl e CoAl causou redução das áreas superficiais. A pirólise térmica do caroço de acerola resultou em alta formação de oxigenados (51,5%). A pirólise sobre o catalisador NiAl apresentou maior formação de oxigenados do que a pirólise não catalítica (58,5 %), contudo favoreceu a produção de aromáticos. O catalisador MoNiAl apresentou efeito contrário, reduzindo a seletividade aos compostos aromáticos com maior formação de hidrocarbonetos alifáticos. O melhor catalisador foi o óxido de CoAl que reduziu os compostos oxigenados para 34,7 % e formou 25,1 % de hidrocarbonetos, em especial, 13% de aromáticos.

Palavras-chave: Pirólise. Biomassa. Bio-óleo. Catalisadores. MoNiAl. MoCoAl.

ABSTRACT

The high consumption of fossil fuels contributes significantly to the emission of greenhouse gases and consequently influences the increase in the temperature of the planet, causing extreme climatic changes. An alternative to reduce this negative environmental impact is to use lignocellulosic biomass from agro-industrial waste to produce biofuels and products with high added value, without competing with food production. Biomass conversion can occur via fast pyrolysis, which uses high temperatures and short reaction times, obtaining high yield in bio-oil that presents a complex mixture of oxygenated compounds with high viscosity and corrosivity and low stability and heating value. Catalytic pyrolysis with a number of catalysts, such as acidic and/or metallic, leads to a bio-oil production with less oxygen content. The objective of this work was to evaluate the products of the fast pyrolysis of residual biomass from acerola seed in the presence of MoNiAl and MoCoAl mixed oxides catalysts obtained from layered double hydroxide precursors (HDL). HDL and oxides were characterized by textural, structural and chemical techniques. The catalysts were evaluated for acerola seed pyrolysis in a micropyrolyzer coupled to a GC/MS chromatograph at 650 °C, 0.2 mg of biomass and catalyst:biomass mass ratio equal to 5:1. Results of X-ray diffraction confirmed the formation of HDL-type structures. The calcined catalysts NiAl and CoAl presented a mixture of Ni and Co oxide and aluminate phases, with specific surface areas from 104 and 166 m²·g⁻¹, respectively. The addition of Mo to NiAl and CoAl reduced the surface areas. The thermal pyrolysis of the acerola seed resulted in a high formation of oxygenates (51.5%). Pyrolysis on the NiAl catalyst showed a higher formation of oxygenates than in the non-catalytic pyrolysis (58.5%), however it favored the production of aromatics. The MoNiAl catalyst had the opposite effect, reducing the selectivity to aromatic compounds with greater formation of aliphatic hydrocarbons. The best catalyst was CoAl oxide, which reduced oxygenated compounds to 34.7% and formed 25.1% hydrocarbons, especially 13% of aromatics.

Keywords: Pyrolysis. Biomass. Bio-oil. Catalysts. MoNiAl. MoCoAl.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura das fibras da biomassa lignocelulósica.....	21
Figura 2 –	Estrutura química da celulose.....	21
Figura 3 –	Estrutura lignocelulósica.....	22
Figura 4 –	Principais componentes da hemicelulose.....	23
Figura 5 –	Estrutura química da lignina.....	23
Figura 6 –	Unidades manoméricas da lignina.....	24
Figura 7 –	Acerola (fruto).....	25
Figura 8 –	Principais reações durante o <i>upgrading</i> de bio-óleo.....	31
Figura 9 –	Mecanismo de HDO utilizando catalisadores com metais de transição..	33
Figura 10 –	Unidade octaédrica das hidrotalcitas.....	36
Figura 11 –	Representação da estrutura da hidrotalcita.....	37
Figura 12 –	Fluxograma das etapas do trabalho.....	39
Figura 13 –	Sistema de síntese de hidrotalcitas.....	41
Figura 14 –	Biomassa residual (caroços e cascas) de acerola (a) in natura, (b) seca e (c) triturada/peneirada.....	46
Figura 15 –	Método de análise imediata adaptado da norma ASTM D7582-15.....	47
Figura 16 –	Termogramas (ATG/DTG) da biomassa residual de acerola.....	54
Figura 17 –	Padrões de difração de raios-X das hidrotalcitas HDL-NiAl e HDL-CoAl.....	56
Figura 18 –	Espectros de FTIR dos materiais hidrotalcitas HDL-NiAl e HDL-CoAl	58
Figura 19 –	Termogramas (ATG/DTG), em presença de nitrogênio, dos materiais de hidróxidos duplos lamelares HDL-NiAl e HDL-CoAl.....	60
Figura 20 –	Difratogramas dos catalisadores NiAl e 10% Mo/NiAl.....	62
Figura 21 –	Difratogramas dos catalisadores CoAl e 10% Mo/CoAl.....	63
Figura 22 –	Espectros de FTIR dos catalisadores NiAl, 10% Mo/NiAl, CoAl e 10% Mo/CoAl.....	64
Figura 23 –	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores (a) NiAl, (b) 10% Mo/NiAl, (c) CoAl e (d) 10% Mo/CoAl.....	65
Figura 24 –	Distribuição de tamanho de poros médios dos catalisadores (a) NiAl, (b) 10% Mo/NiAl, (c) CoAl e (d) 10% Mo/CoAl.....	67

- Figura 25 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise térmica dos resíduos de acerola a 650°C: (1) 1-pentino, (2) 1-hexeno, (3) benzeno, (4) 1-hepteno, (5) tolueno, (6) 1-hidroxi-2-propanona, (7) furfural, (8) 1-metil-2-pentil-ciclopropano, (9) 5-metil-2-furancarboxialdeído, (10) fenol, (11) 1-decene, (12) 3-metil-fenol (13) nonil-ciclopropano, (14) 1-dodecanol, (15) n-tridecan-1-ol, (16) 1-tetradecanol, (17) levoglucosan (18) n-pentadecanol, (19) 1-hexadecanol, (20) 1-nonadeceno, (21) n-nonadecanol-1, (22) 1-docosanol..... 72
- Figura 26 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise termocatalítica dos resíduos de acerola a 650°C, utilizando o catalisador NiAl: (1) acetona, (2) 3,4-dimetil-1-pentanol, (3) 3-metil-furano, (4) 1-heptanol, (5) tolueno, (6) 1-octeno, (7) furfural, (8) 1,3,5,7-ciclooctatetraeno, (9) 5-metil-2-furancarboxialdeído, (10) fenol, (11) 1-deceno, (12) 3-metil-fenol (13) 1-dodeceno, (14) 1- trideceno, (15) 1-tetradeceno, (16) n-tridecan-1-ol, (17) 1-hexadecanol, (18) n-pentadecanol, (19) ácido tetradecanóico, (20) 1-nonadeceno, (21) nitrogenado..... 72
- Figura 27 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise termocatalítica dos resíduos de acerola a 650°C, utilizando o catalisador 10% Mo/NiAl: (1) acetona, (2) ácido acético, (3) benzeno, (4) 1-heptanol, (5) tolueno, (6) 1-octeno, (7) furfural, (8) 1,3,5,7-ciclooctatetraeno, (9) 5-metil-2-furancarboxialdeído, (10) fenol, (11) 1-deceno, (12) 3-metil-fenol (13) 1-undeceno, (14) nonil-ciclopropano, (15) 1-trideceno, (16) 1-tetradecanol, (17) 1-pentadeceno, (18) n-pentadecanol, (19) 1-heptadeceno, (20) 1-heptadecanol, (21) NI, (22) 1-nonadeceno..... 73
- Figura 28 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise termocatalítica dos resíduos de acerola a 650°C, utilizando o catalisador CoAl: (1) 2-metil-pentanal, (2) 1-hexanol, (3) benzeno (4) 1-hepteno, (5) nitrogenado, (6) tolueno, (7) 1-octeno, (8) furfural, (9) etil-benzeno, (10) 1-nonanol, (11) 1-deceno, (12) 3-metil-fenol, (13) nonil-ciclopropano, (14) 1-dodeceno, (15) 1-trideceno, (16) 1-pentadeceno, (17) 1-heptadeceno, (18) 1-hexadecanol, (19) 1-nonadeceno, (20) n- nonadecanol - 1, (21) nitrogenado, (22) metil-ester ácido hexadecanóico, (23) 1-docosanol.... 73

Figura 29 –	Pirograma dos produtos obtidos na pirólise termocatalítica dos resíduos de acerola a 650°C, utilizando o catalisador 10% Mo/CoAl: (1) acetona, (2) NI, (3) benzeno, (4) 1-heptanol, (5) vinilfurano, (6) tolueno, (7) 1-octeno, (8) furfural, (9) estireno, (10) 2-metil-2-ciclopenten-1-ona, (11) 3-metil-2-ciclopenten-1-ona, (12) fenol, (13) 1-propinil-benzeno, (14) 3-metil-fenol, (15) naftaleno, (16) 1-tetradeceno, (17) n-tridecan-1-ol, (18) n-pentadecanol, (19) 1-hexadecanol, (20) n-nonadecanol-1, (21) NI, (22) 2-heptadecanona, (23) metil-ester ácido hexadecanóico.....	74
Figura 30 –	Hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.....	76
Figura 31 –	Alcanos, alcenos e alcinos.....	78
Figura 32 –	Benzeno, tolueno e xileno (BTX), etilbenzeno e outros alquil benzenos	79
Figura 33 –	Distribuição dos hidrocarbonetos nas faixas da gasolina e do diesel.....	80
Figura 34 –	Distribuição dos produtos orgânicos oxigenados da pirólise térmica e termocatalítica.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Análise elementar e imediata da biomassa residual da acerola.....	52
Tabela 2 –	Índices de Miller para as hidrotalcitas HDL-NiAl e HDL-CoAl.....	57
Tabela 3 –	Parâmetros texturais dos catalisadores óxidos mistos NiAl, CoAl, 10% Mo/NiAl e 10% Mo/CoAl.....	68
Tabela 4 –	Teor de metais para os catalisadores NiAl e CoAl.....	70
Tabela 5 –	Teor de metais para os catalisadores 10% Mo/NiAl e 10 %Mo/CoAl.....	70
Tabela 6 –	Percentual de CO ₂ formado na pirólise de caroço de acerola a 650°C.....	74
Tabela 7 –	Classificação química dos produtos do bio-óleo.....	75
Tabela 8 –	Percentual em área de alcanos, alcenos e alcinos.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG	Análise Termogravimétrica
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
BET	Brunauer, Emmett, Teller - Modelo para o Cálculo da Área Superficial Específica de Sólidos Porosos
BJH	Barrett, Joyner, Halenda - Modelo para Determinação de Parâmetros Texturais de Sólidos Porosos
C11 a C20	Hidrocarbonetos Similares ao Diesel
C4 a C10	Hidrocarbonetos Similares a Gasolina
D_{poros}	Tamanho médio de diâmetro de poros
DRX	Difração de raios-X
DTG	Termogravimetria Derivada
<i>et al.</i>	e outro
EDXRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HDO	Hidrodesoxigenação
Ltda.	Limitada
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
Py-GC/MS	Sistema: Pirolisador + Cromatógrafo a Gás + Espectrômetro de Massa
S_{sup}	Área superficial específica
T	Temperatura
t	Tempo
V_{poros}	Volume de poros

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1	NECESSIDADE ENERGÉTICA E BIOMASSA.....	18
2.1.1	Composição da biomassa lignocelulósica.....	20
2.1.2	Resíduos do processamento da acerola.....	24
2.2	PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA E PRODUTO GERADO.....	26
2.2.1	Pirólise de biomassa lignocelulósica.....	26
2.2.2	Bio-óleo	29
2.3	PIRÓLISE CATALÍTICA.....	30
2.3.1	Catalisadores químicos.....	31
2.3.2	Hidrotalcitas.....	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	MATERIAIS.....	40
3.2	SÍNTESE DAS HIDROTALCITAS E DOS CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS.....	40
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS HIDROTALCITAS E CATALISADORES.....	42
3.3.1	Análise termogravimétrica e térmica diferencial (ATG/DTG)	42
3.3.2	Difração de raios-X (DRX)	42
3.3.3	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	43
3.3.4	Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (ED-XRF) ...	44
3.3.5	Área superficial específica por adsorção e dessorção de N ₂	45
3.4	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA RESIDUAL	45
3.4.1	Preparação da biomassa residual.....	45
3.4.2	Análise termogravimétrica da biomassa residual via (ATG/DTG).....	46
3.4.3	Análise imediata da biomassa residual	47
3.4.4	Análise elementar CHN/O	48
3.5	PIRÓLISE DA BIOMASSA RESIDUAL ACOPLADA A GC-MS	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1	AVALIAÇÃO DA BIOMASSA RESIDUAL	51
4.1.1	Caracterização físico-química da biomassa lignocelulósica	51

4.1.2	Decomposição térmica da biomassa via análise termogravimétrica e diferencial térmica (ATG/DTG)	53
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS HIDROTALCITAS E CATALISADORES	55
4.2.1	Caracterização das hidrotalcitas	55
4.2.1.1	Difração de raios-X (DRX)	56
4.2.1.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)</i>	58
4.2.1.3	<i>Análise termogravimétrica (ATG/DTG)</i>	59
4.2.3	Caracterização dos catalisadores	61
4.2.3.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	61
4.2.3.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)</i>	64
4.2.3.3	<i>Análise Textural – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂</i>	65
4.2.3.4	<i>Análise química elementar – Espectrometria de fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF)</i>	69
4.3	PIRÓLISE TÉRMICA E TERMOCATALÍTICA DA BIOMASSA RESIDUAL	71
5	CONCLUSÕES	83
	REFERÊNCIAS	85
	APÊNDICE A – LISTA DE MATERIAIS UTILIZADOS	92
	APÊNDICE B – CÁLCULOS PARA A PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	93

1. INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis tem aumentado a emissão de gases de efeito estufa, provocando mudanças climáticas extremas no planeta, como a diminuição da biodiversidade, superaquecimento global e elevação do nível do mar. A crescente preocupação com a preservação ambiental e o desenvolvimento sustentável tem aumentado a busca por fontes alternativas de energia (BHOI *et al.* 2020).

Buscando atender às necessidades da sociedade e minimizar os impactos ambientais, o uso da biomassa apresenta-se como uma fonte alternativa viável para a redução do consumo de combustíveis fósseis, pois possui potencial para a produção de biocombustíveis e produtos de alto valor agregado, além de ser uma fonte renovável e econômica (SANTOS *et al.* 2018).

A agricultura é uma das atividades de grande destaque no Brasil que possui clima favorável para a produção agrícola, onde há o cultivo com alto rendimento e geração de emprego e renda. Indústrias do ramo alimentício, como as fábricas de sucos e polpas de frutas, descartam grandes volumes de resíduos de frutos. Uma alternativa é a conversão desses resíduos de biomassa como matéria-prima para produção de energia e biocombustíveis, pois possuem baixo custo, vasta disponibilidade e não competem com a geração de alimento humano (EMBRAPA, 2018).

A acerola é um fruto que possui elevada demanda para a exportação e grande capacidade de aproveitamento industrial. A aceroleira é uma planta que floresce em regiões tropicais, facilmente cultivada durante o ano todo e possui frutificação rápida, entre 3 e 4 semanas. O Brasil é o país que mais produz, consome e exporta acerola, e o Nordeste brasileiro é a região que possui maior produção do fruto, sendo Pernambuco o estado de maior destaque na produção (IBGE, 2017).

A produção de acerola em Pernambuco está concentrada no sertão, caracterizado por um ambiente seco e quente e possui extensa área para fruticultura, devido à região irrigada do Vale do São Francisco (IBGE, 2017). Em Petrolina-PE, uma fábrica de processamento de acerola para a produção de sucos e concentrados gera aproximadamente 3 mil toneladas de resíduos por ano, cerca de 20% da biomassa processada. Os resíduos de acerola apresentam potencial energético para produção de bio-óleo pela pirólise rápida, pois possui altos teores de celulose e hemicelulose (FIUZA, 2016).

A biomassa pode ser convertida em energia e outros produtos de maior valor agregado por processos diversos, destacando-se as conversões bioquímicas e térmicas. Nos processos bioquímicos, a digestão (anaeróbica e aeróbica) e a fermentação são as mais utilizadas. A

conversão térmica envolve três principais processos: a combustão, a pirólise e a gaseificação. A pirólise é um método que se destaca por degradar compostos na ausência de oxigênio, para se obter produtos sólidos (bio-carvão e cinzas), gasosos (voláteis) e líquidos (óleos) (LAZZARI, 2014; SHARMA, PAREEK e ZHANG, 2015).

A pirólise rápida de biomassa consiste na despolimerização e fragmentação de seus constituintes, sob temperaturas moderadas a altas e curtos tempos de residência, obtendo-se maior quantidade de bio-óleo, além de bio-carvão e gases (CO , CO_2 , H_2 e CH_4) (BRIDGWATER, 2012; GUEDES, LUNA e TORRES, 2018). O bio-óleo é o produto líquido composto por uma complexa mistura de compostos oxigenados (álcoois, açúcares, aldeídos, ésteres, ácidos carboxílicos, cetonas, furanos, fenóis, etc) e água. É um produto de grande interesse para a produção de químicos de alto valor agregado e biocombustíveis, porém, os compostos oxigenados e água comprometem o poder calorífico do bio-óleo, uma vez que é gerado um produto com acidez elevada, alta viscosidade, caráter corrosivo e instabilidade química (LAZZARI, 2014).

O rendimento e a composição química do bio-óleo depende de parâmetros utilizados durante a pirólise, sendo alguns deles a taxa de aquecimento, temperatura de reação e composição da biomassa original (GUEDES, LUNA e TORRES, 2018). Alguns estudos utilizam a biomassa lignocelulósica na produção de biocombustíveis a partir da pirólise rápida, utilizando matérias-primas como a casca de laranja (LOPEZ-VELAZQUEZ *et al.* 2013), casca de arroz (FERMANELLI *et al.* 2020), caroço de manga (LAZZARI, 2014), eucalipto (FÉLIX *et al.* 2017) e palha de trigo (JESUS, 2017).

Para o melhoramento da qualidade de bio-óleo, o uso de catalisadores na pirólise rápida tem sido estudado, a fim de direcionar a reação para a formação de produtos desoxigenados com alto potencial energético. Óxidos metálicos tem se apresentado como materiais promissores nas reações de desoxigenação de bio-óleos. Alguns materiais estudados mostraram-se eficientes para tais fins, tais como $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ (BU *et al.* 2012), catalisadores à base de níquel na pirólise de guaiacol (ZHANG *et al.* 2014), Ni e Co suportados em Al-MCM-41 (TRAN *et al.* 2016), Mo suportados em zeólitas (TEIXEIRA *et al.* 2017) e Mg-Al (NAVARRO *et al.* 2018).

Nesse contexto, o presente trabalho estudou o uso de catalisadores de óxidos mistos de níquel, cobalto, molibdênio e alumínio no processo de pirólise térmica e termocatalítica de resíduos agroindustriais de caroços e casca de acerola, visando a obtenção de produtos oxigenados e biocombustíveis.

Os objetivos específicos do trabalho estão descritos a seguir:

- 1- Sintetizar catalisadores de óxidos mistos de NiAl, 10% Mo/NiAl, CoAl e 10% Mo/CoAl a partir de precursores do tipo hidrotalcitas, pelo método de co-precipitação controlada por pH;
- 2- Caracterizar os precursores do tipo hidrotalcitas e os catalisadores de óxidos mistos preparados utilizando as técnicas: difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica e térmica diferencial (ATG/DTG), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Espectrometria de fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF) e adsorção e dessorção de nitrogênio;
- 3- Caracterizar a biomassa residual de acerola, utilizando os métodos de análise termogravimétrica (ATG), para estudo de degradação da biomassa e análise imediata para determinação do teor de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo;
- 4- Avaliar os produtos da reação de pirólise térmica e termocatalítica da biomassa residual de acerola em presença de catalisadores em um micropirolisador acoplado ao GC/MS, visando a maximizar a obtenção os compostos desoxigenados.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão ressaltadas as principais características da biomassa lignocelulósica como importante fonte promissora para a produção de bio-óleo. Além disso, serão descritos os tipos de conversões de biomassa e o uso de catalisadores para melhoramento da qualidade do produto gerado.

2.1 NECESSIDADE ENERGÉTICA E BIOMASSA

O desenvolvimento industrial, especialmente a partir século XX com o crescimento populacional acelerado, trouxe uma alta demanda para produção de energia provinda basicamente de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás) (FERMANELLI *et al.* 2020). Além do uso direto como fonte energética, os combustíveis fósseis também são utilizados como insumos na produção de produtos químicos intermediários de alto valor agregado como intermediários da química fina, produção de gasolina e óleo diesel (LAZZARI, 2014).

Entretanto, a queima de combustíveis fósseis é um dos principais causadores do superaquecimento global, pois altos índices de gases do efeito estufa (GEE) são emitidos, como NO_x, SO_x e CO_x. Como consequência, impactos ambientais e mudanças climáticas de grandes proporções foram observados, como temperaturas recordes nos últimos anos (2016-2019), altos índices de poluição do ar, aumento do nível do mar devido ao derretimento das geleiras, queimadas, perda de biodiversidade, e consequentemente, impactos à saúde humana (SANTOS *et al.* 2018; BHOI *et al.* 2020). Além da emissão de gases tóxicos, outros problemas têm ocasionado uma crescente preocupação com relação ao uso dos combustíveis fósseis, como a alta do preço do petróleo, a instabilidade política dos países fornecedores e o esgotamento de fontes de energia (FERREIRA, 2018).

Devido à isso, há uma crescente preocupação em reduzir a emissão de gases tóxicos na atmosfera, uma vez que dados lançados pela *International Energy Outlook 2016* da *U. S Energy Information Administration* (EIA) projetam o aumento o consumo de combustível líquido entre 2012 e 2040, em até 48% de uso (BHOI *et al.* 2020). Logo, para atender a necessidade energética mundial e reduzir os impactos ambientais, novas tecnologias e fontes de energias limpas vêm sendo estudadas como alternativas sustentáveis na geração de biocombustíveis, para que futuramente estes substituam parcialmente os combustíveis fósseis, em busca da sustentabilidade ecológica e socioeconômica (WU *et al.* 2019).

Neste cenário, uma das fontes alternativas é o uso da biomassa na geração de biocombustíveis, pois são fontes que apresentam ampla disponibilidade, em que estima-se uma produção global de aproximadamente 100 bilhões ton/ano de biomassa (WANG *et al.* 2017). Além disso, são fontes renováveis e limpas de carbono, em que a queima de biocombustíveis gera baixas emissões de gases tóxicos como óxido de nitrogênio (NO) e dióxido de enxofre (SO₂), e emissão neutra de CO₂ (LAZZARI, 2014).

A biomassa é uma matéria-prima biodegradável, renovável e sustentável, obtida a partir de organismos vivos, como plantas, animais e microorganismos que podem ser convertidas para obtenção calor, eletricidade, biocombustíveis e produtos de alto valor agregado na petroquímica (JESUS, 2017; WU *et al.* 2019). As biomassas podem ser classificadas em vegetais lenhosos, como a madeira, e não lenhosos, como plantas e algas (FÉLIX *et al.* 2017).

A conversão da biomassa tem substituído o uso tradicional (queima direta) desde a crise energética de 1970, buscando desenvolver biocombustíveis líquidos a partir de biomassa (LAZZARI, 2014; ANDRADE, 2015). Desde então, diversos processos foram combinados utilizando tecnologias de conversão de biomassa, obtendo uma gama de produtos, como biocombustíveis líquidos e gasosos para o setor de transporte e biomateriais, como biopolímeros (JESUS, 2017). A projeção da *U.S. Energy Information Administration* (EIA) sugere que até 2035, 10% da energia primária mundial será fornecida pela bioenergia, e até 2050, 27% dos combustíveis de transporte mundial serão providos por biocombustíveis (WANG *et al.* 2017).

Classificam-se em biocombustíveis de “primeira geração” aqueles que são produzidos a partir da biomassa que também é utilizada para a geração de alimentos, tais como etanol e biodiesel, que são produzidos a partir da cana-de-açúcar e de óleos vegetais, respectivamente (GOMES, 2017; FERREIRA, 2018). Os biocombustíveis de “segunda geração” são gerados a partir da transformação de resíduos de biomassa, provenientes de resíduos urbanos, agrícolas ou florestais, que, por sua vez, não competem com a geração de alimentos (SILVA, 2014a).

No Brasil, a agricultura é um dos principais setores da economia, em que o país possui um alto potencial para a produção agrícola, e consequentemente, alta geração de resíduos agrícolas. Os resíduos agroindustriais e domésticos, como polpa, cascas, peles e sementes são gerados em grandes quantidades, e geralmente são descartados na natureza, repassados para pequenos fazendeiros para uso de ração animal, ou queimados para geração de calor. Desta forma, há um grande desperdício do aproveitamento de energia e de produtos que podem ser gerados por outros tipos de processos, como componentes orgânicos, além de contribuir mais com a poluição do meio ambiente (ANDRADE, 2015; EMBRAPA, 2018).

É de maior interesse que se estude a obtenção de biocombustíveis de segunda geração, já que este não compete com a produção de alimentos, exige uma quantidade menor de solos para plantios, possui altos rendimentos e baixo custo, já que a maior parte da biomassa deve ser de reaproveitamento da agricultura (SANTOS *et al.* 2018). Entretanto, em comparação com os combustíveis fósseis, a biomassa possui menos carbono e hidrogênio e maior teor de oxigênio, o que diminui seu conteúdo energético e seu poder calorífico (TORRI, 2013).

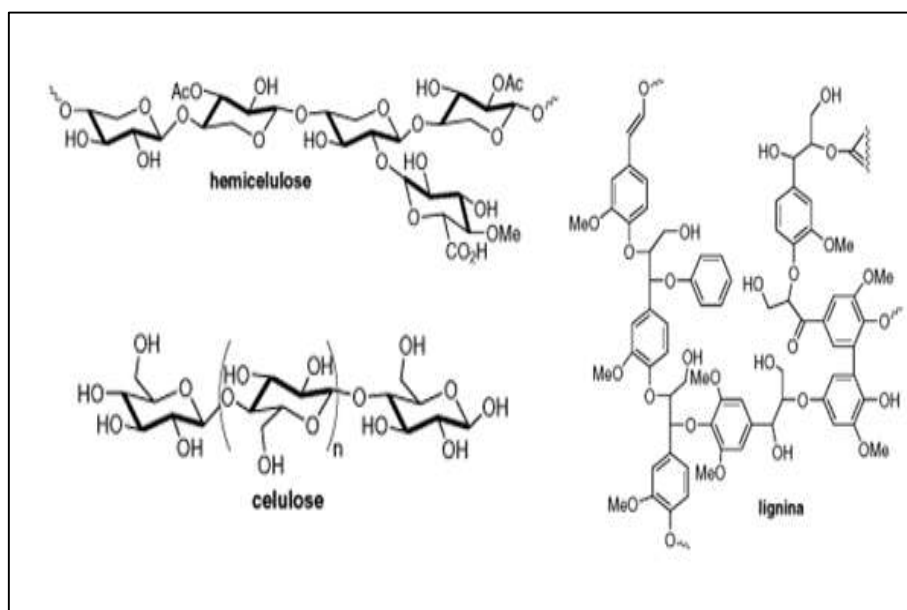
Para selecionar o tipo de biomassa que se deseja estudar, fatores como suas características e disponibilidade regional definem indicadores para sustentabilidade, como a preservação do meio ambiente e os critérios socioeconômicos (FÉLIX *et al.* 2017). O Brasil é destaque mundial quando se trata de produção de biocombustíveis, com elevada produção e consumo de bioetanol e biodiesel (biocombustíveis de primeira geração) (LAZZARI, 2014; TAPANES *et al.* 2018). Assim, existe a necessidade de viabilizar processos que utilizem resíduos, que, além de serem utilizados como fontes alternativas para a geração de energia, evitam o descarte dos rejeitos da atividade agrícola no meio ambiente (LAZZARI, 2014).

O conhecimento sobre a composição química da biomassa é de fundamental importância para ser adequadamente aproveitada, avaliando quais operações devem ser utilizadas, a depender de qual produto deseja-se agregar valor (MARQUES, 2013). Sendo assim, estudos são realizados a fim de investigar o reaproveitamento energético de diversos tipos de resíduos agrícola, que geralmente são biomassas vegetais com composição lignocelulósica (WU *et al.* 2019).

2.1.1 Composição da biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é composta por polissacarídeos (biopolímeros), tendo como principais componentes a celulose (40 a 50%), hemicelulose (20 a 40%) e lignina (10 a 25%), representados na Figura 1. Em menor quantidade, estão os extrativos e materiais inorgânicos (lipídios, proteínas, carboidratos e aminoácidos), que compõem 4 a 10% da estrutura. Esses valores variam a depender da safra, da espécie, dos meios de cultivo, etc. (FERREIRA, ROCHA e SILVA, 2009; ANDRADE, 2015).

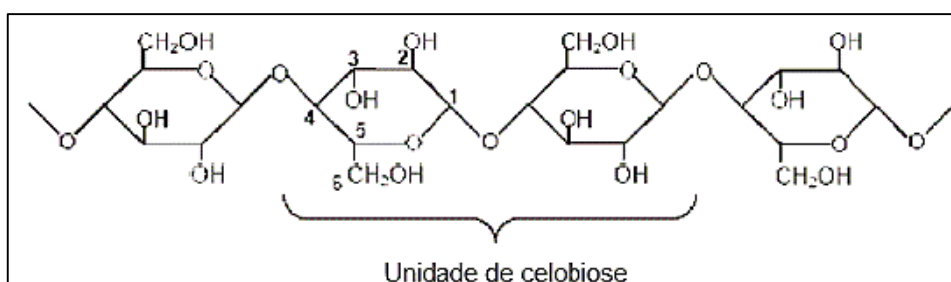
Figura 1 – Estrutura das fibras da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de FERREIRA, ROCHA e SILVA *et al.* (2009)

A celulose, composto principal responsável pela resistência da biomassa lignocelulósica, é constituído por monômeros de glicose unidos por ligações glicosídicas β-(1→4) e ligações de hidrogênio intramoleculares, que aderem resistência mecânica à biomassa, pois trata-se de polímero insolúvel em água e com cristalinidade considerável. (LAZZARI, 2014). A celulose é composta por várias unidades básicas de celobiose, sendo esta formada por duas moléculas de anidroglicose (JESUS, 2017). A Figura 2 apresenta a estrutura química das ligações da celulose.

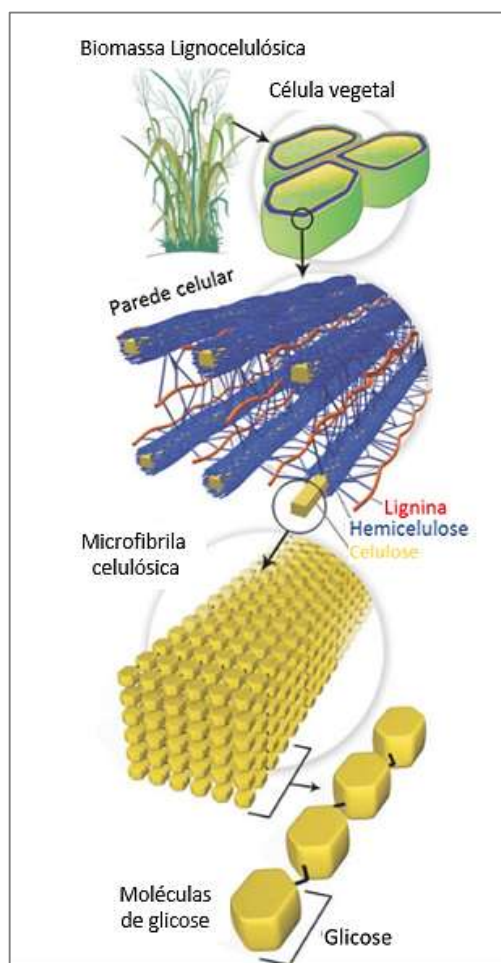
Figura 2 – Estrutura química da celulose



Fonte: JESUS (2017).

A celulose é organizada em microfibrilas, pois possui conformação plana e linear devido às fortes ligações de hidrogênio e ligações de Van der Waals entre as unidades básicas. Estas microfibrilas também são compostas pela adesão da hemicelulose e lignina em torno da celulose (SANTOS *et al.* 2012), como mostra a Figura 3.

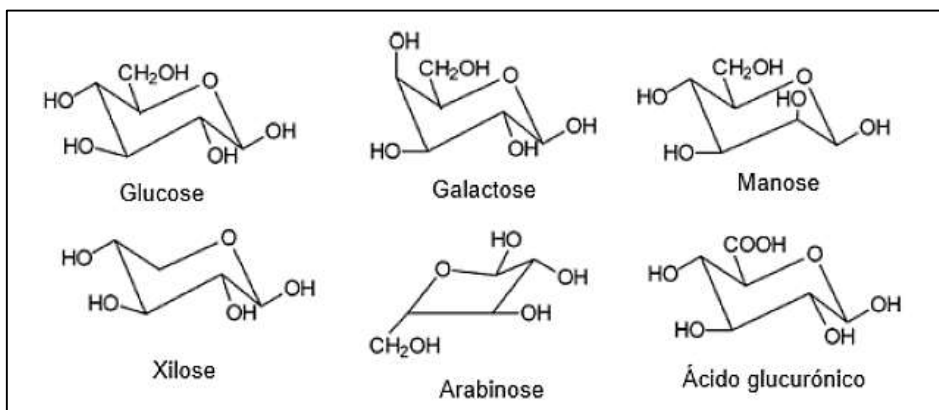
Figura 3 – Estrutura lignocelulósica



Fonte: Adaptado de SANTOS *et al.* (2012).

A hemicelulose possui estrutura amorfa que envolve a celulose, composta por pentoses, como D-xilose e L-arabinose, e hexoses (em menor quantidade), como D-glicose, D-manose, D-galactose, e ácidos glucurônicos, como ácido D-glucurônico e ácido D-galacturônicos, e encontra-se intercalada com as moléculas de celulose, promovendo elasticidade ao material. A hemicelulose possui cadeias curtas ramificadas, unidas por ligações β -1,4-glicosídicas e β -1,3-glicosídicas (LAZZARI, 2014; JESUS, 2017). Os principais componentes da hemicelulose estão representados pela Figura 4.

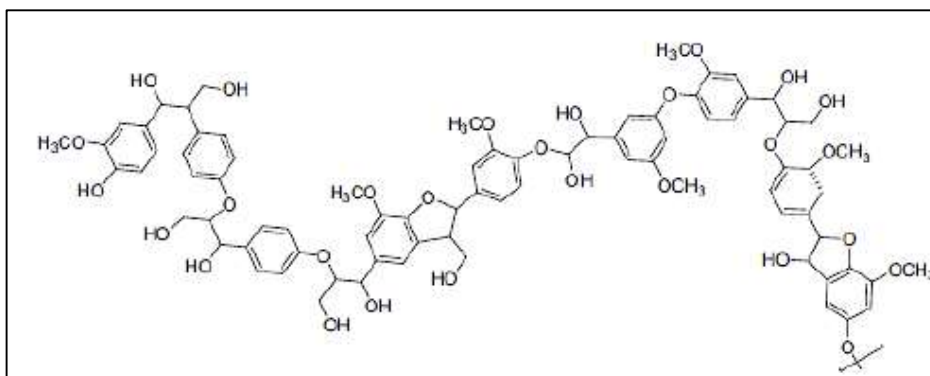
Figura 4 – Principais componentes da hemicelulose



Fonte: JESUS (2017).

A lignina é um composto altamente ramificado e amorfo, o que promove maior rigidez à biomassa, que possui blocos constituídos por cadeia de três carbonos ligadas a anéis de 6 carbonos (fenilpropanos), que podem ser interligadas entre si por ligações C-C e C-O nas posições α , β e γ , podendo ter diversas combinações (JESUS, 2017), como mostra a Figura 5.

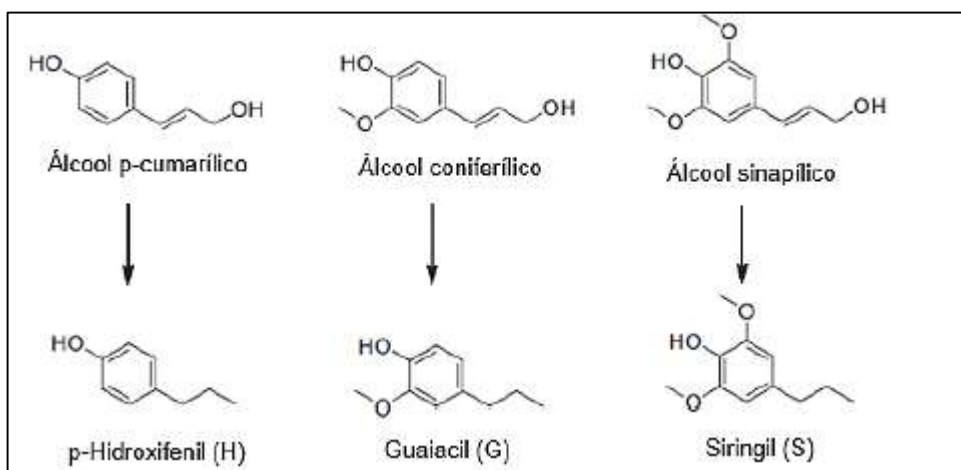
Figura 5 – Estrutura química da lignina



Fonte: JESUS (2017).

A estrutura da lignina é composta de substâncias polifenólicas, como *p*-cumarílico, siringila e guaiacila, unidos por diferentes tipos de ligações entre seus monômeros, o que varia de acordo com o tipo de biomassa (LAZZARI, 2014). A Figura 6 apresenta alguns dos principais compostos que compõem a lignina.

Figura 6 – Unidades manoméricas da lignina



Fonte: JESUS (2017).

2.1.2. Resíduos do processamento da acerola

As frutas tropicais são de grande importância para o mercado agrícola nacional e internacional devido aos potenciais nutricionais e terapêuticos presentes nos frutos. O Brasil é um grande exportador no mercado da fruticultura e o maior produtor de frutas tropicais, o que possibilita o enriquecimento da agroindústria e geração de fonte de renda aos pequenos agricultores e trabalhadores rurais (SILVA, 2016). A acerola se apresenta como uma das principais frutas tropicais na agroindústria brasileira, sendo o país que mais produz, exporta e consome a fruta à nível mundial, e o Nordeste a região que possui a maior produção do país, devido ao solo e ao clima propícios (SOUSA 2010).

A aceroleira é uma planta típica de regiões tropicais. Também conhecida como Cereja das Antilhas, da espécie *Malpighia emarginata* D.C., é natural da América Central e se espalhou para a América do Sul e pela região das Antilhas devido a sua rápida adaptação ao clima (CORRÊA *et al.*, 2017). A acerola é uma fruta carnosa e suculenta que possui superfície lisa, com cores variando do alaranjado ao vermelho, e é composta pelo epicarpo (casca externa), a polpa e três caroços rugosos unidos, em que cada caroço pode conter, em seu interior, uma semente que varia entre 3 e 5mm comprimento e forma oval, como está representada na Figura 7 (SOUSA, 2010).

Figura 7 – Acerola (fruto)



Fonte: <<https://www.jardimexotico.com.br/acerola>>

A importância econômica da acerola é devido ao seu aroma e sabor agradável, além de grandes quantidades de compostos antioxidantes, como o ácido ascórbico (Vitamina C), carotenoides e compostos fenólicos, o que trouxe o elevado consumo da fruta fresca ou na indústria alimentícia (REZENDE, NOGUEIRA e NARAIN, 2018). Além disso, é uma planta que floresce durante o ano inteiro, e sua frutificação se dá após 3 a 4 semanas (SOUSA, 2010). O fruto amadurece rapidamente, devido à sua intensa atividade respiratória. Por isso o período de armazenamento e comercialização são reduzidos, o que traz uma rápida rotatividade ao processo (CORRÊA *et al.*, 2017).

Segundo o Senso Agro (2017), a agroindústria brasileira conta com a produção de aproximadamente 61 mil toneladas de acerola por ano, em que maior parte é processada como sucos ou polpas devido à sua alta acidez e pericibilidade (SEBRAE, 2016). Pernambuco é o estado que possui a maior produção de acerola no país, contando com uma área plantada de 1.465 há e aproximadamente 21,3 mil toneladas de acerola produzidas por ano (IBGE, 2017).

Os subprodutos, como bagaços e sementes, antes totalmente descartados, hoje são bastante reutilizados como suplementos alimentares. Porém, estima-se que 40% do volume dos frutos sejam descartados como lixo orgânico para diminuição de custos operacionais das empresas, o que gera um grande desperdício de biomassa (SILVA 2014a, REZENDE, NOGUEIRA e NARAIN, 2018).

Trabalho de Silva (2014a) utilizou os resíduos de acerola e constatou teores de celulose (~25%), hemicelulose (~20%), lignina (~29%) e extrativos de aproximadamente 15% nos resíduos de acerola, atribuídos a componentes da parede celular, como açúcares, sais, polissacarídeos solúveis em água, ácidos graxos ou ésteres de ácidos graxos, ceras, resinas, compostos fenólicos, álcoois de cadeia longa e glicosídeos.

Desde a introdução da cultura da acerola no Brasil, o estado de Pernambuco tem sido um dos principais produtores e exportadores (SILVA, 2014a). Na região irrigada do Vale do

São Francisco, no sertão do Nordeste brasileiro, possui uma alta atividade de fruticultura, em que se destaca a produção da acerola, devido às condições de clima quente e alta irradiação solar. Uma fábrica de processamento de acerola em polpas, sucos e concentrados, localizada em Petrolina-PE, produz cerca de 16.000 toneladas de frutos por ano, sendo gerados aproximadamente 20% de resíduos orgânicos (~ 3.200 toneladas de resíduos por ano).

2.2. PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA E PRODUTO GERADO

O uso da biomassa para a produção de energia limpa tem sido cada vez mais estudado, e diversos processos de conversão termoquímica tem sido estudados, a fim de investigar as características e viabilidade econômica (SILVA, 2014b). A biomassa pode ser transformada em energia a partir de processos físicos, por técnicas de densificação, utilizando esmagamento, calor e pressão; por processos termoquímicos, em que se utiliza calor e catalisadores para gerar produtos de alto valor agregado e por processos biológicos que fazem uso de microorganismos ou enzimas para a conversão de biomassa (LAZZARI, 2014; SHARMA, PAREEK e ZHANG, 2015).

Dentre os processos térmicos, destacam-se a gaseificação, a pirólise e a combustão. A gaseificação gera mistura de gases, como CO, CO₂, CH₄ e H₂. A combustão gera calor e energia e a pirólise gera gases, bio-óleo e biocarvão (BRIGWATER, 2012; LAZZARI, 2014).

2.2.1 Pirólise de biomassa lignocelulósica

A pirólise é o processo físico-químico no qual ocorre a degradação térmica (craqueamento) das macromoléculas em moléculas menores, sob altas temperaturas e na ausência de oxigênio, com o objetivo de formar biocombustíveis e outros produtos de alto valor agregado (FRÉTY *et al.* 2014). Os estudos sobre pirólise rápida investigam parâmetros como os tipos de biomassa e condições de reação para obtenção maior rendimento e seletividade dos produtos-alvo (WU *et al.* 2019).

O processo da pirólise pode ser classificado em dois tipos: lenta e rápida. Na pirólise lenta, também chamada de carbonização, o processo é feito a baixas temperaturas e longos tempos de residência do vapor, com a obtenção de carvão vegetal como produto principal (BRIDGWATER, 2012).

A pirólise rápida é feita sob faixas de temperaturas moderadas a altas, dependendo do que se quer obter: para maior formação de gases, utiliza-se altas temperaturas e longos tempos

de residência; para favorecer a produção de líquidos, o processo é feito sob baixas temperaturas e tempo de residência reduzido (BRIDGWATER, 2012). A pirólise rápida impede a formação de grandes quantidades de carvão vegetal. Como ocorre a remoção rápida dos gases da pirólise sob altas temperaturas, então é de se esperar que uma parte do bio-óleo seja perdido durante a reação de craqueamento (ANDRADE, 2015).

A pirólise rápida apresenta-se como um processo alternativo para o reaproveitamento de resíduos da agroindústria, como cascas de arroz, amendoim e trigo, cujos resíduos compõem cerca de 16-20% do peso total da matéria-prima. Além de redução dos impactos pelas queimadas de resíduos, busca-se a utilização rentável destes materiais, como a produção de biocombustíveis e a geração de produtos de alto valor da indústria de química fina (FERMANELLI *et al.* 2020).

Durante a pirólise rápida, ocorre a formação de vapores, aerossóis, gases e uma parcela pequena de carvão. Após resfriamento, ocorre a condensação de vapores mais voláteis, que formam um líquido marrom escuro e homogêneo, produzindo uma mistura com alto teor de oxigênio, que possui taxa de aquecimento equivalente, aproximadamente, à metade da taxa do óleo combustível convencional. (BRIDGWATER, 2012; FÉLIX *et al.* 2017).

Alguns fatores são essenciais na pirólise rápida, visando a produção de líquidos, tais destacando: a biomassa finamente moída, para aumentar a taxa de transferência de calor; a temperatura de pirólise, intermediária a alta (400 a 700 °C); tempo de residência reduzido, para a minimização de reações secundárias (10 - 30 segundos); a remoção rápida do biocarvão, a fim de minimizar o craqueamento de vapores; resfriamento rápido dos vapores pirolíticos (BRIDGWATER, 2012).

A pirólise de biomassa lignocelulósica consiste no craqueamento de polissacarídeos da estrutura (formada principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e extrativos), seguido de reações paralelas, consecutiva e competitivas, que geram produtos distintos, formando bio-óleo, biocarvão e biogás (SILVA, 2014b).

O produto gasoso é composto por H₂, CO₂, CO e hidrocarbonetos de baixo peso molecular, possui elevado poder calorífico, e geralmente são utilizados para suprir a necessidade energética da planta da pirólise ou empregados em motores de combustão e turbina a gás, por exemplo. O sólido é um resíduo carbonoso, contendo também teores de cinza e sílica, empregado como combustível ou como matéria-prima para a produção de carvão ativado. O líquido é originado pela condensação de vapores orgânicos, em que forma uma mistura complexa com alto teor de oxigênio, e possui uma coloração marrom escuro (líquido pirolenhoso) (FÉLIX *et al.* 2017).

As biomassas lignocelulósicas apresentam razões O/C muito mais elevadas que fontes fósseis, o que lhes confere menor poder calorífico (geralmente menor que 20 MJ/kg). O teor de cinzas se refere aos resíduos sólidos obtidos a partir da combustão completa da biomassa, relacionados a proporção de componentes inorgânicos da biomassa (< 5%), como Ca, Mg, Na, Cl, Si, S, P, K, entre outros. É importante que a biomassa possua baixos teores de cinzas, para que os combustíveis possuam alto poder calorífico e evitem a formação de incrustação, corrosão, erosão e deposição (JESUS, 2017).

Outros componentes presentes nas biomassas lignocelulósicas são os extrativos, que são componentes não estruturais solúveis, como ácidos graxos, ceras, proteínas, compostos fenólicos, açúcares simples, glicosídeos, óleos essenciais, etc (JESUS, 2017).

O teor de umidade da biomassa seca é de grande importância, pois influencia na capacidade energética do material, consequentemente, nos processos de conversão. O teor de material volátil está relacionado com os vapores condensáveis (como hidrocarbonetos leves, aromáticos, oxigenados, entre outros) e gases liberados durante o processo térmico da biomassa. Após a liberação de material volátil, ocorre a combustão do carbono restante na amostra que não é liberado como vapor orgânico, representado pelo teor de carbono fixo (JESUS, 2017).

No Brasil, algumas biomassas lignocelulósicas recebem bastante atenção no processo de pirólise por terem elevada geração de resíduos, como o bagaço e palha de cana-de-açúcar e serragem de madeira. Entretanto, buscam-se variedades de fontes alternativas para a geração de bio-óleo, de modo que o estudo de pirólise de biomassa ampliou-se de forma significativa e encontra-se estudos referentes a utilização de casca de laranja (LOPEZ-VELAZQUEZ *et al.* 2013), casca de arroz e casca de amendoim (FERMANELLI *et al.* 2020), caroço de manga (LAZZARI, 2014), eucalipto (FÉLIX *et al.* 2017) e palha de trigo (FERMANELLI *et al.* 2020, NAVARRO *et al.* 2018).

Segundo Guedes *et al.* (2018), maiores teores de celulose e hemicelulose possibilitam a formação de líquidos, quando comparada a biomassas com maior teor de lignina, que facilita a formação de carvão. Para Qu *et al.* (2011), quanto maior o teor de celulose, mais líquido será produzido na pirólise, já que a celulose é o material mais volátil, portanto, maior será o rendimento de bio-óleo.

Para a obtenção de biocombustíveis e produtos de alto valor agregado a partir da pirólise de biomassa lignocelulósica, o principal produto de interesse para a reação de pirólise rápida é o bio-óleo.

2.2.2 Bio-óleo

O bio-óleo, também conhecido por óleo de pirólise ou óleo de madeira, é o produto líquido gerado a partir da pirólise rápida, que é a despolimerização e fragmentação dos componentes da biomassa sob altas temperaturas (JESUS, 2017). O bio-óleo pode ser utilizado como percussor na produção de biocombustíveis líquidos (BRIDGWATER, 2012).

A composição química do bio-óleo se aproxima consideravelmente da composição elementar da biomassa original, havendo diferenças significativas com o óleo derivados do petróleo (LAZZARI, 2014). Sua composição possui uma mistura complexa de hidrocarbonetos oxigenados (ésteres, álcoois, açúcares, aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas, furanos, fenóis, etc) e água (15 a 30% em peso), sendo esta devido à umidade da biomassa e gerada a partir das reações. Pode haver também pequenas quantidades de carvão e cinzas com metais alcalinos dissolvidos (BRIDGEWATER, 2012; SILVA, 2014).

As frações dos produtos são influenciadas por fatores como a temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, composição da biomassa, tempo de residência da biomassa e tipo do catalisador (SILVA, 2014; KABACKI e HACIBEKTAŞOĞLU, 2017).

A composição química dos produtos depende das condições do processo, do tipo de biomassa, da eficiência do equipamento, da separação do carvão e da condensação dos vapores. Pode-se considerar o bio-óleo como uma microemulsão, em que possui a fase contínua, formada por uma solução aquosa com a parte oleosa dissolvida (composta por produtos da quebra da celulose e hemicelulose), que estabiliza a fase descontínua, formada por macromoléculas de lignina pirolítica (SILVA, 2014b).

A partir do craqueamento da celulose e hemicelulose, pode-se obter produtos como alcanos, álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas, furanos e aldeídos, e do craqueamento da lignina, pode-se obter alto número de compostos fenólicos e derivados fenólicos, como metóxfenóis, alquilgenóis e dimetoxifenóis, obtidos a partir das unidades de fenil propano da estrutura da lignina (LAZZARI, 2014). O craqueamento de furanos promove a formação de olefinas, que após rearranjos formam produtos aromáticos (MULLEN, BOATENG E GOLDBERG, 2013).

O alto teor de produtos oxigenados no bio-óleo diminui a capacidade calorífica do mesmo, quando comparado com o poder calorífico dos combustíveis convencionais, e como consequência, é gerado um produto com alta instabilidade química, acidez elevada, alta viscosidade e caráter corrosivo (JESUS, 2017). Ácidos carboxílicos são indesejáveis para a capacidade de aquecimento do bio-óleo para aplicação em combustíveis, como o ácido acético e o ácido fórmico, e tornam o líquido corrosivo e instável (LAZZARI, 2014; JESUS, 2017). A

presença de água na composição do bio-óleo, resultante das reações de desidratação da biomassa, diminui a viscosidade do líquido, porém diminui o poder calorífico do bio-óleo, tornando-se um problema para o uso do mesmo como biocombustível, pois a taxa de combustão cai significativamente (LAZZARI, 2014; SILVA, 2014b).

O bio-óleo também pode ser utilizado, por exemplo, para a obtenção de produtos químicos de alto valor agregado, passando por processos de extração e isolamento de insumos químicos para a indústria. Também pode ser utilizado como fertilizante, a partir do aquecimento com materiais ricos em NH_2 , para obtenção de cerca de 10% de nitrogênio nos produtos do bio-óleo, pois este possui propriedades biodegradáveis e liberação lenta de nitrogênio no solo. É muito importante que se realize a caracterização da composição química do bio-óleo, para que o mesmo seja melhor reaproveitado, pois partindo-se de diferentes biomassas, são obtidos produtos com diferentes composições (LAZZARI, 2014).

Torna-se necessário modernizar o processo para se obter um bio-óleo de composição semelhante ao do petróleo bruto, através da remoção de oxigenados e maior teor de hidrocarbonetos (maior relação C/O) e também da fragmentação de moléculas para compostos mais leves, sem precisar adicionar novas operações, reduzindo tempo de processo e custos (LAZZARI, 2014; JESUS 2017). A produção de bio-óleo a partir da pirólise rápida de biomassa pode produzir reações simultâneas e olefinação e esterificação, a depender dos materiais utilizados no processo, a fim de melhorar a qualidade de biocombustíveis, pois olefinas tendem a reagir com ácidos carboxílicos e aldeídos, e esta reação produz ésteres e éteres (DAWODU *et al.* 2019).

A pirólise catalítica torna-se uma alternativa viável para o processo de melhoramento da qualidade do bio-óleo para a produção de biocombustíveis, em que o catalisador auxiliará na remoção dos compostos oxigenados da reação, aumentando o poder calorífico do bio-óleo, diminuindo a viscosidade e melhorando a estabilidade ao longo do tempo (MORTENSEN *et al.* 2011; KABACKI e HACIBEKTAŞOĞLU, 2017).

2.3 PIRÓLISE CATALÍTICA

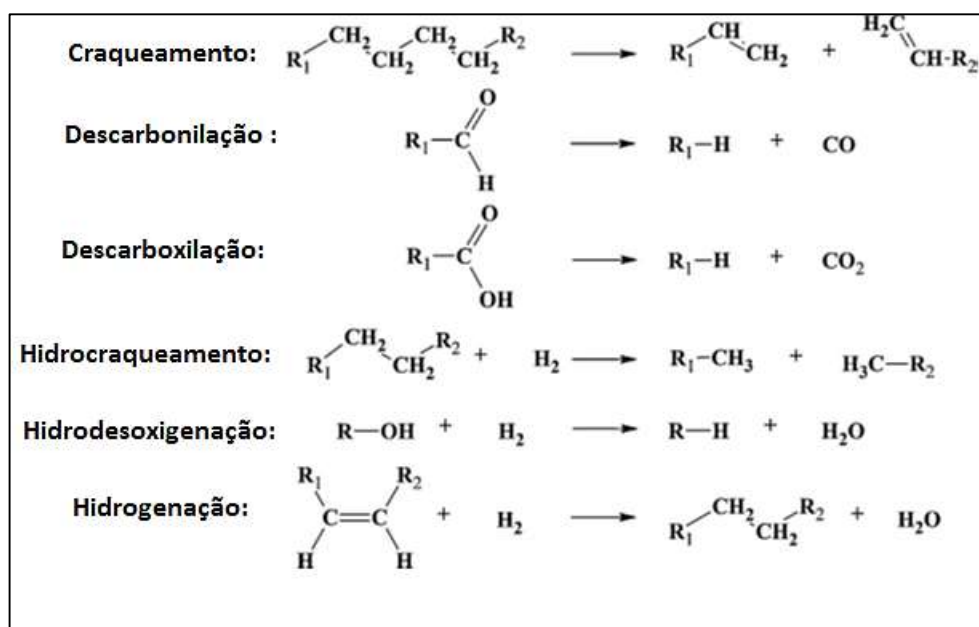
A pirólise catalítica surge como alternativa para a diminuição de custos, pois propõe-se a reduzir as etapas, utilizando um único reator, e combinando as duas reações (craqueamento e *upgrading* catalítico) (JESUS, 2017).

O uso de catalisadores na pirólise de biomassa pode melhorar a qualidade dos bio-óleos formados, na chamada pirólise catalítica, atuando como removedores de átomos de oxigênio

dos compostos orgânicos durante o craqueamento. A presença de catalisadores pode promover reações de descarboxilação (remoção de CO₂), descarbonilação (remoção de CO), desidratação (remoção de H₂O). A remoção de oxigênio é fundamental para a melhoria da qualidade e estabilidade do bio-óleo, que poderá ser amplamente utilizado (FERREIRA, 2018; NAVARRO, 2018).

Na Figura 8 estão representadas as principais reações que ocorrem durante a pirólise catalítica de biomassa lignocelulósica, como a descarbonilação, descarboxilação, hidrocrackeamento, hidrodesoxigenação (HDO), hidrogenação, polimerização, craqueamento, dentre outras (MORTENSEN *et al.* 2011).

Figura 8 – Principais reações durante a pirólise termocatalítica de biomassa lignocelulósica.



Autor: Adaptado de Mortensen *et al.* (2011)

2.3.1 Catalisadores químicos

Os catalisadores químicos são substâncias que modificam as rotas das reações químicas, influenciando na velocidade, seletividade e rendimento das mesmas. As reações catalíticas podem ocorrer de forma homogênea, nas quais o catalisador está na mesma fase dos reagentes, e de forma heterogênea, em que o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes, sendo que o catalisador geralmente está presente na fase sólida (FOGLER, 2009).

A catálise heterogênea é a um processo altamente aplicado, pois pode-se recuperar o catalisador separando-o do fluido de reação. As reações heterogêneas ocorrem na interface entre

o fluido e a superfície do catalisador, por isso, é importante que o catalisador tenha uma área superficial grande, buscando maximizar a eficiência da reação (FOGLER, 2009).

Os catalisadores químicos são amplamente utilizados para otimização de processos e obtenção de produtos de interesse comercial, como a obtenção de biocombustíveis com propriedades semelhantes aos combustíveis tradicionais (gasolina e diesel) e olefinas leves para demanda na petroquímica, em que os catalisadores melhoram a distribuição de hidrocarbonetos nos processos (SHARUDDIN *et al.* 2016).

A escolha do tipo de catalisador adequado para a pirólise possui grande importância, assim com as condições de reação, pois visa-se reduzir o consumo total de energia, além de direcionar a reação para a produção de desoxigenados nos produtos da pirólise (KABACKI e HACIBEKTAŞOĞLU, 2017). Durante a pirólise, os primeiros vapores formados sofrem reações secundárias complexas de craqueamento e desoxigenação com a utilização de catalisadores, produzindo importantes compostos na geração de biocombustíveis (SHARMA, PAREEK e ZHANG, 2019).

Alguns catalisadores anteriormente estudados apresentam desvantagens. As zeólitas ácidas apresentam bom desempenho no craqueamento, produzem um alto índice de água pela desoxigenação e formam hidrocarbonetos (aromáticos, parafinas e olefinas) e poliaromáticos que levam à formação de coque. Catalisadores sulfetados ou de metais em suportes de alumina ou sílica têm sido utilizados como processos alternativos de hidrotratamento do bio-óleo, aplicados em processos de oxidação desidrogenante com hidrogênio pressurizado, para diminuir o teor de oxigênios. Entretanto, apesar de se obter bio-óleos de alta qualidade, estáveis e menos densos, os custos desse processo são elevados (JESUS, 2017). Busca-se desenvolver catalisadores que, além de alta atividade catalítica e alta seletividade para as reações de pirólise, sejam materiais resistentes à desativação e de baixo custo.

Os materiais óxidos contendo metais de transição têm sido bastante aplicados como catalisadores heterogêneos em diversas reações. Estes materiais possuem natureza multivalente e/ou ácido-base, obtendo propriedades redox que catalisam as reações de decomposição térmica da celulose e intermediários da reação de pirólise. Vários óxidos metálicos e misturas de óxidos metálicos têm sido testadas na pirólise catalítica, como o MgO, NiO, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, MnO₂, CeO₂, Fe₂O₃ (LIU *et al.* 2014).

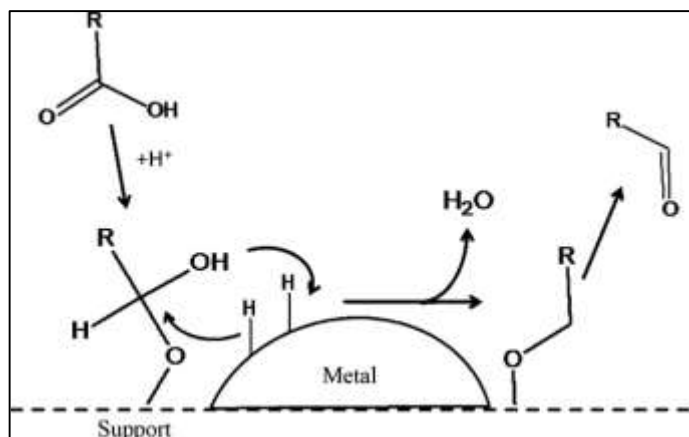
A incorporação de metais aos materiais utilizados como catalisadores ou suportes de catalisadores pode melhorar a qualidade da produtos de pirólise (AKUBO, NAHIL e WILLIAMS, 2019). Catalisadores com óxidos de metais de transição possuem propriedades ácido-base que auxiliam a decomposição da estrutura lignocelulósica ou nas reações de

desoxigenação para a formação de produtos mais estáveis (MORTENSEN *et al.* 2011; LIU *et al.* 2014).

A impregnação e a combinação de metais de transição têm sido utilizadas em busca de alta atividade e seletividade aos produtos desoxigenados, visando a obtenção de catalisadores mais estáveis (LIU *et al.* 2014). Óxidos metálicos favorecem as reações de desidratação, descarbonilação e craqueamento, e também auxiliam na desoxigenação através da remoção de oxigênio nas formas de CO_2 , CO e H_2O (JESUS, 2017).

Mortensen *et al.* (2011) apontam que catalisadores bifuncionais (sítios ácidos e metálicos) são ideais para esse processo, pois implica em dois aspectos: a ativação de compostos oxigenados, em que pode ser alcançado pela valência de uma forma de óxido de metal de transição ou em um cátion exposto suportado. Como está ilustrado na Figura 9, propõe-se que a ativação dos compostos oxigenados pelos metais aconteça nos sítios do metal ou na interface, indicando que os catalisadores metálicos possam ter afinidade por dois caminhos de reação diferentes, sendo ativos para reações de hidrodessoxigenação (MORTENSEN *et al.* 2011).

Figura 9 – Mecanismo de HDO utilizando catalisadores com metais de transição.



Fonte: Mortensen *et al.* (2011)

Os estudos com metais nobres mostram que esses materiais são eficientes para as reações de hidrodessoxigenação, porém são materiais de alto custo, além de limitada aplicação. Os metais de transição não nobres tem apresentado eficácia tão boa quanto as zeólitas, pois apresentam alta atividade, e além disso, custos mais baixos com relação aos metais preciosos. Alguns desses metais são o níquel, cobalto e molibdênio. (CHENG *et al.* 2017; JESUS, 2017).

Estudos com o metal de transição níquel indicam que essa substância apresenta boa seletividade a hidrocarbonetos e alta conversão para reações de desidrogenação, como no

trabalho desenvolvido por Zhang *et al.* (2014), no qual foi observado que na pirólise de guaiacol utilizando catalisadores de níquel suportado em óxidos mistos, foi obtida a conversão de 100% do material com seletividade para o cicloexano (86,4%) e formação de alto teor compostos fenólicos.

Arias *et al.* (2018) avaliaram o comportamento do catalisador de óxido misto NiAl e NiAlZr, em diferentes proporções metálicas, para reações de desidrogenação do ciclo-hexano, obtendo altas conversões, obtendo alta seletividade ao benzeno. Kumar *et al.* (2019) estudaram a pirólise catalítica de madeira de pinho utilizando os catalisadores Cu/zeólita, Ni/zeólita e CuNi/zeólita e observaram o aumento da proporção de hidrocarbonetos e aromáticos no bio-óleo com a utilização dos catalisadores bimetálicos.

Além do níquel, outro metal que apresenta eficiência para as reações craqueamento e desoxigenação é o cobalto. Estudos de Cheng *et al.* (2017) apontam que o cobalto possui alta atividade nas reações de hidrodessoxigenação em compostos modelos de bio-óleo, como guaiacol e fenol, além de possuir baixo custo.

Li *et al.* (2017) estudaram a pirólise catalítica de casca de arroz, utilizando catalisadores de Ni e Co impregnados no carvão da pirólise, e observaram que os catalisadores com metais de transição Ni e Co impregnados apresentaram alta seletividade, boa conversão para produtos voláteis da casca de arroz e que estes continuaram ativos após as reações. Outros pesquisadores estudaram esses metais combinados, como Tran *et al.* (2016) que utilizaram catalisadores bimetálicos de Ni e Co suportados em Al-MCM-41 na hidrodessoxigenação de guaiacol, e observaram que o uso dos metais de transição intensificou o craqueamento das carbonilas, aumentando a geração de hidrocarbonetos no bio-óleo.

Níquel tem sido usado como uma opção de baixo custo no refino de petróleo, como a conversão de ciclo-hexano em benzeno. No entanto, o seu uso também promove reações indesejadas ao processo de formação de hidrocarbonetos leves, como a hidrogenólise. A adição de outro metal ao níquel ou em catalisadores contendo níquel pode promover o aumento da seletividade para aromáticos e reduzir as reações indesejadas (XIA *et al.*, 2017; ARIAS *et al.* 2018). Devido a isso, investiga-se a utilização de outros metais adicionados ao níquel e cobalto, a fim de promover o aumento da seletividade para compostos aromáticos e reduzir reações indesejadas.

Propõe-se então a adição de molibdênio aos catalisadores bimetálicos, pois o Mo é um metal de transição de fácil incorporação à diversos sistemas catalíticos, possui grande aplicação comercial, além de promover alta seletividade aos compostos aromáticos na pirólise de

biomassa em estudos anteriores, devido às reações de aromatização e ciclização e promove formação de olefinas (TEIXEIRA *et al.* 2017; SILVA *et al.*, 2018).

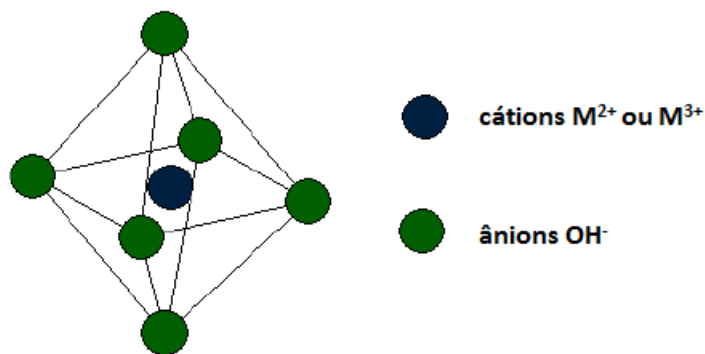
Metais ácidos são utilizados como base para a formação de catalisadores bimetálicos, como por exemplo o alumínio, que possui elevada acidez e área superficial, o que o torna de extrema importância para a estabilidade e atividade dos catalisadores bimetálicos. Porém, nas formas mais estudadas, como Al_2O_3 como base de catalisadores, foi observada formação de coque, pois este material é parcialmente transformado em boemita sob altas temperaturas. Outros suportes ácidos estudados, como sílica, apesar de mais estável, possui acidez fraca, portanto, baixa capacidade de craqueamento (CHENG *et al.* 2017). Navarro *et al.* (2018) estudaram diferentes frações de Al^{3+} em óxidos mistos de Mg-Al na pirólise de palha de trigo, observando que com o aumento da razão Mg/Al houve aumento da produção de gás e diminuição na produção de bio-óleo. Em contra-partida, o mesmo efeito causou um aumento na capacidade de desoxigenação do bio-óleo, melhorando a qualidade do líquido.

Logo, investiga-se a utilização de alumínio em sua forma de óxido para produção de catalisadores bimetálicos com metais de transição cobalto, níquel e molibdênio, em busca de catalisadores com maior acidez e estabilidade, alta atividade e baixa formação de coque. Uma das formas de se obter óxidos mistos de forma eficiente é pela utilização de materiais de hidróxidos duplos lamelares (LDHs) do tipo hidrotalcita, utilizados como precursores catalíticos, para obtenção de materiais óxidos com distribuição homogênea dos elementos (ARIAS *et al.* 2018).

2.3.2 Hidrotalcitas

Hidrotalcitas são argilas que possuem, em sua estrutura, ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxidos duplos com cátions metálicos, por isso, recebe o nome de Hidróxido Duplo Lamelares (HDL). Possuem a estrutura molecular semelhante à brucita, que possui fórmula $\text{Mg}(\text{OH})_2$, formando unidades octaédricas em que os cátions de Mg se localizam no centro das lamelas, e as hidroxilas, no vértices, formam lamelas neutras ligadas por força de Van der Waals ou ligações de hidrogênio (WIYANTOKO *et al.*, 2015). No caso da hidrotalcita, as unidades octaédricas intercaladas possuem cátion divalente e trivalente no centro, envolvido por seis grupos OH^- , onde os cátions possuem raios iônicos semelhantes (DEBEK *et al.* 2017), como mostra a figura 10.

Figura 10 – Unidade octaédrica das hidrotalcitas



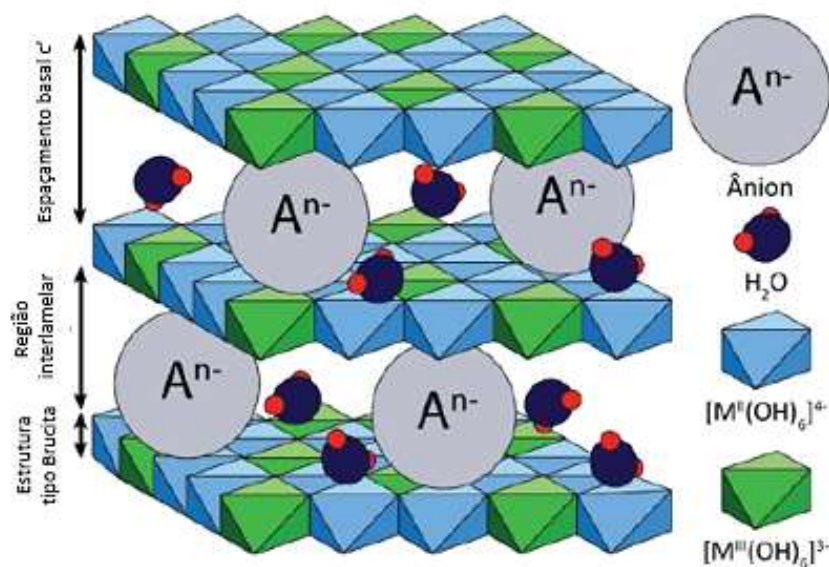
Fonte: Adaptado de Dębek *et al.* (2017)

Utilizando cátions com diferentes cargas de prótons, as lamelas são carregadas positivamente, em que as estruturas octaédricas são ligadas pelas arestas formando camadas paralelas, necessitando da presença de ânions hidratados entre as lamelas para compensar essa carga e estabilizar a estrutura da hidrotalcita (DĘBEK *et al.* 2017). A fórmula geral da hidrotalcita se dá pela Equação 1:

$$[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2](An_{x/n}^-) \cdot mH_2O \quad (1)$$

em que M^{2+} se refere ao cátion divalente, M^{3+} ao cátion trivalente, A^{n-} se refere ao ânion interlamelar com número de oxidação n (como CO_3^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, etc), x é a fração molar de metal trivalente e m é o estado de hidratação do HDL (LOPES, ZOTIN e PALACIO, 2018). A Figura 11 apresenta a estrutura da hidrotalcita, em que as moléculas de água completam os espaços vazios entre as lamelas.

Figura 11 – Representação da estrutura da hidrotalcita



Fonte: Adaptado de Dębek *et al.* (2017).

Por ter alta área superficial, pureza de fase e estabilidade em sua estrutura, a hidrotalcita apresenta-se como boa trocadora de íons, podendo ser utilizado como catalisadores ou suporte de catalisadores, adsorventes, etc. (WIYANTOKO *et al.*, 2015). Ao aquecer a hidrotalcita, uma estrutura amorfa de óxidos metálicos mistos é formada, com fórmula $M^{2+}M^{3+}(O)$. Esta nova estrutura possui alta estabilidade térmica e o tamanho dos cristais são muito pequenos, o que aumenta a sua área superficial (CHEN *et al.* 2018; LOPES, ZOTIN e PALACIO, 2018). Portanto, a hidrotalcita se mostra como um material promissor para a formação de catalisadores de óxidos mistos, devido à sua capacidade de ampliar a gama de composição química, troca iônica e alta reatividade na superfície (WIYANTOKO *et al.*, 2015).

As relações de metais divalentes e trivalentes na camada da hidrotalcita determina sua densidade eletrônica, influenciando em propriedades como a cristalinidade e a capacidade de troca iônica, em que é indicado que, para se obter fases puras de hidrotalcitas, os valores de x devem variar entre 0,2-0,33. Para a síntese de hidrotalcitas, deve-se utilizar cátions metálicos com raio iônico entre 0,50Å a 0,75Å e coordenação octaédrica (VIEIRA, 2009).

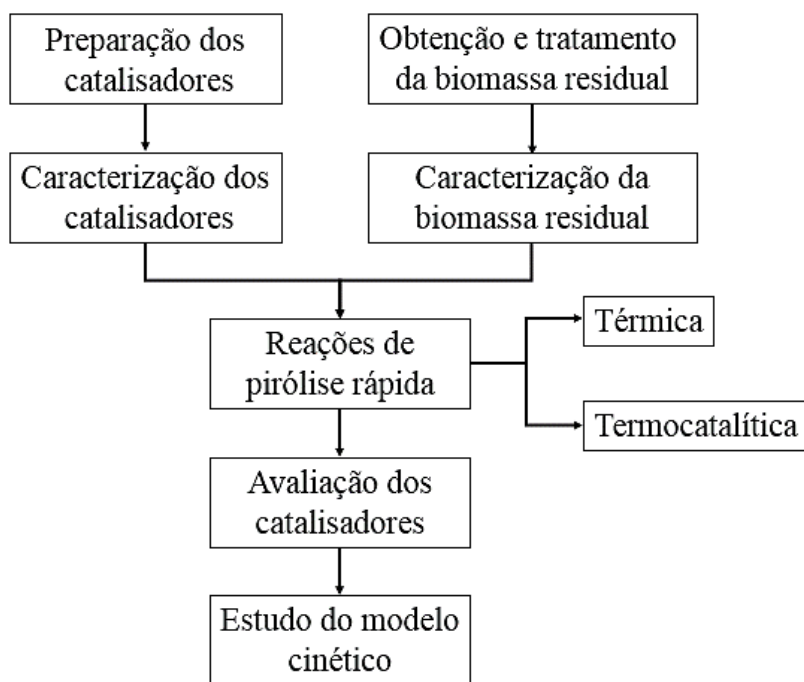
Devido ao seu tamanho grande e sua eletronegatividade nos lados opostos de sua estrutura, o ânion tereftalato proporciona uma expansão do espaço entre as lamelas da hidrotalcita. Ocorre uma diminuição da energia de repulsão entre as camadas, o que lhe confere estabilidade, fazendo com que o tereftalato seja uma boa opção para a adição de cátions na camada (ARIAS *et al.* 2018).

A utilização de valores mais altos de x tem sido investigada, pois maiores conteúdos de metais M^{3+} na síntese dos precursores têm obtido óxidos mistos com melhores efeitos sinérgicos (ARIAS *et al.* 2013). Pesquisas reportam a utilização de hidrotalcitas com valores de x mais altos que 0,5, utilizando tereftalato (TA) como ânion de compensação como CoMgAl-TA e NiMnAl-TA (COELHO *et al.* 2015), MgAl-TA (NANGOI *et al.* 2018) e NiAl-TA e NiAlZr-TA (ARIAS *et al.* 2018).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentadas as etapas de como este trabalho foi desenvolvido, assim como os materiais e equipamentos que foram utilizados. Assim, as etapas realizadas foram: preparação e caracterização dos catalisadores de óxidos metálicos de níquel, cobalto, alumínio e molibdênio, obtenção e caracterização da biomassa residual lignocelulósica, avaliação da pirólise rápida (térmica e termocatalítica) utilizando os catalisadores previamente preparados, estudo cinético da pirólise rápida da biomassa residual, conforme apresentando na Figura 12.

Figura 12 – Fluxograma das etapas do trabalho.



Fonte: A Autora, 2019.

3.1 MATERIAIS

Os equipamentos, reagentes e outros materiais utilizados neste trabalho estão apresentados no Apêndice A.

3.2 SÍNTESE DAS HIDROTALCITAS E DOS CATALISADORES DE ÓXIDOS MISTOS

Foram preparados 4 catalisadores de óxidos mistos, utilizando como material precursor a hidrotalcita (HDL). Os catalisadores preparados foram: NiAl, 10%Mo/NiAl, CoAl e 10%Mo/CoAl.

A síntese dos precursores de HDL-NiAl e HDL-CoAl foi realizada com base nos trabalhos de Arias *et al.* (2018) e Liao *et al.* (2018), utilizando o tereftalato ($C_8H_4O_4$)²⁻ como ânion de compensação. A impregnação do molibdênio foi realizada pelo método de impregnação a umidade incipiente, baseado no trabalho de Teixeira *et al.* (2017).

Os precursores foram sintetizados pelo método de co-precipitação com controle de pH e temperatura. Os reagentes foram adicionados simultaneamente, em proporções estequiométricas calculadas a partir da fórmula geral da hidrotalcita: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$, utilizando a fração molar de Al^{3+} igual a $x = 0,8$. O ácido tereftálico foi adicionado em excesso de 10% molar, para favorecer a incorporação do ânion tereftalato entre as lamelas da hidrotalcita.

A síntese do material precursor HDL-NiAl ocorreu com uso de duas soluções A e B de 100 mL, cada. A solução A foi preparada contendo os sais: nitrato de níquel, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e nitrato de alumínio, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. A solução básica B foi preparada utilizando: hidróxido de sódio, NaOH e ácido tereftálico, $C_8H_6O_4$, fontes de íons hidroxila e tereftalato.

Ambas as soluções foram preparadas em béquer, usando água aquecida à 65°C, e posteriormente transferidas para dois funis de separação, para adição simultânea, gota a gota, à um balão de 3 bocas contendo 200 mL de água deionizada aquecida a temperatura de 65°C, sob agitação vigorosa em um agitador magnético com controle de temperatura, mantendo o pH em uma faixa constante entre 6,3 - 6,8, para obtenção de catalisadores com boa cristalinidade. Após mistura completa, a solução foi mantida sob agitação e aquecimento a 50°C, durante 4 horas. Após esse período, o controlador de temperatura foi desligado e a solução foi mantida sob agitação em temperatura ambiente durante 18h, para envelhecimento da solução mãe. O sistema montado para a síntese está representado na Figura 13.

Figura 13 – Sistema de síntese de hidrotalcitas.



Fonte: A Autora, 2019.

O precipitado formado foi lavado e filtrado à vácuo, com água deionizada aquecida, para a remoção de nitratos e íons Na^+ , até atingir pH neutro. Após filtração, a torta obtida foi levada à estufa para secagem, durante 12h a temperatura de 70°C . A torta seca foi colocada em dessecador por 30 minutos, para esfriamento em atmosfera livre de umidade.

A síntese do material precursor HDL-CoAl foi realizada de forma análoga à metodologia utilizada anteriormente, no item 3.2.1 (para o precursor HDL-NiAl), modificando apenas o reagente para a solução A: os sais utilizados foram o nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e nitrato de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, mantendo o pH constante entre 9-10.

Para obter os catalisadores de óxidos mistos NiAl e CoAl, os materiais precursores foram calcinados em forno tipo mufla a 650°C por 3 horas, com uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

O ânion molibdato foi impregnado utilizando a técnica de impregnação por umidade incipiente, na qual o volume de solução do sal precursor não excede o volume de poros do suporte (CAMPANATI, FORNASARI e VACCARI, 2003). Os cálculos para a preparação dos catalisadores suportados estão descritos no Apêndice B. A incorporação do metal molibdênio foi realizada por meio da impregnação dos catalisadores preparados anteriormente de NiAl e

CoAl, pelo método de umidade incipiente. Os catalisadores NiAl e CoAl foram utilizados como suporte para o metal molibdênio. Os catalisadores foram preparados com 10% de Mo para obtenção de 10%Mo/NiAl e 10% Mo/CoAl. O reagente utilizado como sal precursor do molibdênio foi o heptamolibdato de amônio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS HIDROTALCITAS E CATALISADORES

Neste item são descritas as caracterizações realizadas nos materiais precursores do tipo hidrotalcita, nos catalisadores de óxidos mistos e na biomassa residual utilizada como matéria-prima da pirólise catalítica. As técnicas utilizadas foram: análise termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (DTG), análise cristalográfica (DRX), análise química (FT-IR), análise elementar dos metais (EDX), análise textural (BET), análise elementar CHN/O e análise imediata.

3.3.1 Análise termogravimétrica e térmica diferencial (ATG/DTG)

Análises por termogravimetria foram realizadas nos hidróxidos duplos lamelares a fim de avaliar a estabilidade térmica do material sintetizado. A técnica avalia a variação da massa da amostra em uma termobalança, sob atmosfera controlada, em função da elevação programada de temperatura, a uma taxa de aquecimento constante. Os resultados são apresentados quantitativamente através de termogramas, onde as curvas de perda de massa são apresentadas em função da temperatura ou do tempo (RODRIGUES, 2007).

As análises termogravimétricas das hidrotalcitas foram realizadas no instrumento TGA 2 Star System, da marca METTLER TOLEDO, utilizando vazão de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 gasoso, variando a temperatura de 30 a 900°C com uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Petroquímica (LPQ), localizado no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da UFPE.

3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raio-X foi utilizada para avaliar a cristalinidade do material precursor do tipo hidrotalcita e dos catalisadores de óxidos mistos obtidos. Essa análise consiste na identificação dos planos reticulares dos sólidos utilizando um feixe de raio-X em determinadas angulações de emissão. Através dessa análise, é possível calcular o valor das

distâncias interplanares das famílias de planos especificadas, pela equação de Bragg, que estabelece uma relação matemática entre o valor de “d” (distância interplanar) e o ângulo de incidência da radiação (RODRIGUES, 2007). A equação de Bragg (2) é conhecida por:

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (2)$$

em que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação (Å), d é a distância interplanar (Å) e θ é o ângulo de incidência da radiação sobre o plano.

A análise de difração de raio-X registra a intensidade da radiação 2θ (eixo y) que incide sobre a amostra de acordo com o ângulo de análise (eixo x), onde picos são registrados quando a equação de Bragg é satisfeita. Cada pico registrado indica uma determinada família de planos, obtendo-se, para cada uma delas, um valor de “d” especificado. A partir dos valores das distâncias interplanares obtidas para cada família de planos, é possível obter experimentalmente os índices de Miller. (RODRIGUES, 2007). Para avaliar a cristalinidade do material, deve-se comparar os dados obtidos experimentalmente com valores da literatura e com valores padrões do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

O equipamento utilizado para a análise foi o difratômetro da marca Bruker, modelo D2-Phaser, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54$ Å) e as especificações para a análise do material em pó foram: passo angular 0,02°, com uma velocidade de varredura de 2°·min⁻¹, com faixa angular de varredura 2θ de 5 a 80°, e velocidade de rotação do goniômetro de 15 rpm. As ferramentas utilizadas no difratômetro foram um feixe convergente de 1mm, um *air-scatter* de 3 mm e um filtro de Ni de 0,5 mm. O *air scatter* e o filtro de Ni foram utilizados para diminuir os efeitos da fluorescência do Fe. A análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia dos Aglomerados (LabTag), do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UFPE.

3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para avaliar qualitativamente os grupos funcionais e ligações químicas presentes nos precursores de hidrotalcita e nos catalisadores calcinados.

O gráfico gerado a partir da análise chama-se espectro, onde é feita a leitura da transmitância da absorção em frequências do infravermelho pelo material variando com o comprimento de onda da radiação (faixa do infravermelho de 12.800 a 10cm⁻¹) (TEIXEIRA, 2015; SANTOS 2017).

Conforme descrito em Teixeira (2015), os grupos funcionais da amostra absorvem frequências características no infravermelho, dando origem à bandas específicas no espectro, onde se relaciona a absorbância com a transmitância pela equação de Beer (equação 3):

$$A_b = \log_{10} (1/T_r) \quad (3)$$

em que A_b representa a absorbância e T_r a transmitância.

Os valores do espectro podem ser comparadas com a literatura para se obter informações sobre a estrutura das substâncias químicas do material. É um método bastante utilizado no estudo de compostos orgânicos e inorgânicos, e pode-se aplicar em uma ampla variedade de amostras, como líquidas, gasosas e sólidas (cristalinas ou amorfas) (SANTOS, 2017).

A análise das hidrotalcitas foram realizadas no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LabRefino-LaTecLim), localizado no LITPEG – UFPE. O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), da marca Bruker modelo Tensor 27, usando 30 varreduras, na faixa comprimento de onda de 4000 a 500 cm^{-1} .

As análises dos catalisadores foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC), LITPEG – UFPE, utilizando o Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, na faixa de comprimento de onda 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.4 Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (ED-XRF)

A técnica Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (ED-XRF) consiste na excitação de elétrons da camada de valência seguida da emissão de raios-X pelos elementos químicos que compõem a amostra, possibilitando a identificação qualitativa e quantitativa dos mesmos na amostra (SANTOS, 2017).

As análises foram realizadas para obtenção da análise química elementar do percentual de metais presentes nos catalisadores. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, da marca Rigaku, modelo NEX DE VS 60 kV, com canal K-Sr de tensão 35 kV e 60 kV, com corrente de 300 mA, e tempo de medição de 100s.

3.3.5 Área superficial específica por adsorção e dessorção de N₂

A análise textural dos catalisadores foi realizada por adsorção/dessorção de nitrogênio, para determinação das isotermas de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH). Essa técnica permite obter informações através dos métodos BET e BJH, como área superficial específica, volume de poros, tamanho médio dos poros dos materiais e distribuição de poros. As isotermas são expressas pelo volume de gás adsorvido/dessorvido em relação à pressão relativa do sistema (NASCIMENTO *et al.* 2014).

O equipamento utilizado foi o analisador ASAP 2020, da marca Micromeritics, no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LabRefino-LaTecLim) da UFPE. Para a análise de cada catalisador, foram pesados 0,2 g de material, que foi previamente tratado por degaseificação a vácuo a temperatura de 300°C para remoção de impurezas adsorvidas na superfície. As isotermas de adsorção e dessorção e área superficial específica foram medidas utilizando atmosfera de nitrogênio gasoso à -196 °C, em intervalos de 0 a 1 de pressão relativa (P/Po).

3.4 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA RESIDUAL

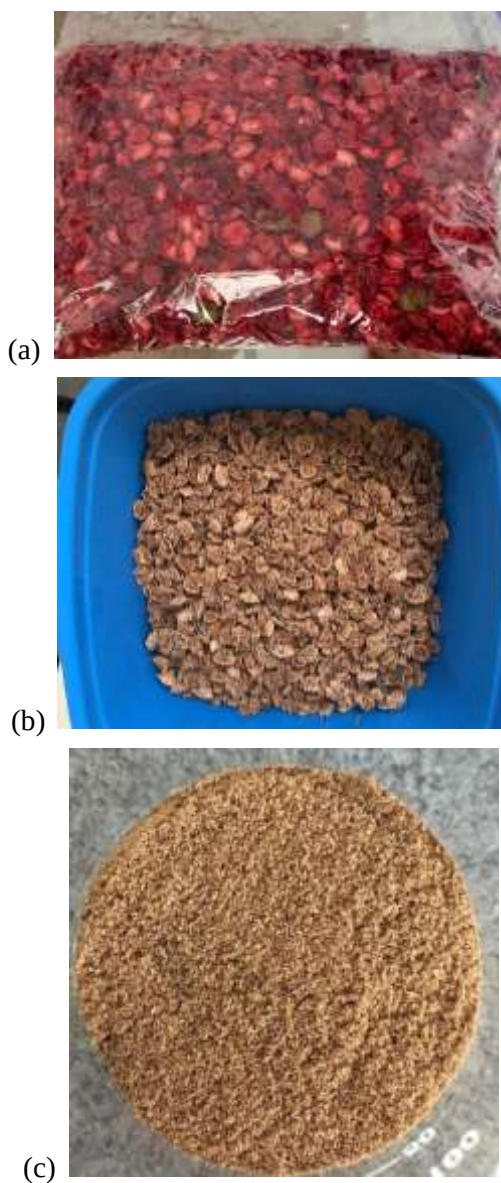
Para este estudo, foi utilizada como matéria-prima para a reação de pirólise, os resíduos agroindustriais de acerola (caroços e casca), fornecidos pela Niagro Nichirei do Brasil Agrícola Ltda., empresa do ramo de alimentos, que produz polpas, sucos e concentrados, localizada na cidade de Petrolina-PE. Neste tópico, serão descritos os procedimentos de preparação da biomassa para a reação e as análises realizadas sobre a mesma para estudo do seu potencial energético.

3.4.1 Preparação da biomassa residual

Os resíduos produzidos na fabricação de polpas e sucos concentrados são, em sua maioria, caroços e cascas de acerola. A biomassa fornecida para o estudo foi seca à 80 °C por 12 horas, e posteriormente, triturada em um micro moinho de facas, modelo Wiley TE 648, da marca Tecnal. Após trituração, a biomassa foi peneirada utilizando peneiras de aço inox para análise granulométrica, da marca A-bronzinox, com abertura de 25 mesh, para obtenção de partículas menores que 0,710 mm. A Figura 14 apresenta as biomassas residuais de acerolas (a)

in natura, (b) secas e (c) trituradas/peneiradas, respectivamente, para posteriores análises e aplicação.

Figura 14 – Biomassa residual (caroços e cascas) de acerola (a) *in natura*, (b) seca e (c) triturada/peneirada.



Fonte: A Autora, 2019.

3.4.2. Análise termogravimétrica da biomassa residual via (ATG/DTG)

A análise termogravimétrica e térmica diferencial da biomassa residual de acerola foi realizada no instrumento TGA 2 Star System, da marca METTLER TOLEDO, utilizando vazão de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 gasoso, variando a temperatura de 30 a 900°C com uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Petroquímica

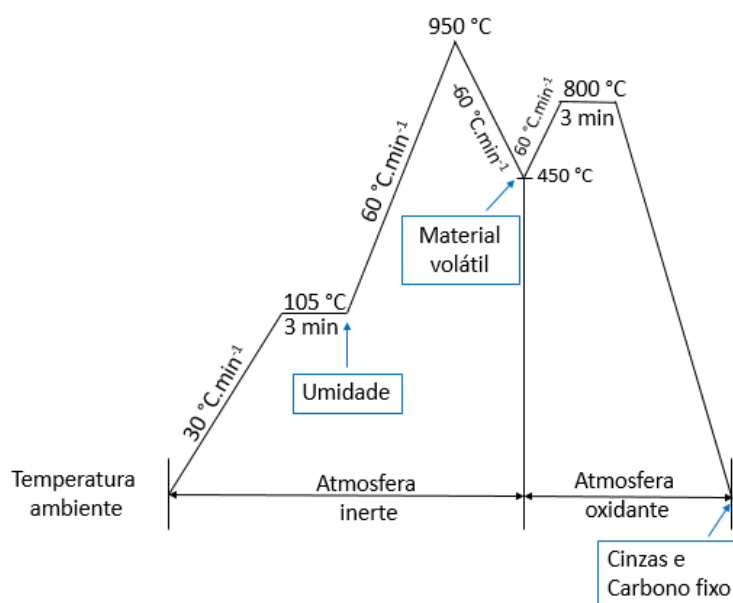
(LPQ), localizado no LITPEG. A técnica visa avaliar a degradação da estrutura da biomassa lignocelulósica frente ao tratamento térmico.

3.4.3 Análise imediata da biomassa residual

Para o estudo do teor de umidade, teor materiais voláteis, teor de cinzas e teor de carbono fixo, a análise imediata da biomassa foi feita utilizando termogravimetria, utilizando os padrões da norma da ASTM D7582-15, que fornece o registro do peso continuamente com o método de aquecimento. A análise foi realizada no analisador termogravimétrico STA 449 F3 Júpiter®, da marca NETZSCH, baseando-se no método descrito em Cai *et al.* (2017).

Inicialmente, utilizando N₂ gasoso como atmosfera inerte com vazão de 50 mL·min⁻¹, a análise foi feita variando a temperatura de 30 a 105°C sob uma taxa de 30 °C·min⁻¹, e mantida a temperatura de 105 °C por 3 minutos, para medir o teor de umidade. Após esse tempo, a temperatura foi elevada, a uma taxa de 60 °C·min⁻¹, até atingir 950 °C, e logo em seguida, uma taxa de resfriamento de 60 °C·min⁻¹ foi aplicada, até a atingir 450 °C, para avaliação do teor de material volátil. A partir deste ponto, o gás é alterado para ar sintético, sob fluxo de 50 mL·min⁻¹, e uma rampa de 60°C·min⁻¹ é aplicada para atingir a temperatura de 800°C, mantendo essa temperatura por 3 minutos, seguido do resfriamento. O esquema da análise está apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Método de análise imediata adaptado da norma ASTM D7582-15



Fonte: Adaptado de Cai *et al.* (2017)

O teor de umidade (U), em percentual, é calculado utilizando a Equação 4:

$$Umidade (U) = \frac{W-B}{W} * 100 \quad (4)$$

em que W é a massa inicial da amostra (mg) e B é a massa após a secagem do material (mg).

A determinação do teor de material volátil (MV), em percentual, é calculada pela Equação 5:

$$Material\ volátil (MV) = \frac{B-C}{W} * 100 \quad (5)$$

em que C é a massa da amostra (mg) após atingir a temperatura de 950°C baixar para 450°C.

O percentual do teor cinzas (CZ) é determinado pela seguinte equação 6:

$$Cinzas (CZ) = \frac{D}{W} * 100 \quad (6)$$

em que D é a massa do resíduo (mg) restante após o teste de cinzas.

O teor de carbono fixo (CF) é calculada pela Equação 7:

$$Carbono\ Fixo (CF) = 100\% - U - MV - CZ \quad (7)$$

3.4.4 Análise elementar CHN/O

A análise elementar é uma técnica utilizada para obter o percentual de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) em uma amostra. A técnica se baseia no método de Pregl-Dumas, em que se realiza a combustão da amostra em atmosfera de oxigênio puro, e com o detector TCD (detector de condutividade térmica), o equipamento faz a quantificação dos gases resultantes da combustão (SANTOS, 2017). O teor de oxigênio (O) é obtido pela diferença de percentual dos outros teores analisados. O poder calorífico superior é um importante parâmetro para a modelagem e simulação de processos de geração de energia por meio da combustão. O poder calorífico superior foi calculado pela Equação 8 proposta por Choi *et al.* (2014):

$$Poder\ calorífico\ superior (HHV) = 0,2322 * \%C + 0,764 * \%H + 0,1325 * O - 0,4479 \quad (7)$$

A amostra de biomassa residual de acerola foi realizada no laboratório do Grupo de Pesquisa de Petróleo e Energia da Biomassa (Lab. PEB), do Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) localizado na Universidade Federal de Sergipe (UFS), utilizando o equipamento CHN628, da marca LECO. O equipamento foi operado com os gases hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%), sob temperatura de 950 °C no forno primário e 850 °C no Afterburner, e calibrado com padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) utilizando range de massa entre 10 – 200 mg. As razões atômicas foram calculadas e determinadas pelas equações: $H/C = ((\%C/12)/(\%H/1))$; $O/C = ((\%O/16)/(\%C/12))$. Os resultados obtidos foram tratados no Software CHN628 versão 1.30.

3.5 PIRÓLISE DA BIOMASSA RESIDUAL ACOPLADA A GC-MS

As reações de pirólises térmicas e termocatalíticas foram realizadas no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LabRefino-LaTecLim) da UFPE, utilizando como micropirólizador o μ -reactor Frontier Tandem modelo Rx-3050TR, com dois módulos de reação, combinado com um sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), modelo GCMS Shimadzu QP2020.

O tempo de permanência da reação foi de 0,30 min, com temperatura de interface a 300°C. A coluna utilizada para a análise por GC-MS foi a SH-Rtx-5 (fase estacionária 5% Fenil, 95% Dimetilpolisiloxano) com espessura de filme de 0,25 μ m, 0,25 mm de diâmetro, 60 m de comprimento. Hélio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão de 1 mL·min⁻¹. A programação da análise foi feita da seguinte forma: temperatura inicial de 45 °C por 5 minutos, seguida de um aumento de temperatura para 280 °C, com uma rampa de 5 °C·min⁻¹, por 18 minutos. A temperatura do injetor foi de 250 °C, trabalhando no modo de injeção *Split* de 1:50. A temperatura de interface do GC-MS foi de 290 °C. Na programação do espectrômetro de massas, a temperatura de operação usada na fonte de ionização foi de 250°C com fragmentação por elétrons a 70 eV e faixa de varredura do analisador quadrupolo entre m/z de 40 a 400 no modo de aquisição de varredura linear (SCAN).

Foram utilizadas amostras de 200 μ g de biomassa para as reações de pirólise não-catalítica e catalítica. As amostras de biomassa foram colocadas em cadinhos e cobertas por uma camada de lã de quartzo, para injeção manual no reator. Para o sistema catalítico, adicionou-se o catalisador após a pesagem da biomassa, em proporção 5:1 (m/m) de catalisador:biomassa, e posteriormente a camada de lã de quartzo.

O processamento e interpretação dos cromatogramas obtidos por GC-MS foi realizado baseado na integração dos picos cromatográficos e atribuição de estruturas moleculares pelo banco de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), como também pela comparação com dados da literatura. A similaridade utilizada no confronto entre os espectros de massas experimentais de cada pico cromatográfico com o teórico do banco de dados foi realizada admitindo um nível de similaridade entre eles igual ou superior a 90%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados referentes às caracterizações dos materiais precursores sintetizados, bem como dos catalisadores preparados e da biomassa lignocelulósica residual utilizada como matéria prima para a conversão em produtos precursores de bio-óleo, a partir da pirólise térmica e catalítica. Também estão apresentados os dados referentes aos produtos formados pela pirólise térmica e catalítica, analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa, permitindo analisar quais as melhores condições para obtenção de produtos desoxigenados e com cadeias próximas às faixas de gasolina e diesel.

4.1 AVALIAÇÃO DA BIOMASSA RESIDUAL

O conhecimento das propriedades químicas e térmicas da biomassa é de fundamental importância para esse estudo, a fim de avaliar o potencial energético da matéria-prima estudada e determinar se a mesma poderá ser aproveitada para fins bioenergéticos. Para isso, estudou-se as propriedades químicas e térmicas da biomassa lignocelulósica residual de caroço e casca de acerola, que serão analisadas nesta seção.

4.1.1 Caracterização físico-química da biomassa lignocelulósica

A Tabela 1 apresenta os dados das propriedades físico-químicas da estrutura lignocelulósica da biomassa residual da acerola, obtidos através da análise imediata de umidade, teor de cinzas, teor de material volátil e teor de carbono fixo, e a análise elementar CHN/O.

Tabela 1 – Análise elementar e imediata da biomassa residual da acerola.

Parâmetro	Teor (% m/m)
Teor de umidade	2,1
Materiais Voláteis	71,6
Cinzas	5,6
Carbono fixo	20,8
Carbono (C)	47,7
Nitrogênio (N)	1,4
Hidrogênio (H)	6,3
Oxigênio (O) ^a	44,6
HHV ^b (MJ·kg ⁻¹)	21,4

Fonte: A Autora, 2019.

^a Calculado por diferença, desconsiderando os valores de cinzas

^b Sigla em inglês para “Poder calorífico superior” (higher heating value)

O teor de umidade dos resíduos de acerola seco igual a 2,1 % corroboram com estudos de Silva *et al.* (2020), que utilizaram o mesmo tipo de matéria-prima para um estudo de viabilidade desses resíduos em processos térmicos, indicando que a biomassa estudada possui teor de umidade dentro do limite recomendado.

Como visto no item 2.3.1.1, para a formação de bio-óleo, são desejáveis altos valores de materiais voláteis, que são substâncias (exceto a água) que tendem a vaporizar em condições adequadas. Os resíduos de acerola apresentaram teor de voláteis de 71,6 %. Resultados semelhantes foram encontrados por Silva *et al.* (2020) para a biomassa residual de acerola seca à 75 °C, com teor de voláteis de aproximadamente 77 %. Outras biomassas pirolisadas da literatura também foram comparadas, como a casca de amendoim (70 %) e a palha de trigo (64,5 %), em Fermanelli *et al.* (2020) e a casca de laranja, utilizada por Lopez-Velazquez *et al.* (2013), com 74,6 % do teor de voláteis. A formação desses compostos está associado à vaporização e degradação térmica dos extrativos e degradação térmica de celulose e hemicelulose, ou seja, quanto maior a composição desses dois compostos na biomassa, maior será o rendimento de bio-óleo (ZHAO, JIANG e CHEN, 2017).

O teor de carbono fixo (20,8 %) mostra-se coerente com o esperado para biomassa residual de acerola, seca a 75 °C, estudada recentemente por Silva *et al.* (2020), que apresentou

teor de carbono fixo de aproximadamente 20,3 % e semelhante aos resultados de outras biomassas pirolisadas, como a palha de trigo (21 %) e espiga de milho (16,2 %), apresentados em Jesus (2017), e a casca de laranja (16,7 %) estudada por Lopez-Velazquez *et al.* (2013).

O teor de cinzas da biomassa acarreta na formação de resíduos sólidos inorgânicos que se incorporam ao bio-carvão, como visto no item item 2.3.1.1. Segundo Tröger, Richter e Stahl (2013), para um processo pirolise rápida eficaz, recomenda-se teores de cinzas na biomassa inferiores a 15 %. Os resíduos de acerola apresentaram teores relativamente abaixo do limite recomendado (5,6 %). O teor de cinzas deste trabalho também se assemelham com os resultados obtidos por Lopez-Velazquez *et al.* (2013), em que as cascas de laranja apresentaram 3,1 % de cinzas, e com os valores do trabalho de Silva *et al.* (2020) que apresentaram teores de cinzas para resíduos de acerola de 2,7 %.

O resultado da análise elementar apresentou altos teores de carbono e oxigênio, sendo os principais compostos que constituem a estrutura lignocelulósica da biomassa, e os teores de hidrogênio e nitrogênio, por sua vez, apresentaram-se em baixas concentrações. Estes resultados corroboraram com valores obtidos por Silva *et al.* (2020).

O alto teor de carbono indica que a biomassa residual de acerola pode possuir alta capacidade de ser reutilizado e recuperado como biocarvão após processos térmicos. Silva *et al.* (2020) analisaram os agrupamentos químicos através de análise de infravermelho e identificaram agrupamentos oxigenados nos compostos da biomassa, como fenóis, aldeídos, álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos, assim como altos teores de oxigênio pela análise elementar.

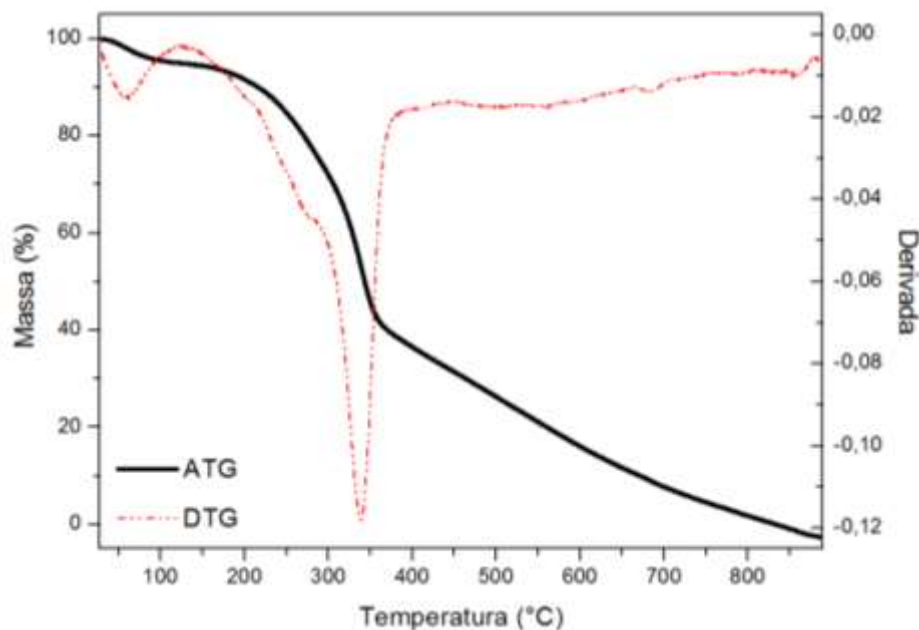
O poder calorífico superior (HHV) de $21,4 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ apresentou resultado próximo ao encontrados por Silva *et al.* (2020) para resíduos de acerola ($20,9 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), que indicaram elevado valor de calor de combustão quando comparados com outras biomassas lignocelulósicas, como o bagaço de cana ($18,0 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) e o caule de trigo ($16,1 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), reforçando ainda mais o alto potencial energético dos resíduos de acerola.

4.1.2 Decomposição térmica da biomassa via análise termogravimétrica e diferencial térmica (ATG/DTG)

A análise termogravimétrica (ATG) e a curva diferencial térmica (DTG) foram utilizadas para analisar a decomposição da biomassa residual de acerola, através de perda de massa da amostra em relação ao tempo e a temperatura, para obtenção de parâmetros térmicos úteis na otimização de processos termoquímicos.

Na Figura 16, o gráfico apresenta o perfil da perda de massa da amostra de biomassa, através dos gráficos da ATG/DTG variando a temperatura de 30°C a 900°C.

Figura 16 - Termogramas (ATG/DTG) da biomassa residual de acerola



Fonte: A Autora, 2019.

A partir das curvas da análises termogravimétricas (ATG) da biomassa e da diferencial térmica (DTG), pode-se observar que a amostra apresenta quatro estágios significativos de perda de massa, semelhantes aos resultados obtidos de Silva *et al.* (2020) para a degradação térmica de resíduos de acerola, e próximos aos resultados de degradação térmica de outras biomassas lignocelulósicas, como Félix *et al.* (2017) que avaliaram a degradação térmica do eucalipto.

O primeiro estágio se apresenta no intervalo de 30 °C a 120 °C, com 5,0 % de perda de massa devido à desidratação da biomassa por remoção da umidade residual. A segunda região, de 120 °C a 210 °C, corresponde a 4,3 % de perda de massa, pode ser atribuído à vaporização de extrativos voláteis. O terceiro estágio de perda de massa encontra-se na faixa de temperatura entre 210 °C e 400 °C, onde foi observada a maior perda de massa (58,8 %) associada às reações de desidratação dos grupos hidroxilas –OH presentes nas moléculas dos polissacarídeos menos estáveis.

Félix *et al.* (2017) atribuem a perda de massa entre 230°C e 390°C à degradação de hemicelulose, que é o composto menos estável da biomassa, e parcial degradação da lignina e celulose. Nesta faixa de temperatura, também é associada ao início das reações de pirólise, com a formação de produtos voláteis, como ácido acético e compostos intermediários como açúcares

(majoritariamente, o levoglucosan), como sugerem os resultados da análise imediata (item 4.1.1), e também a liberação de gases CO e CO₂. Os autores também associam a degradação completa da celulose entre as temperaturas de 290°C a 400 °C, em que ocorrem as quebras de ligações glicosídicas dos polissacarídeos associadas à formação de ácido acético, metanol e acetona. O estudo de Chen *et al.* (2019) avaliou a degradação térmica dos compostos lignocelulósicos isolados, o qual confirma a degradação da hemicelulose e baixa degradação da celulose dentro desta faixa de temperatura. Os autores associam a alta perda de massa da hemicelulose à sua estrutura amorfa e desordenada, que facilita a degradação às baixas temperaturas. Já a celulose possui uma estrutura ordenada, sendo, então, um composto termicamente estável.

O quarto estágio ocorre a partir de 400°C, onde acontece a degradação da biomassa até aproximadamente 800°C e há formação de resíduo sólido do tratamento térmico (bio-carvão e cinzas). Chandran *et al.* (2019) associam o estágio final à decomposição gradual da lignina, que degrada em temperaturas acima de 750°C. Para Félix *et al.* (2017), é nesta etapa que ocorre a formação de alcatrões pesados e hidrocarbonetos aromáticos. Entende-se que a ampla faixa de temperatura para degradação da lignina possivelmente se associa ao fato de que a mesma é um composto altamente estável, por possuir anéis aromáticos com ramos abundantes em sua estrutura, que envolve diversas ligações químicas a serem quebradas com aumento da temperatura (CHEN *et al.* 2019).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS HIDROTALCITAS E CATALISADORES

Neste trabalho, catalisadores de NiAl, CoAl, 10%Mo/NiAl e 10%Mo/CoAl foram preparados a partir de materiais precursores do tipo hidrotalcita. Estes materiais foram caracterizados pelas principais técnicas de análise, a fim de comprovar a formação da estrutura da hidrotalcita, assim como a formação da mistura de óxidos metálicos após calcinação.

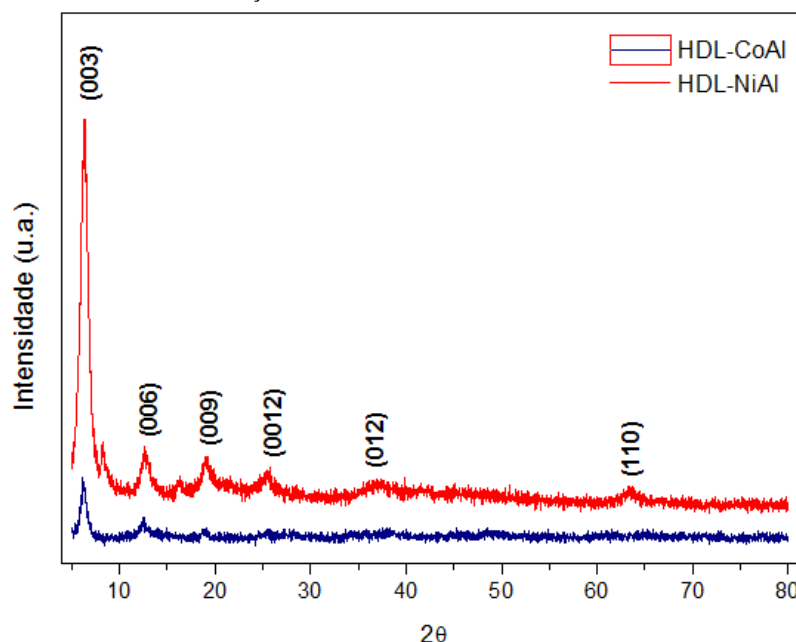
4.2.1 Caracterização das hidrotalcitas

Os materiais precursores de hidróxidos duplos lamelares (HDLs), que foram previamente sintetizados, foram caracterizados de forma a comprovar a formação da estrutura de hidrotalcita com a incorporação do tereftalato como ânion de compensação. Foram estudadas as estruturas cristalinas (DRX), as ligações químicas (FTIR) e a degradação térmica dos materiais.

4.2.1.1 Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X (DRX) das hidrotalcitas HDL-NiAl e HDL-CoAl, obtidos nas faixas de 2θ nas faixas de 5 a 80° são apresentados na Figura 17.

Figura 17 – Padrões de difração de raios-X das hidrotalcitas HDL-NiAl e HDL-CoAl.



Fonte: A Autora, 2019.

A amostra HDL-NiAl apresentou picos bem definidos nos ângulos de difração 2θ iguais a 6,37°, 12,67°, 19,07°, 25,29° e 63,47°, que representam, respectivamente, os planos de reflexão (003), (006), (009), (0012) e (110). Materiais semelhantes apresentaram resultados que corroboram com os deste estudo, como a Ni/Al-LDH no trabalho de Zhang *et al.* (2016) e Zn/Ni/Al HTLCs do estudo de Zhao *et al.* (2019).

Na amostra HDL-CoAl, pode-se observar reflexões bem definidas apenas nos ângulos 6,26° e 12,48°, correspondente aos planos (003) e (006), um pico menos acentuado e mais largo em $2\theta = 18,89^\circ$, correspondente à (009). Outras reflexões não foram observadas no difratograma, evidenciando que este material é menos cristalino do que HDL-NiAl. Resultados semelhantes ao da HDL-CoAl foram observados por Lin *et al.* (2019), que evidenciaram a formação de reflexões típicas de hidrotalcita nos materiais de Co-HDL e CoMg-HDL.

Os três primeiros picos dos difratogramas dos dois materiais precursores, abaixo de $2\theta = 30^\circ$, apresentaram comportamento nítidos e simétricos para valores de espaços basais,

similares à materiais de HDLs da literatura, como nos trabalhos de Coelho *et al.* (2015), Arias *et al.* (2018) e Zhao *et al.* (2019).

O comportamento das hidrotalcitas apresentam características similares à estrutura do material do tipo hidrotalcita, que possui uma sequência de empilhamento de 3 lamelas por célula unitária, pertencendo ao grupo espacial 3R, geralmente com simetria romboédrica.

Considerando esta estrutura, foram calculados parâmetros de células unitárias através das equações $c = 3d(003)$ e $a = 2d(110)$. O parâmetro c varia de acordo com o ânion de compensação e o grau de hidratação do material, e o valor de a corresponde à distância entre dois cátions metálicos. Os valores de $d(003)$ se referem à distância interlamelar (espessura da camada + espessura de uma lamela) para a simetria 3R, calculados pela lei de Bragg, como descrito no item 3.3.2. Estes valores estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Índices de Miller para as hidrotalcitas HDL-NiAl e HDL-CoAl

Amostra	d(003)	c	d(110)	A
HDL-NiAl	13,87	41,62	1,465	2,931
HDL-CoAl	14,28	42,86	-	-

Fonte: A Autora, 2019.

Os valores de $d(003)$ para as duas hidrotalcitas, estão próximos de 14 Å, obtendo-se valores similares aos reportados por Coelho *et al.* (2015) e Arias *et al.* (2018) com o ânion tereftalato, orientado verticalmente entre as lamelas para os dois materiais sintetizados

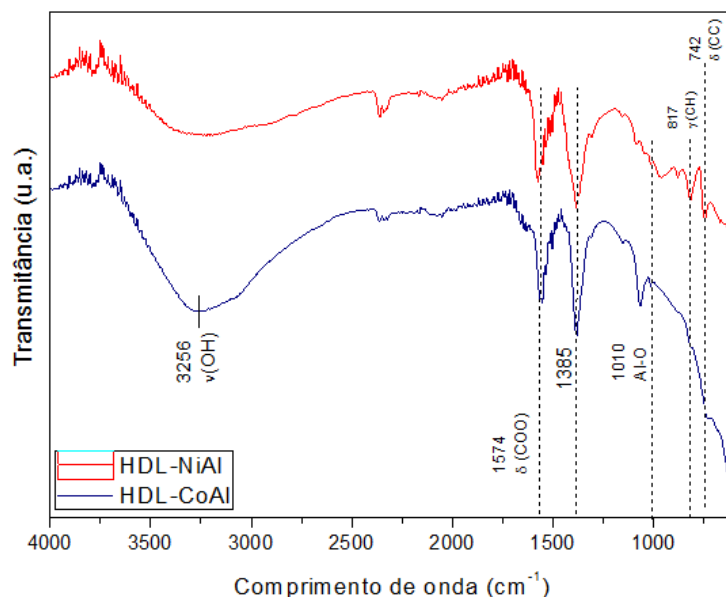
Neste trabalho, foi utilizada a fração de alumínio igual a $x = 0,8$, a fim de comparação com valores trabalhados anteriormente na literatura. Arias *et al.* (2018) sugerem que, para altos teores de alumínio, há uma diminuição do parâmetro a , uma vez que o cátion Al^{3+} (0,53 Å) possui um raio menor que o raio de Ni^{2+} (0,69 Å) e Co^{3+} (0,75 Å), a incorporação do Al^{3+} induz a contração da lamela, o que pode gerar a reticulação da estrutura. Linares *et al.* (2015) estudaram hidrotalcitas quartenária de Ni, Co, Al e Zn com diferentes razões molares, e observaram que o material com maior quantidade de Al^{3+} eram menos cristalinos.

O parâmetro “a” só foi possível ser calculado para a hidrotalcita de NiAl, em que se pode observar a formação do pico no plano (110), com valor de $a = 1,465$ Å. O raio iônico do Co^{2+} sendo maior que o Ni^{2+} , é possível que a estrutura tenha se reticulado e, por essa causa, a reflexão no plano $d(110)$ não tenha sido detectada.

4.2.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros das hidrotalcitas HDL-NiAl e HDL-CoAl são apresentados a seguir, na Figura 18:

Figura 18 – Espectros de FTIR dos materiais hidrotalcitas HDL-NiAl e HDL-CoAl



Fonte: A Autora, 2019.

Os espectros de FTIR mostrados na Figura 18 dos materiais de hidrotalcita HDL-NiAl e HDL-CoAl apresentam as primeiras bandas largas, que aparecem na faixa de 3600 a 2600 cm^{-1} , que surgem devido à vibração do alongamento hidroxil $\nu(\text{OH})$, conforme verificado na literatura, abordando os trabalhos de Wiyantoko *et al.* (2015) e Arias *et al.* (2018). Estas bandas estão relacionadas às hidroxilas presentes nas hidrotalcitas, tanto nas moléculas de água do espaço interlamelar, quanto nas hidroxilas presentes nas lamelas, que incorporam os cátions metálicos em geometria octaédrica.

Bandas intensas surgem entre os comprimentos de onda 1574 e 1385 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas aos grupos carboxila COO^- presentes nos anions tereftalato da estrutura, devido aos modos de vibração assimétrica e simétrica das ligações, respectivamente (ARIAS *et al.* 2018; LOPES, ZOTIN e CAPACIO 2018). Coelho *et al.* (2015) afirmam que entre 2000 e 1000 cm^{-1} , anions tereftalato e carbonatos têm seus principais modos de vibração, onde a vibração da carboxila do tereftalato se localiza entre os comprimentos de onda de 1565 a 1390 cm^{-1} . Os autores também afirmam que em 1370 cm^{-1} a banda do espectro corresponde ao ânion carbonato, e por ser muito próxima da banda do tereftalato, a presença de carbonato pode ter

aumentado a intensidade do segundo pico de tereftalato. Pode-se observar que não há formação da banda referente ao carbonato nas amostras de hidrotalcitas, pois os picos referentes as bandas de tereftalato são praticamente simétricos e possuem intensidades semelhantes.

As bandas em torno de 817 e 742 cm^{-1} , comparando com os resultados de Arias *et al.* (2018), são mais intensas na HDL-NiAl, e na HDL-CoAl aparece com baixa intensidade. Essas bandas se referem à vibração do anel de benzeno presente no ânion tereftato (817 cm^{-1} para γ (CH) e 742 cm^{-1} para δ (CC)).

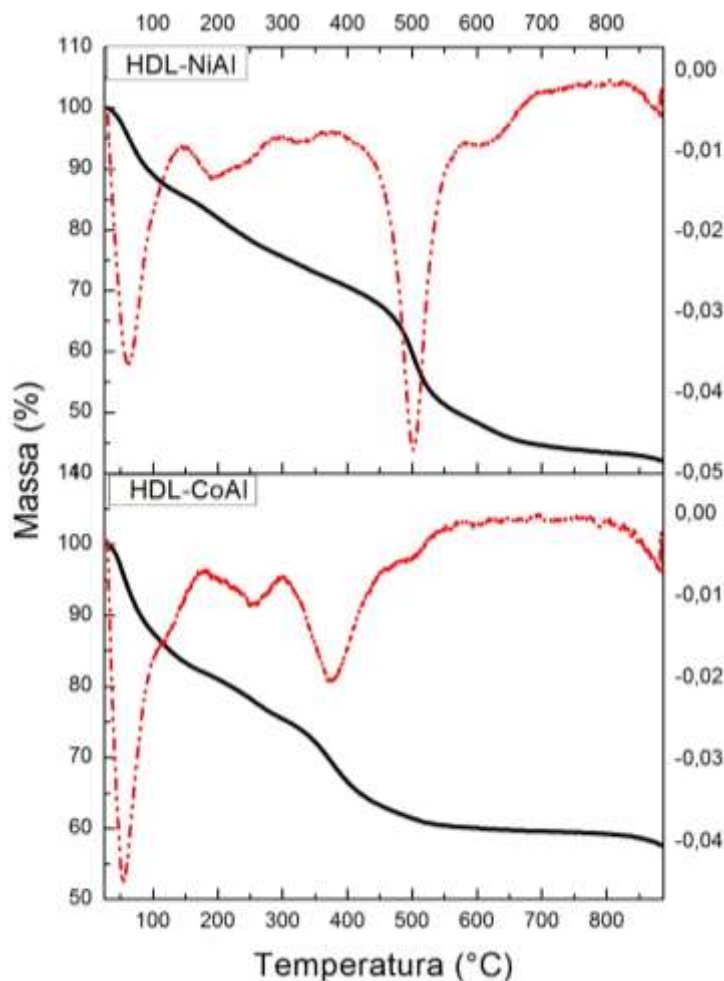
A banda presente entre os comprimentos de onda de 980 a 1020 cm^{-1} , segundo Arias *et al.* (2018), é atribuída à vibração da ligação Al-O em unidades octaédricas de AlO_6 . Para os materiais de hidrotalcitas, que foram produzidos neste trabalho, com alto teor de alumínio, surgem bandas características da ligação Al-O em 1010 cm^{-1} , corroborando com os resultados de Arias *et al.* (2018). As bandas com baixos valores de comprimento de onda podem ser relacionadas aos cátions presentes nas lamelas das hidrotalcitas.

Os resultados do FTIR confirmam a presença de tereftalato nos dois materiais, onde pode-se afirmar, juntamente com as informações obtidas pelas análises da difração de raio-X, que houve a formação da fase hidrotalcita.

4.2.1.3 Análise termogravimétrica (ATG/DTG)

Os resultados das análises termogravimétricas (ATG/DTG) em atmosfera de nitrogênio realizadas nos materiais de hidrotalcita HDL-NiAl e HDL-CoAl estão apresentados nos termogramas da Figura 19.

Figura 19- Termogramas (ATG/DTG), em presença de nitrogênio, dos materiais de hidróxidos duplos lamelares HDL-NiAl e HDL-CoAl.



Fonte: A Autora, 2019.

As análises termogravimétricas das hidrotalcitas apresentaram três estágios bem definidos de perda de massa, observados nos picos das curvas de DTG (tracejada vermelha), assim como é previsto na literatura para hidróxidos duplos lamelares de acordo com os trabalhos de Kovanda *et al.* (2009) e Arias *et al.* (2018).

O primeiro estágio de perda de massa está associado à saída de água adsorvida e interlamelar da estrutura de HDL, observado a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 150 °C. A perda de água calculada na amostra HDL-NiAl foi de 14,4 %, e na amostra HDL-CoAl, 16,6 %.

O segundo estágio, observado entre as temperaturas de 150 a 300 °C, aproximadamente, é associado à desidroxilação, que ocorre nas lamelas. Na amostra de HDL-NiAl, o segundo efeito apresenta perda de massa de aproximadamente 9,1 %. Para a amostra HDL-CoAl, houve um percentual de perda de massa de 7,5 %.

O terceiro efeito térmico está associada à decomposição do ânion tereftalato. Pode ser observado em temperaturas acima de 300 °C. Na amostra HDL-NiAl, esse estágio localiza-se entre as temperaturas aproximadas de 400 a 600 °C, com perda de massa de aproximadamente 21,4 %. Na amostra HDL-CoAl, as temperaturas de decomposição do tereftalato estão localizadas entre 300 e 500 °C, com perda aproximada de massa de 13,4 %.

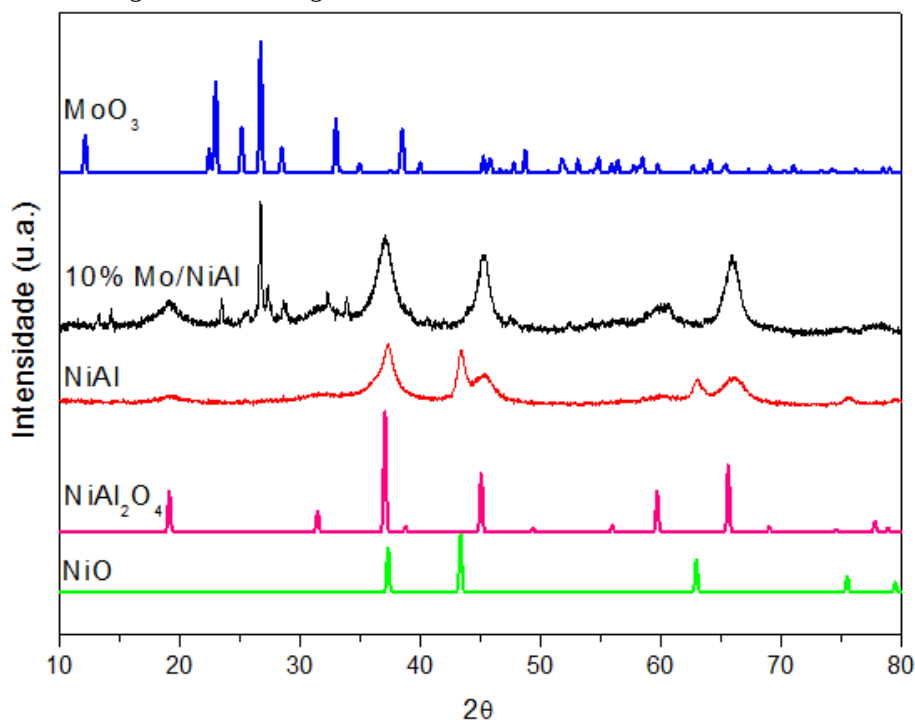
4.2.3 Caracterização dos catalisadores

Nesta sessão, serão estudadas as caracterizações realizadas para os catalisadores de NiAl, 10% Mo/NiAl, CoAl e 10% Mo/CoAl, que foram utilizados nos processos pirólise catalítica da biomassa residual de caroço de acerola. Foram analisadas as estruturas cristalinas dos materiais (DRX), as ligações químicas presentes (FTIR), a composição elementar dos metais utilizados (EDXRF) e a área superficial específica dos catalisadores (adsorção/dessorção de N₂).

4.2.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores de óxidos mistos NiAl, 10% Mo/NiAl, CoAl e 10% Mo/CoAl, obtidos nas faixas de 2 θ de 5 a 80°, são apresentados na Figura 20 abaixo:

Figura 20 - Difratomogramas dos catalisadores NiAl e 10% Mo/NiAl.



Fonte: A Autora, 2019.

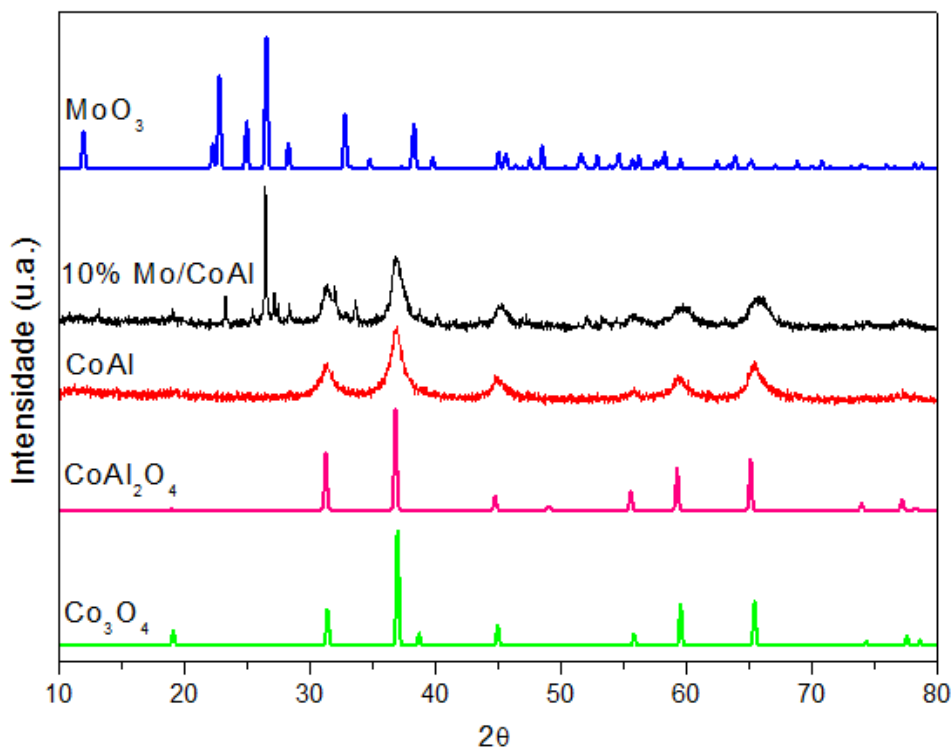
Os difratogramas dos óxidos mistos calcinados a partir do precursor de hidrotalcitas foram analisados juntamente aos padrões de estruturas cristalinas inorgânicas a partir do banco de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e por comparação à outros materiais estudados na literatura.

O catalisador NiAl apresenta padrões característicos do óxido de níquel, NiO (ICSD 9866), com similaridade nos ângulos 2θ iguais a 37°, 43,5° e 63° e picos característicos aos do padrão de difração da aluminato de níquel, NiAl₂O₃ (ICSD 9554), nos ângulos 19°, 37°, 46°, 60° e 66°. Estes resultados corroboram com o trabalho de Arias *et al.* (2018), que sugere que materiais de Ni e Al com maior teor de alumínio apresentam picos sobrepostos de NiO e NiAl₂O₄, em que os compostos formam uma mistura de fases.

No catalisador 10% Mo/NiAl, nota-se que os picos semelhantes ao padrão de NiAl₂O₃ foram mantidos, se apresentando com maior intensidade, também foi identificada a presença da fase de óxido de molibdênio, MoO₃ (ICSD 80577), que pode ser observada pela formação dos principais picos semelhantes ao padrão, no difratograma. Já para o padrão de NiO, não foi possível observar a presença dos três principais picos característicos de forma cristalina, apenas em $2\theta = 43,5^\circ$, onde se confunde com o pico do aluminato.

A Figura 21 mostra os difratogramas dos catalisadores CoAl e 10% Mo/CoAl, juntamente com padrões óxidos de Co de Mo e de Aluminato de Co.

Figura 21 - Difratogramas dos catalisadores CoAl e 10% Mo/CoAl.



Fonte: A Autora, 2019.

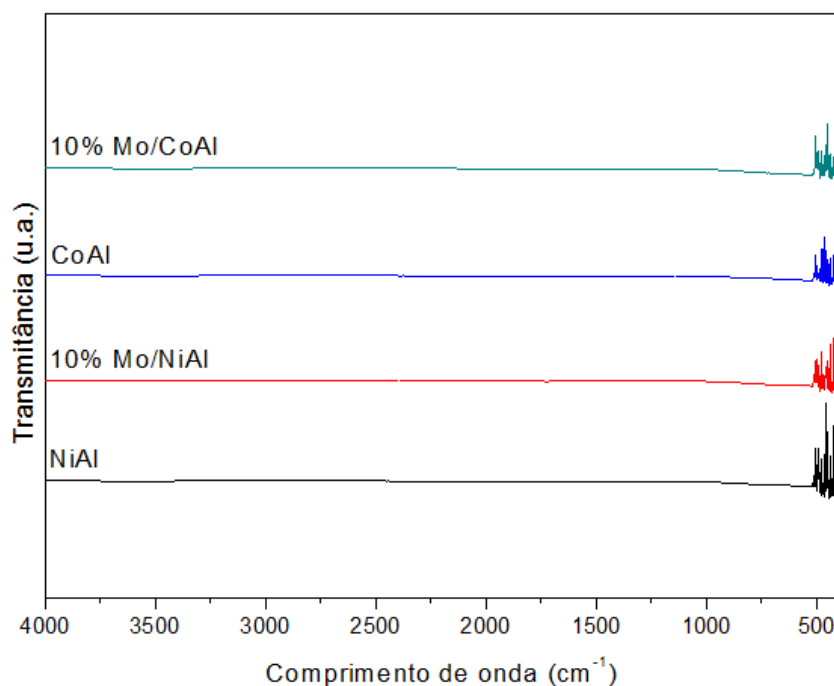
Os principais picos característicos do padrão de óxido de Co_3O_4 (ICSD 36256) foram observados nos dois catalisadores de cobalto e alumínio, nos ângulos 31° , $36,8^\circ$, $45,3^\circ$, 59° e $65,5^\circ$, que de acordo com Lin *et al.* (2019), correspondem aos planos cristalográficos (220), (311), (400) e (440), do óxido de cobalto, com intensidades semelhantes, que podem se relacionar com estruturas espinélio. Os dois catalisadores também apresentaram picos semelhantes ao padrão de espinélio de aluminato de cobalto, CoAl_2O_4 (ICSD 40029). Os padrões de Co_3O_4 e CoAl_2O_4 apresentam picos localizados nos mesmos ângulos de reflexão, onde pode-se considerar que o sólido possui uma mistura de fases de óxido de cobalto e aluminato de cobalto.

Picos acentuados e com intensidades semelhantes à MoO_3 (ICSD 80577) foram observados no catalisador 10% Mo/CoAl, onde já era esperada a formação de fases de óxidos de molibdênio. Resultados semelhantes foram observados por Linares *et al.* (2015), em que a presença de molibdênio nos catalisadores apresenta a formação de óxido de molibdênio na mistura de fases da estrutura cristalina.

4.2.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros dos catalisadores de óxidos mistos NiAl, 10%Mo/NiAl, CoAl e 10%Mo/CoAl são apresentados na figura 22.

Figura 22 – Espectros de FTIR dos catalisadores NiAl, 10% Mo/NiAl, CoAl e 10% Mo/CoAl.



Fonte: A Autora, 2019.

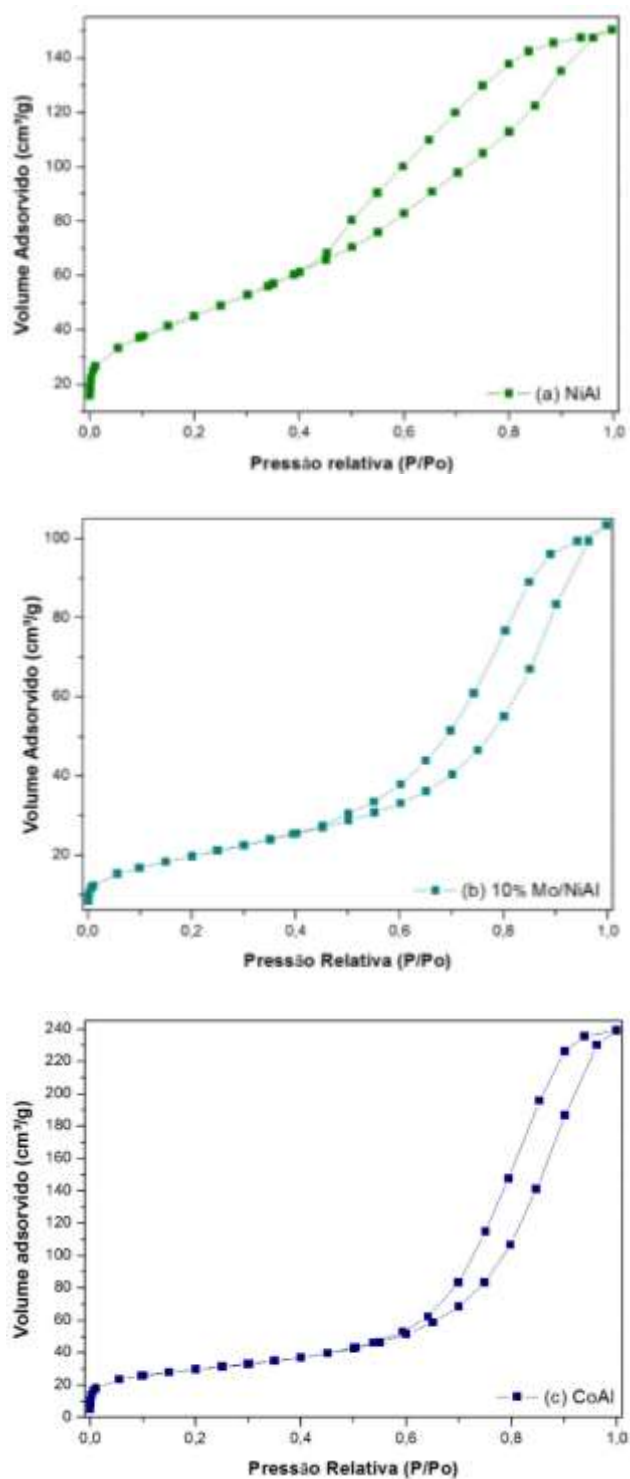
A partir da Figura 22, que mostra os espectros na região do infravermelho dos catalisadores, pode-se observar que as bandas referentes aos agrupamentos químicos da água e das ligações dos agrupamentos das hidrotalcitas não aparecem nos espectros. Esse comportamento já era esperado, uma vez que o tratamento térmico é realizado para a obtenção dos óxidos mistos dos metais Ni, Co, Al e Mo, a partir da quebra da estrutura das hidrotalcitas.

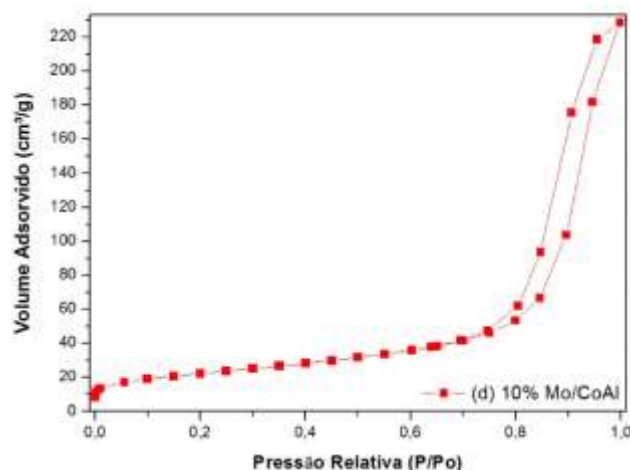
Observa-se a formação de bandas em 500 cm^{-1} , sendo que ligações de bandas com comprimento de onda baixos estão relacionadas aos modos de alongamento metal-oxigênio (ARIAS *et al.* 2013). Devido à formação de diversos picos em comprimentos menores que 500 cm^{-1} , que podem ser confundidos com ruídos, houve dificuldade em interpretar os espectros dos catalisadores calcinados. Entretanto, os resultados obtidos do DRX mostram a presença de óxidos mistos dos metais utilizados.

4.2.3.3 Análise Textural – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para análise das áreas superficiais dos catalisadores NiAl, 10% Mo/NiAl, CoAl e 10% Mo/CoAl estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores (a) NiAl, (b) 10% Mo/NiAl, (c) CoAl e (d) 10% Mo/CoAl.





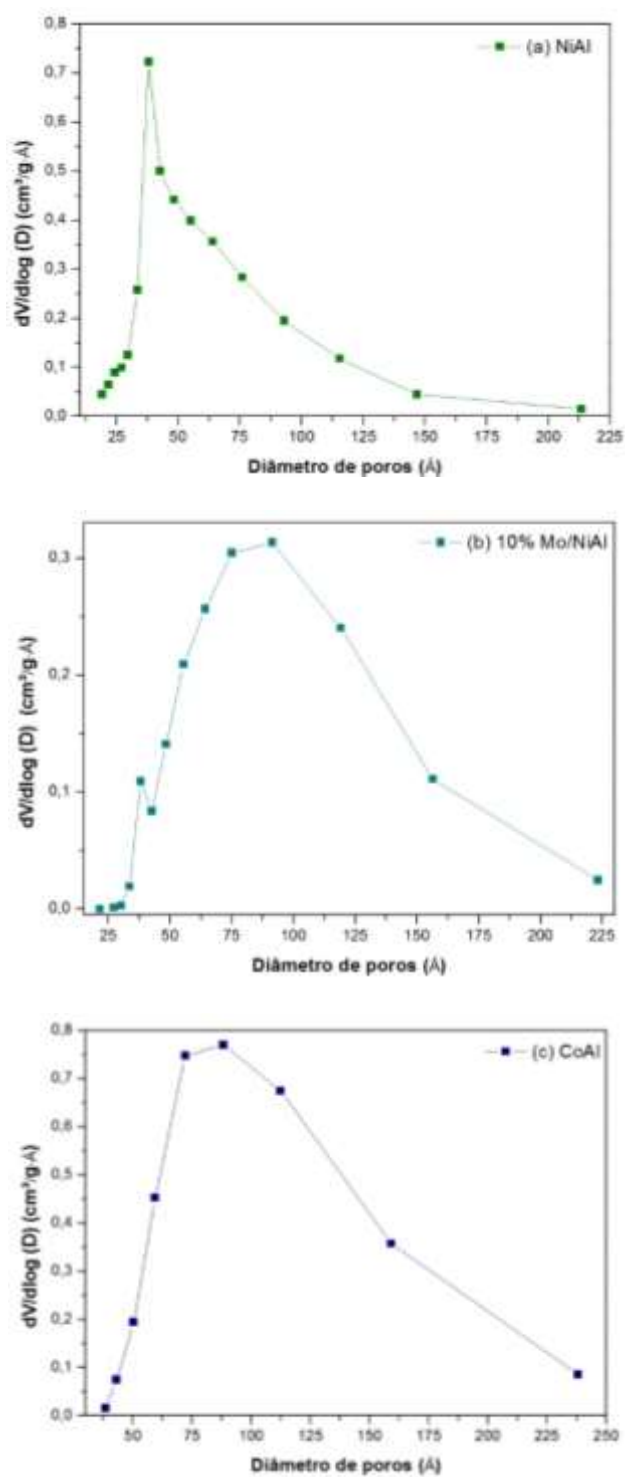
Fonte: A Autora (2019).

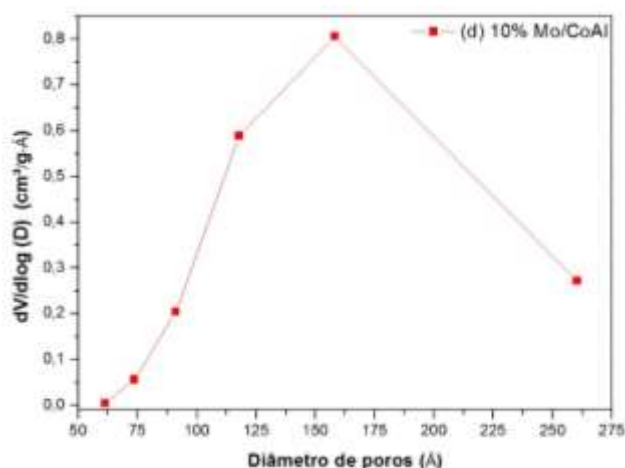
Os formatos das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio são comparadas com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) de 1985 (THOMMES *et al.* 2015). Pode-se observar, na Figura 23, a ocorrência de condensação capilar em todos os catalisadores pela formação do ciclo de histerese, apresentando formas semelhantes às isotermas do tipo IV(a), como apresentadas por Thommes *et al.* (2015). Portanto, todos os materiais apresentam comportamento típico de sólidos mesoporosos.

A condensação capilar ocorre de maneira mais acentuada nos catalisadores NiAl e 10% Mo/NiAl, no intervalo de P/P_o entre 0,4 e 1,0, apresentando volumes de nitrogênio adsorvido aproximadamente entre 100 e 150 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ para o NiAl e 25 e 100 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ para o catalisador 10% Mo/NiAl. Nos catalisadores CoAl e 10% Mo/CoAl, a ocorrência é mais discreta, entre 0,6 e 1 e 0,7 e 1, respectivamente, e a quantidade de nitrogênio adsorvido para maiores pressões variam entre 200 e 250 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, aproximadamente. Os quatro catalisadores apresentaram ciclos de histerese semelhantes aos tipos H3, típicos de materiais predominantemente mesoporosos em que os poros apresentam formato de fenda (THOMMES *et al.* 2015). O alongamento da histerese para valores baixos de P/P_o indicam a presença de macroporos.

Na Figura 24, estão apresentadas as distribuições de tamanhos de poros dos respectivos catalisadores.

Figura 24 – Distribuição de tamanho de poros médios dos catalisadores (a) NiAl, (b) 10% Mo/NiAl, (c) CoAl e (d) 10% Mo/CoAl.





Fonte: A Autora (2019).

A partir dos resultados apresentados na Figura 24 sobre a distribuição de volume de poros em função de seus diâmetros, pode-se observar curvas monomodais dentro do intervalo de mesoporos (entre 20 e 500 Å), segundo a classificação dos padrões da IUPAC (1985), apresentados em Thommes *et al.* (2015), indicando que as amostras são constituídas predominantemente por mesoporos, concordando com os resultados obtidos sobre o tipo de histerese apresentados na Figura 23.

Na Tabela 3 são apresentados os valores obtidos para a análise textural dos catalisadores preparados, como área superficial específica pelo método de BET (S_{sup}), volume de poros (V_{poros}) e tamanho médio de diâmetro dos poros (D_{poros}), sendo estes dois últimos obtidos pelo método BJH.

Tabela 3 – Parâmetros texturais dos catalisadores óxidos mistos NiAl, CoAl, 10% Mo/NiAl e 10% Mo/CoAl.

Catalisador	S_{sup} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	V_{poros} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	D_{poros} (nm)
NiAl	166	0,2	2,4
10% Mo/NiAl	71	0,2	3,9
CoAl	104	0,4	4,5
10% Mo/CoAl	79	0,3	7,6

Fonte: A Autora, 2019.

O catalisador NiAl apresentou valor de área superficial igual a $166 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Comparando com valores da literatura, este catalisador possui área menor que o observado em de Arias *et al.* (2018) no catalisador NiAl com maior teor de alumínio calcinado a 500°C ($253 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Isso pode ser explicado pela cristalização e aumento da fase de espinélio causados por uma temperatura de calcinação do material mais alta (650°C). O valor de área superficial de CoAl de $104 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ corroboram com o trabalho de Lin *et al.* (2019), que obtiveram catalisadores bimetalicos de CoMg. Liao *et al.* (2018) prepararam catalisadores mesoporosos de CoMn e os valores das áreas superficiais foram próximos aos resultados encontrados neste trabalho.

A partir dos valores obtidos de área superficial específica apresentados na Tabela 3, observa-se uma diminuição de área com a adição de 10% de Mo aos catalisadores utilizados como suportes, apresentando valores iguais a $71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, para 10% Mo/NiAl e 10% Mo/CoAl, respectivamente. Como relatado em Linares *et al.* (2015) e Teixeira *et al.* (2017), a adição do metal Mo diminuiu a área superficial ao bloquear parte dos poros dos catalisadores iniciais. Comparando com os resultados das curvas de distribuição de poros, pode-se observar que a diminuição de área superficial com a adição de Mo aos catalisadores está relacionado com a presença de mesoporos maiores.

Os dados apresentados para o volume de poros (V_{poros}) e o tamanho médio dos poros (D_{poros}) na Tabela 3 mostram valores maiores para os catalisadores de cobalto, comparando-os com os catalisadores de níquel. De acordo com Liao *et al.* (2018), o aumento do volume de poros pode ser atribuído a uma distribuição mais uniforme e estreita de nano-camadas. Estes resultados. Observa-se que a adição de molibdênio elevou o valor de D_{poros} dos catalisadores. Os resultados apresentados corroboram com os dados obtidos da literatura. Para os catalisadores de níquel, os valores de D_{poros} foram próximos aos encontrados por Arias *et al.* (2018) para o catalisador de NiAl com alto teor de Al^{3+} . Em Liao *et al.* (2018), os catalisadores de CoMn apresentaram variação de tamanho médio de poros semelhantes aos catalisadores de cobalto deste trabalho.

4.2.3.4 Análise química elementar – Espectrometria de fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF)

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados da análise elementar dos metais Ni, Co e Al, presentes nos óxidos mistos, obtidos por Espectrometria de fluorescência de raio-X por energia dispersiva (EDXRF), onde apresentam-se os percentuais em massa de cada metal presente nas amostras sintetizadas de NiAl e CoAl.

Tabela 4- Teor de metais para os catalisadores NiAl e CoAl

Catalisador	Ni^a (%)	Co^a (%)	Al^a (%)	X^b_{teórico}	X^b_{experimental}
NiAl	52,6	-	46,5	0,80	0,66
CoAl	-	50,0	50,0	0,80	0,69

Fonte: A Autora, 2019.

^aPorcentagem metálicas^bRazão molar (Al³⁺)/(Al³⁺ + M²⁺)

Os resultados obtidos confirmam a presença dos metais utilizados nos materiais sólidos, que são o níquel e alumínio no catalisador NiAl e cobalto e alumínio para o catalisador CoAl. Os valores obtidos para as razões molares experimentais mostram que o teor de alumínio manteve-se em maior proporção em relação aos outros metais, como era esperado pelo valor de $X_{\text{teórico}}$. Porém, a quantidade de alumínio incorporada ao material foi menor que a calculada, pois as hidrotalcitas HDL-NiAl e HDL-CoAl foram sintetizadas para obtenção de $x = 0,8$ de alumínio após calcinação, e observa-se que os catalisadores NiAl e CoAl apresentaram $x = 0,66$ e $x = 0,69$ de Al, respectivamente. Resultados semelhantes para o catalisador NiAl foram encontrados em Arias *et al.* (2018), que estudaram o catalisador de Ni_{0,25}Al_{0,75} e obtiveram razão molar de 0,66 de alumínio.

Os catalisadores óxidos mistos de NiAl e CoAl foram utilizados como suportes para a adição de 10% em massa de Mo em fase óxido. Os valores percentuais mássicos dos metais utilizados obtidos pela análise EDXRF estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Teor de metais para os catalisadores 10% Mo/NiAl e 10 %Mo/CoAl

Catalisador	Ni^a (%)	Co^a (%)	Al^a (%)	Mo (%)	% Mo/sup^b (m/m)
10%Mo/NiAl	44,6	-	31,3	24,2	16%
10%Mo/CoAl	-	42,8	39,2	18,0	12%

Fonte: A Autora, 2019.

^a Porcentagem metálicas^b Porcentagem em m/m de Mo em suportes de óxidos mistos

Utilizando os catalisadores NiAl e CoAl como suportes, a adição de Mo foi realizada baseando-se na proporção de 10% em massa de Mo para 90% em massa de catalisadores de óxidos mistos, como descrito no Apêndice B. Após a segunda calcinação, obtém-se novos percentuais de óxidos presentes nos materiais, de acordo com os cálculos estequiométricos baseados as porcentagens de metais, como apresentados na Tabela 5, em que constatou-se a adesão de molibdênio com valores de 16% Mo/NiAl e 12% Mo/CoAl.

A adição de molibdênio aos catalisadores utilizados como suportes foi eficiente, em que se pode observar teores de Mo próximo ao valor teórico de 10%, sugerindo uma boa aderência do metal aos suportes NiAl e CoAl.

4.3 PIRÓLISE TÉRMICA E TERMOCATALÍTICA DA BIOMASSA RESIDUAL

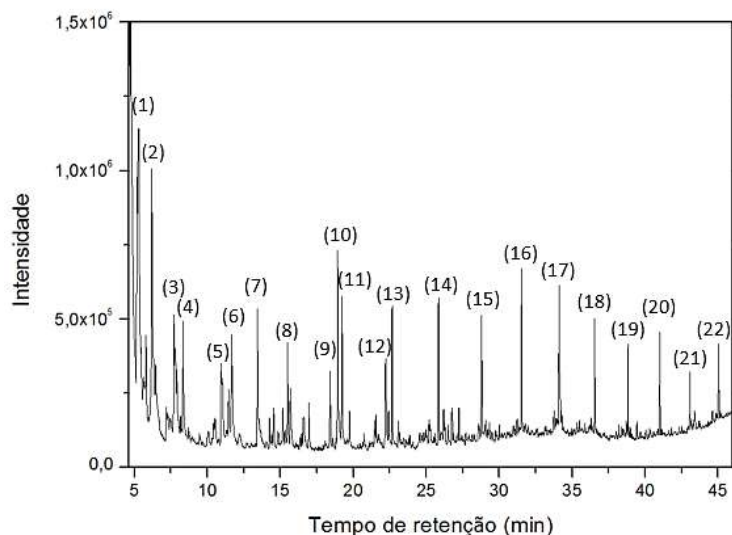
A escolha da temperatura de pirólise baseia-se na obtenção de produtos mais estáveis, com baixo teor de compostos oxigenados e maior quantidade de hidrocarbonetos compatíveis com produtos do petróleo, conforme citado por Elliott e Hart (2009). Além disso, Benés *et al.* (2019) apontam que tratamentos de desoxigenação do bio-óleo sob maiores temperaturas diminuem o teor de água da fase orgânica, o que torna um processo mais benéfico.

Em nosso estudo, foi realizada a pirólise rápida da biomassa residual de acerola utilizando o micropirolisador acoplado ao GC-MS, utilizando temperatura de reação de 650°C, a fim de avaliar a eficiência dos catalisadores quanto ao craqueamento da estrutura da biomassa lignocelulósica e ao grau de desoxigenação dos produtos formados.

Os produtos da pirólise foram semi-quantificados por integração de picos dos pirogramas no modo *total ion chromatogram* (TIC), utilizando o software GC-Solutions/Shimadzu, considerando área mínima de pico de 200.000 e o índice de similaridade dos produtos com os compostos da biblioteca NIST acima de 90%.

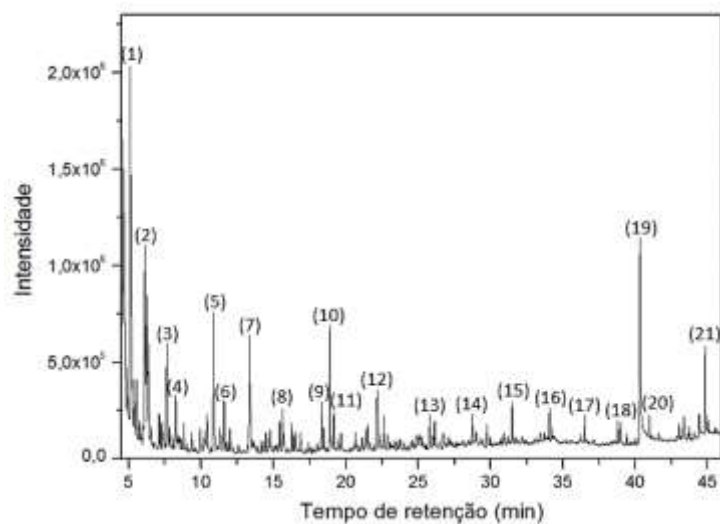
Os pirogramas obtidos a partir das pirólises térmicas e termocatalíticas da biomassa residual da acerola, utilizando o sistema Py-GC/MS, estão representados a seguir, pelas Figuras 25, 26, 27, 28 e 29, referentes aos ensaios de resíduos de acerola a 650°C sem catalisador, com catalisador NiAl, 10% Mo/NiAl, CoAl e 10% Mo/CoAl, respectivamente, apresentando a sequência dos principais compostos obtidos nos produtos líquidos da pirólise analisados por GC-MS.

Figura 25 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise térmica dos resíduos de acerola a 650°C: (1) 1-pentino, (2) 1-hexeno, (3) benzeno, (4) 1-hepteno, (5) tolueno, (6) 1-hidroxi-2-propanona, (7) furfural, (8) 1-metil-2-pentil-ciclopropano, (9) 5-metil-2-furancarboxialdeído, (10) fenol, (11) 1-decene, (12) 3-metil-fenol (13) nonil-ciclopropano, (14) 1-dodecanol, (15) n-tridecan-1-ol, (16) 1-tetradecanol, (17) levoglucosan (18) n-pentadecanol, (19) 1-hexadecanol, (20) 1-nonadeceno, (21) n-nonadecanol-1, (22) 1-docosanol.



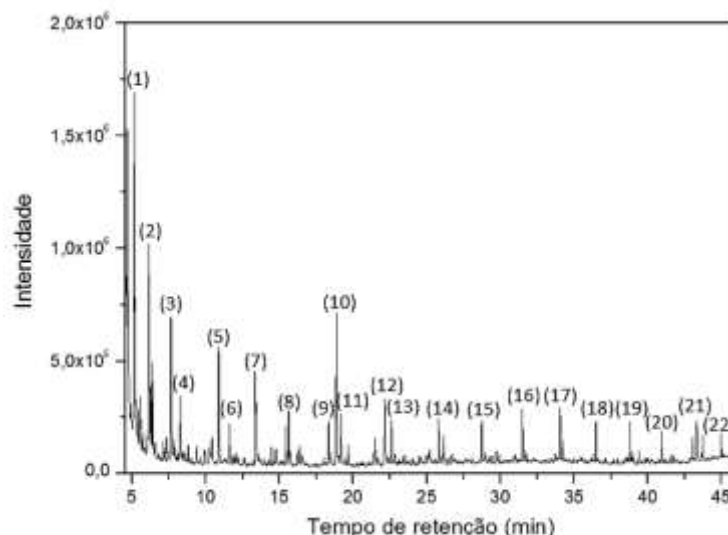
Fonte: A Autora, 2019.

Figura 26 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise termocatalítica dos resíduos de acerola a 650°C, utilizando o catalisador NiAl: (1) acetona, (2) 3,4-dimetil-1-pentanol, (3) 3-metil-furano, (4) 1-heptanol, (5) tolueno, (6) 1-octeno, (7) furfural, (8) 1,3,5,7-ciclooctatetraeno, (9) 5-metil-2-furancarboxialdeído, (10) fenol, (11) 1-deceno, (12) 3-metil-fenol (13) 1-dodeceno, (14) 1- trideceno, (15) 1-tetradeceno, (16) n-tridecan-1-ol, (17) 1-hexadecanol, (18) n-pentadecanol, (19) ácido tetradecanóico, (20) 1-nonadeceno, (21) nitrogenado.



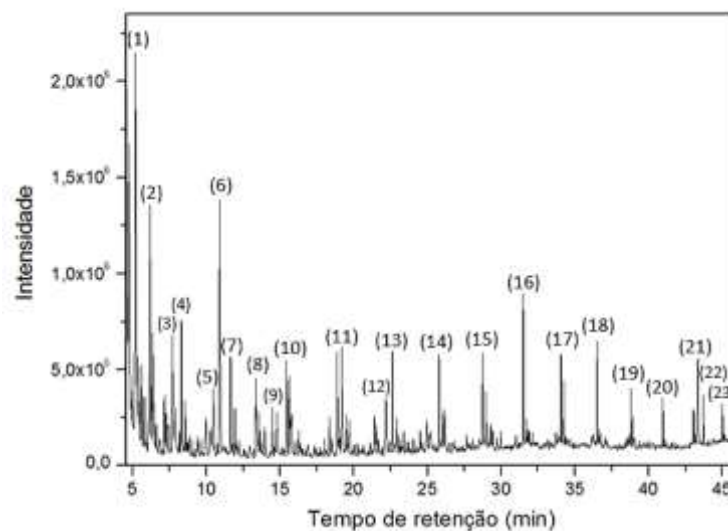
Fonte: A Autora, 2019.

Figura 27 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise termocatalítica dos resíduos de acerola a 650°C, utilizando o catalisador 10% Mo/NiAl: (1) acetona, (2) ácido acético, (3) benzeno, (4) 1-heptanol, (5) tolueno, (6) 1-octeno, (7) furfural, (8) 1,3,5,7-ciclooctatetraeno, (9) 5-metil-2-furancarboxialdeído, (10) fenol, (11) 1-deceno, (12) 3-metil-fenol (13) 1-undeceno, (14) nonil-ciclopropano, (15) 1-trideceno, (16) 1-tetradecanol, (17) 1-pentadeceno, (18) n-pentadecanol, (19) 1-heptadeceno, (20) 1-heptadecanol, (21) NI, (22) 1-nonadeceno.



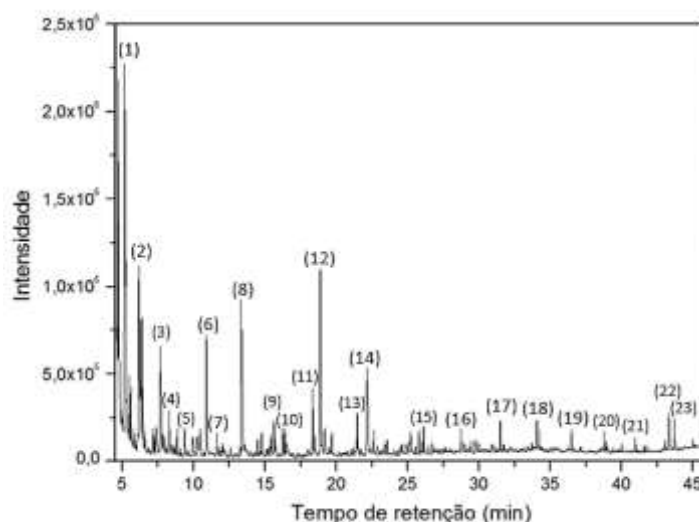
Fonte: A Autora, 2019.

Figura 28 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise termocatalítica dos resíduos de acerola a 650°C, utilizando o catalisador CoAl: (1) 2-metil-pentanal, (2) 1-hexanol, (3) benzeno (4) 1-hepteno, (5) nitrogenado, (6) tolueno, (7) 1-octeno, (8) furfural, (9) etil-benzeno, (10) 1-nonanol, (11) 1-deceno, (12) 3-metil-fenol, (13) nonil-ciclopropano, (14) 1- dodeceno, (15) 1-trideceno, (16) 1-pentadeceno, (17) 1-heptadeceno, (18) 1-hexadecanol, (19) 1-nonadeceno, (20) n- nonadecanol - 1, (21) nitrogenado, (22) metil-ester ácido hexadecanóico, (23) 1-docosanol.



Fonte: A Autora, 2019.

Figura 29 – Pirograma dos produtos obtidos na pirólise termocatalítica dos resíduos de acerola a 650°C, utilizando o catalisador 10% Mo/CoAl: (1) acetona, (2) NI, (3) benzeno, (4) 1-heptanol, (5) vinilfurano, (6) tolueno, (7) 1-octeno, (8) furfural, (9) estireno, (10) 2-metil-2-ciclopenten-1-ona, (11) 3-metil-2-ciclopenten-1-ona, (12) fenol, (13) 1-propinil-benzeno, (14) 3-metil-fenol, (15) naftaleno, (16) 1-tetradeceno, (17) n-tridecan-1-ol, (18) n-pentadecanol, (19) 1-hexadecanol, (20) n-nonadecanol-1, (21) NI, (22) 2-heptadecanona, (23) metil-ester ácido hexadecanóico.



Fonte: A Autora, 2019.

Durante o processo de pirólise de biomassa lignocelulósica, um dos produtos produzidos é o CO₂, devido a reações de descarboxilação dos compostos oxigenados formados, como os ácidos carboxílicos (BENÉS *et al.* 2019). A Tabela 6 mostra os resultados da formação CO₂ nas reações de pirólise.

Tabela 6- Percentual de CO₂ formado na pirólise de caroço de acerola a 650°C.

Amostras	CO₂ (% área)
BIO*	40,80
BIO* + NiAl	32,14
BIO* +10%Mo/NiAl	36,89
BIO* + CoAl	29,32
BIO* +10%Mo/CoAl	40,76

Fonte: A Autora, 2019.

* Biomassa residual de acerola

A partir da Tabela 6, pode-se observar a formação de CO₂ como maior produto gasoso da pirólise. A alta formação de CO₂ sugere reações de desidratação de grupos hidroxilas da

umidade residual e descarboxilação de moléculas orgânicas da fração condensável, como previsto pela análise imediata e termogravimétrica do item 4.1.

Observa-se uma diminuição na formação de CO₂ utilizando os catalisadores de NiAl e CoAl, em que pode haver um aumento do rendimento de bio-óleo. Contudo, a menor a produção de CO₂ pode acarretar na maior produção de compostos oxigenados na fração condensável. Os catalisadores com Mo impregnado teve o efeito contrário, com aumento da formação de vapores, possivelmente causado pela diminuição da área superficial dos catalisadores com adição de Mo, já que os poros dos elementos iniciais foram bloqueados e seus efeitos diminuídos.

Após semi-quantificados, os produtos do bio-óleo formados a partir da pirólise térmica e catalítica foram divididos em diferentes grupos químicos. A Tabela 7 divide os compostos do bio-óleo nos seguintes agrupamentos químicos: hidrocarbonetos, oxigenados, nitrogenados e não-identificados.

Tabela 7- Classificação química dos produtos do bio-óleo

Grupos Químicos	BIO* (% área)	BIO* + NiAl (% área)	BIO* +10%Mo/NiAl (% área)	BIO* + CoAl (% área)	BIO* +10%Mo/CoAl (% área)
Hidrocarbonetos	27,2	17,3	23,8	52,3	17,7
Oxigenados	51,5	58,5	55,5	34,7	68,2
Não identificados	18,4	17,2	16,6	8,2	13,6
Nitrogenados	2,9	7,0	4,1	4,8	0,5

Fonte: A Autora, 2019.

* Biomassa residual da acerola

Os resultados da Tabela 7 mostram que na pirólise utilizando o catalisador CoAl obteve-se o maior percentual de hidrocarbonetos e o menor percentual de compostos oxigenados, em comparação com os demais catalisadores e a pirólise não-catalítica. O catalisador CoAl obteve melhores efeitos sobre a desoxigenação dos compostos do bio-óleo. A Tabela 7 apresenta uma produção de 52,3% de hidrocarbonetos no catalisador CoAl, enquanto que para os demais catalisadores, a proporção de hidrocarbonetos produzidos foi em torno de 17 a 27%. Os resultados reportados por Tran *et al.* (2016) corroboram com este trabalho, em que foram obtidos maiores rendimentos na desoxigenação do guaiacol utilizando catalisadores de cobalto impregnado em Al-MCM-41, comparados com catalisadores com níquel impregnado.

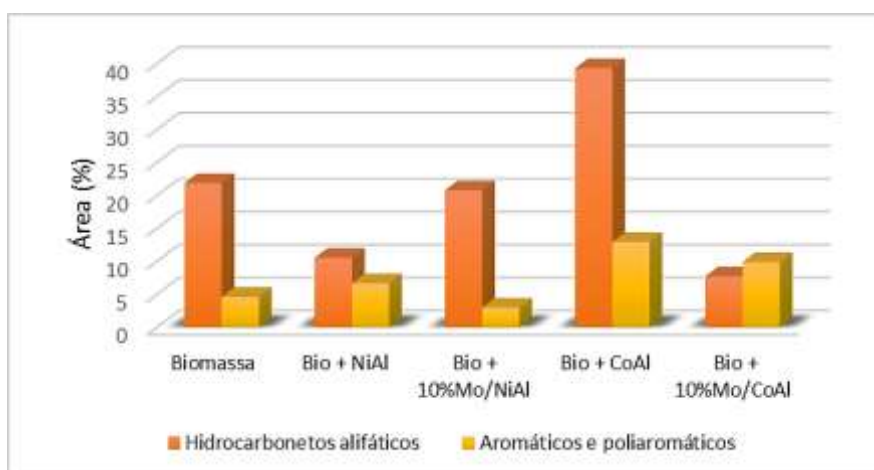
Pelos dados apresentados, uma redução nas porcentagens de compostos nitrogenados foram observados quando há a adição de Mo aos catalisadores, como por exemplo, no ensaio utilizando o catalisador CoAl e 10%Mo/CoAl, onde houve uma redução de 4,8% para 0,5%. Os dados vão de encontro com o observado por Chen *et al.* (2019) que relatam uma melhora da qualidade do bio-óleo, na co-pirólise de biomassa lignocelulósica (palha de bambu) e aminoácidos, para utilização como combustível líquido pela diminuição de compostos nitrogenados, o que consequentemente resulta em baixas emissões de poluentes nitrogenados por combustão, como NO e NO₂.

Pode-se observar, a partir dos pirogramas representados nas Figuras 25, 26, 27, 28 e 29, que houve o surgimento de um pico significativo de 1-octeno utilizando os catalisadores produzidos. Chatterjee *et al.* (2013) empregaram 1-octeno e etanol como solvente no *upgrading* do bio-óleo utilizando um catalisador ácido, e observaram a diminuição do teor de água e ácidos, e elevação no poder calorífico.

O alto percentual de produtos não-identificados podem estar associados às reações radicalares por rearranjos internos e externos, provocando a formação de produtos de que não estão identificados nos padrões das bibliotecas.

Buscando explorar de forma mais aprofundada os dados, os hidrocarbonetos identificados nas análises foram divididos em dois subgrupos: hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos/poliaromáticos, como mostrados na Figura 30:

Figura 30 - Hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos



Fonte: A Autora, 2019.

A Figura 30 apresenta a seletividade dos catalisadores para a formação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos/poliaromáticos, que são importantes compostos para a

estabilidade térmica do bio-óleo e que podem gerar um biocombustível de alto valor agregado. Observa-se uma maior formação de aromáticos utilizando o catalisador de CoAl, com um percentual de 13%, porém com alto teor de hidrocarbonetos alifáticos.

Com adição de Mo ao catalisador de NiAl, houve redução na formação de compostos aromáticos e aumento a proporção de hidrocarbonetos alifáticos. Já no catalisador CoAl, a adição de Mo reduziu significativamente o percentual de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Os resultados corroboram com os encontrados no trabalho de Kumar *et al.* (2019), que estudaram o bio-óleo da pirólise de madeira de pinheiro, em que obteve um óleo altamente oxigenado (75%). Observaram que com a adição de catalisadores bimetálicos foi obtido uma desoxigenação considerável e aumento da proporção de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. No estudo, a atividade catalítica promoveu a redução de oxigenados e formação de gases, através de reações de desidratação, descarboxilação, descarbonilação e oligomerização. A formação destes produtos indicam alto potencial para biocombustíveis ou agentes para mistura de diesel e aplicações biomédicas (CHANDRAN *et al.* 2019).

Para observação da formação de produtos de alto valor, os hidrocarbonetos alifáticos foram divididos nos seguintes subgrupo: alcanos, alcenos e alcinos, com os percentuais de área apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Percentual em área de alcanos, alcenos e alcinos

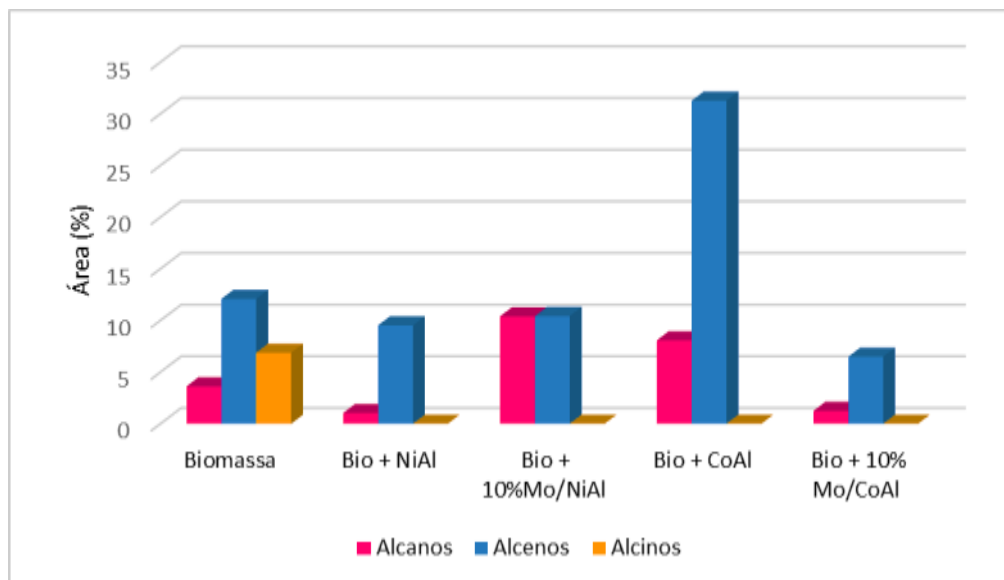
Hidrocarbonetos Alifáticos	BIO* (% área)	BIO* + NiAl (% área)	BIO* + 10%Mo/NiAl (% área)	BIO* + CoAl (% área)	BIO* + %Mo/CoAl (% área)
Alcanos	3,6	1,0	10,4	8,1	1,3
Alcenos	12,1	9,5	10,4	31,3	6,5
Alcinos	6,9	0	0	0	0

Fonte: A Autora, 2019.

* Biomassa residual da acerola.

Os dados da Tabela 8 podem ser melhor visualizados na Figura 31.

Figura 31- Alcanos, alcenos e alcinos

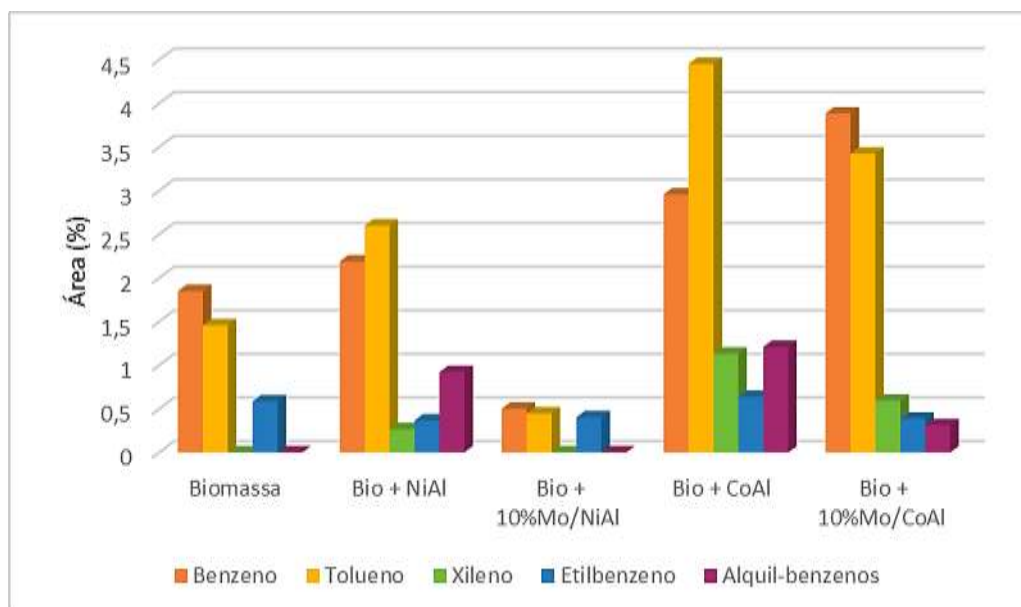


Fonte: A Autora, 2019.

Através dos dados apresentados na Figura 31, observa-se a formação majoritária de alcenos, seguidos de alcanos, exceto o 10% Mo/NiAl, que apresentou proporções semelhantes de alcanos e alcenos, próximos a 10% na fração líquida. Não foi observada a formação de alcinos com o uso dos catalisadores. Observa-se que a maior proporção de alcenos é obtida pelo uso do catalisador CoAl, coerentes com a alta formação de hidrocarbonetos observados na Tabela 7. A formação de alcanos foi observada, principalmente, nos catalisadores 10%Mo/NiAl e CoAl. Resultados semelhantes foram apresentados por Chandran *et al.* (2019), que observaram a formação de alcanos na pirólise de *P. jupiflora*, provavelmente obtidos pela degradação de carboidratos. Segundo Chiaramonti *et al.* (2014), os alcanos são importantes componentes para a mistura de querosene de aviação, juntamente com os compostos aromáticos.

A Figura 32 mostra os dados do comportamento das reações com relação a seletividade e o rendimento dos compostos aromáticos, em particular, a formação de benzeno, tolueno e xilenos, etilbenzeno e outros alquil benzenos, que são compostos de grande interesse na formação de bio-óleos com alto valor agregado na indústria petroquímica e na adição parcial em gasolina.

Figura 32- Benzeno, tolueno e xileno (BTX), etilbenzeno e outros alquil benzenos



Fonte: A Autora, 2019.

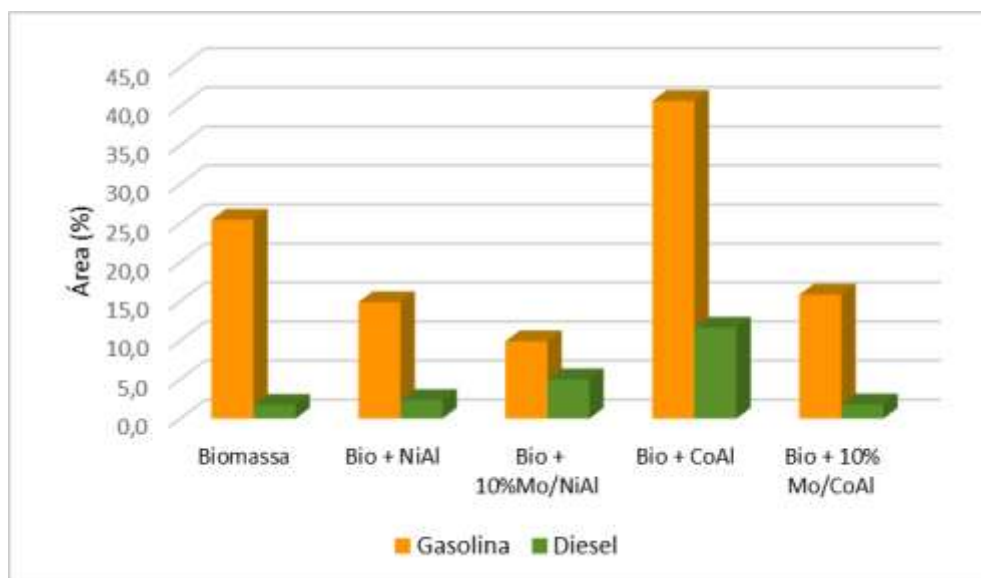
Como pode ser visualizado na Figura 32, houve uma maior seletividade ao benzeno, tolueno e xilenos (BTX), aos etilbenzenos e outros alquilbenzenos, com os catalisadores de cobalto, sendo os maiores rendimentos de produtos aromáticos obtidos com o catalisador CoAl. Nos catalisadores de níquel, o teor de Al foi menor em comparação com os catalisadores de CoAl, de acordo com os resultados da análise elementar dos óxidos. O menor teor de Al nos catalisadores NiAl pode indicar uma menos acidez de Lewis provocada pela presença do Al, diminuindo sua capacidade de craqueamento e promovendo a produção de menores quantidades de BTX, especialmente o xileno.

Teixeira *et al.* (2017) realizaram estudos da pirólise de oleaginosas, utilizando zeólitas comerciais (sem e com Mo impregnado) e observaram que catalisadores mais ácidos levaram a uma maior formação de hidrocarbonetos aromáticos e saturados, pois favorecem as reações de transferência do hidrogênio. Os autores constataram que a adição de Mo diminui a acidez dos catalisadores, modificando as forças de interação dos sítios ativos com as moléculas da biomassa. Em nosso caso, a diminuição da formação do benzeno, tolueno e xileno com adição de Mo no catalisador no NiAl pode ser explicada por uma possível diminuição de acidez, além da diminuição da área superficial do catalisador, modificando as forças de interação das moléculas com os sítios ativos.

Para avaliar a formação de hidrocarbonetos obtidos na fração líquida da pirólise de biomassa, com o intuito de estudar a utilização desses compostos como biocombustíveis, foram utilizadas as faixas de carbonos de C₄ a C₁₀ referentes à gasolina (cadeiras leves e menores

temperaturas de ebulição) e faixas de C₁₁ a C₂₀ referentes ao diesel (cadeias mais pesadas), apresentadas na Figura 33.

Figura 33- Distribuição dos hidrocarbonetos nas faixas da gasolina e do diesel.



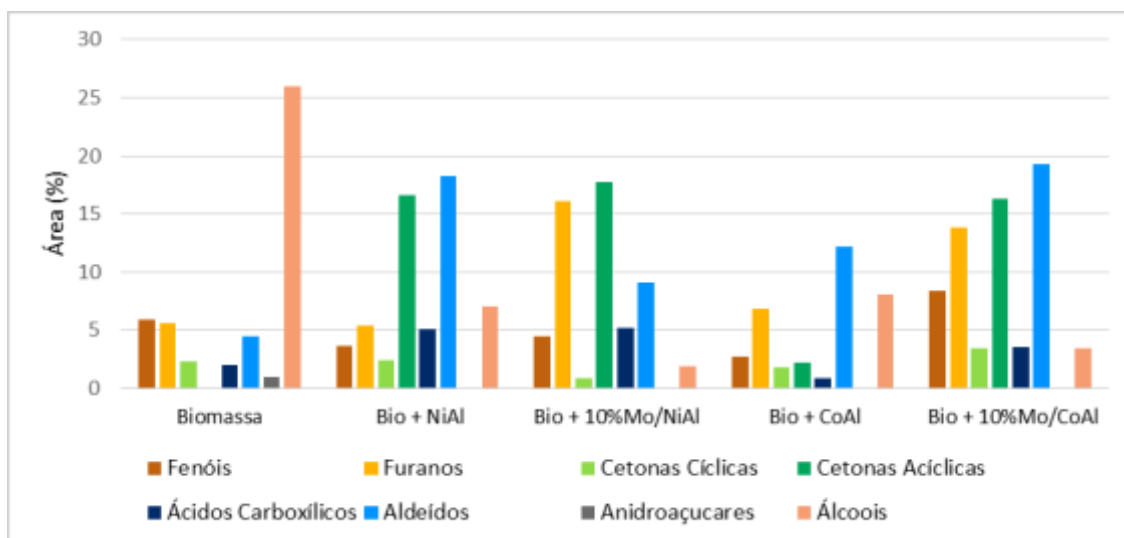
Fonte: A Autora, 2019.

Os resultados da Figura 33 mostram a formação predominante de compostos mais leves, similares aos compostos presentes na gasolina, para todas as reações de pirólise de acerola residual, especialmente com o uso do catalisador CoAl, que apresentou um aumento significativo nesta faixa em comparação com a pirólise térmica, de 25,5% para 40,7%. Também pode-se observar uma leve tendência a formação de compostos mais pesados com o uso dos catalisadores, especialmente com o CoAl, que aumentou o teor de 1,7% para 11,6%.

Observa-se que a adição de Mo aos catalisadores conduziram a diminuição de hidrocarbonetos leves da faixa da gasolina. Estes resultados corroboram com os de Botas *et al.* (2012), que estudaram a craqueamento de óleo de fritura utilizando zeólitas, e afirmaram que a incorporação de Mo aos catalisadores afetaram a formação de olefinas leves, devido a reatividade destas, ocorrendo reações secundárias (hidrogenação, oligomerização, isomerização, ciclização e aromatização) e formação de compostos mais pesados.

Visando ampliar a análise e discussão dos dados obtidos na Py-GC/MS, os compostos oxigenados identificados foram classificados pelos principais grupos orgânicos: ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois, anidroaçúcares, cetonas cíclicas e acíclicas, fenóis e furanos, como mostra a Figura 34.

Figura 34- Distribuição dos produtos orgânicos oxigenados da pirólise térmica e termocatalítica



Fonte: A Autora, 2019.

Observa-se, através da Figura 34, uma menor produção de fenóis com os catalisadores de NiAl e CoAl que não possuem molibdênio incorporado. A utilização do catalisador 10%Mo/CoAl aumentou o percentual de compostos fenólicos de 5,87% para 8,37%, comparando com a pirólise não-catalítica. Para Benés *et al.* (2019), a produção de fenóis pode estar relacionada a despolimerização da lignina. Em Chen *et al.* (2019), a formação de fenóis também é relacionada à quebra da lignina, enquanto outras espécies oxigenadas são obtidas a partir da decomposição da celulose e hemicelulose. Cheng *et al.* (2017) relacionam a formação de fenóis a partir de reações de hidrogenação e descarboxilação de aldeídos. Félix *et al.* (2017) também utilizaram catalisadores de alumínio para pirólise de eucalipto e verificaram aumento do teor de fenóis e redução de ácidos orgânicos.

Através da Figura 34, observa-se que os catalisadores reduziram a seletividade na produção de álcoois, principalmente utilizando os catalisadores com Mo impregnado, que reduziu o percentual de 26% para aproximadamente 1,9% e 3,4%, com os catalisadores 10%Mo/NiAl e 10%Mo/CoAl, respectivamente. Os catalisadores NiAl e CoAl levaram à formação de álcool de 7,1% e 8,1%, respectivamente. Álcoois podem ser produzidos a partir da hidrogenação de aldeídos e cetonas reativos, como hidroxiacetaldeídos e 1-hidroxi-2-propanona (KADARWATI *et al.* 2017).

Uma importante observação é a redução do teor de ácidos carboxílicos utilizando o catalisador CoAl, que pode ser associada a reações de descarboxilação e descarboxilação dos ácidos graxos presentes no caroço/casca da acerola. Outra fonte de ácidos carboxílicos leves, principalmente o ácido acético, se deve à quebra do grupo acetil da hemicelulose, segundo Chen

et al. (2019). Félix *et al.* (2017) sugeriram que altos teores de ácido acético no bio-óleo devem-se à desacetilação de hemicelulose e, em menores proporções, pela cisão de anéis de celulose e posterior rearranjo.

O aumento dos aldeídos foi observado na presença de todos os catalisadores na pirólise da biomassa. Estudos de Liu *et al.* (2014) afirmam que aldeídos podem ser obtidos pela fragmentação da celulose. Uma das rotas é a formação de moléculas de glicose, que sofrem reações de fragmentação retro-aldol, desidratação e fragmentação de Grob. Outra rota sugerida foi a a partir de moléculas de furanos, que podem sofrer descarbonilação e serem convertidos em olefinas e aldeídos.

A Figura 34 ainda mostra que cetonas lineares não foram formadas na pirólise térmica não catalítica. Comparando com a reação na presença de catalisadores, observa-se menor formação de cetonas utilizando o catalisador CoAl, que pode também ser outrofator associado ao aumento de aldeídos. O menor teor de cetonas associado ao catalisador CoAl também se deve ao baixo teor de oxigenados formados, quando comparados com a alta formação de hidrocarbonetos utilizando o mesmo catalisador, o que traz baixos teores na distribuição de oxigenados. Segundo Tran *et al.* (2016), o uso do catalisador bimetálico com caráter ácido pela presença da alumina, pode ser associado à formação das cetonas de cadeia aberta. Os autores afirmam que o uso do cobalto pode ter intensificado o craqueamento de forma a quebrar ligações radicalares com a carbonila, aumentando a seletividade na geração de aldeídos, e consequentemente, de hidrocarbonetos.

Os catalisadores com Mo impregnado aumentaram de forma expressiva o teor de furanos. Segundo Gollakota *et al.* (2016), os furanos são formados a partir da despolimerização das moléculas de celulose e hemicelulose. Benés *et al.* (2019) observaram a diminuição de furanos e o aumento do teor de cetonas cíclicas, e sugerem que os catalisadores tenham produzido esse efeito a partir da desoxigenação de furanos. Elliot e Hart (2009) afirmam que a ciclopentanona é um dos produtos da HDO do furfural.

Alguns resultados da literatura corroboram com este trabalho, no que se refere à melhor atividade catalítica do catalisador CoAl em comparação com os demais catalisadores preparados. Tran *et al.* (2016) obtiveram melhores rendimentos para produtos de desoxigenação do guaiacol utilizando o catalisador de 10% Co/Al-MCM-41 e menor formação da fase gasosa, em comparação com o catalisador impregnado com Ni, que favoreceu reações de metanização. O uso do níquel em altas temperaturas, como retratado no trabalho de Tran *et al.* (2016), mostrou-se como um metal ativo para reações de hidrogenólise de ligações C-C, onde ocorre a metanização devido a abertura dos anéis e maior craqueamento.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos para a avaliação da biomassa residual de acerola, conclui-se que:

- A biomassa apresentou baixos teores de cinzas e carbono fixo, altos teores de material volátil, carbono e oxigênio, além de elevado poder calorífico superior, mostrando-se uma material promissor para a utilização como fonte de biocombustíveis e compostos de alto valor agregado para a indústria química através de processos termoquímicos, como a pirólise rápida;
- Os materiais precursores dos catalisadores do tipo hidrotalcitas, HDL-NiAl e HDL-CoAl, apresentaram estrutura típica de HDL nos difratogramas de raios-X com evidência da presença de hidroxilas e ânion tereftalatos, característicos desses materiais pelas análises de FTIR;
- Foram obtidos catalisadores de óxidos metálicos com fases cristalinas de óxidos mistos e características de sólidos mesoporos com poros em formato de fenda;
- A decomposição térmica da biomassa foi observada pela formação de diversos compostos orgânicos de baixo peso molecular, e a adição de catalisadores à operação proporcionou a interações entre biomassa e catalisadores, evidenciada pela formação de maior quantidade de produtos na fração condensável;
- Nas pirólises térmica e termocatalíticas, observou-se formação de CO₂ e compostos orgânicos na fração condensável dos produtos, como hidrocarbonetos, oxigenados e nitrogenados;
- O uso dos catalisadores bimetálicos NiAl e CoAl acarretou na redução de formação de compostos oxigenados, como álcoois, ácidos carboxílicos e fenóis, sendo um importante resultado para o processo, pois reduz a acidez do bio-óleo;
- Os catalisadores com molibdênio impregnado aumentaram a proporção de aldeídos, devido à redução da proporção de álcool;
- Com o catalisador 10% Mo/NiAl, houve aumento da seletividade aos hidrocarbonetos alifáticos, comparando com o uso do catalisador NiAl;
- A pirólise utilizando o catalisador CoAl produziu maior percentual de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, e menor teor de oxigenados, e a adição de Mo à este catalisador reduziu esse efeito, e mostrou-se mais eficiente para formação de produtos de alto valor agregado, como olefinas e aromáticos, que são importantes compostos presentes na

gasolina e no diesel, além de melhor seletividade aos compostos de alto valor agregado para a petroquímica, como o benzeno, tolueno e xilenos (BTX), além de etilbenzenos e alquilbenzenos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, Camila Maria Teixeira de. **Craqueamento do óleo do pinhão-manso e de seus principais ácidos graxos para produção de bio-óleo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Recife, PE, 2015.
- ANDRADE, Laiane Alves. **Aproveitamento do caroço de manga: um estudo de viabilidade da pirólise usando energia solar**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia-UFU, Belo Horizonte, MG, 2015.
- AKUBO, K., NAHIL, M. A. e WILLIAMS, P. T. Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts. **Journal of the energy institute**, v. 92, n. 1, p. 195-202, 2019.
- ARIAS, S., EON, J. G., SAN GIL, R. A., LICEA, Y. E., PALACIO, L. A., & FARO, A. C. Synthesis and characterization of terephthalate-intercalated NiAl layered double hydroxides with high Al content. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 6, p. 2084-2093, 2013.
- ARIAS, S.; SOUDA, L.V.; BARBOSA, C.B.M.; SILVA, A.I.S.; FRÉTY, R.; PACHECO, J.G.A. Preparation of NiAlZr-terephthalate LDHs with high Al and Zr content and their mixed oxides for cyclohexane dehydrogenation. **Applied Clay Science** v.166 p. 137–145, 2018.
- BENÉS, M., BILBAO, R., SANTOS, J. M., ALVES MELO, J., WISNIEWSKI JR, A., & FONTS, I. Hydrodeoxygenation of Lignocellulosic Fast Pyrolysis Bio-Oil: Characterization of the Products and Effect of the Catalyst Loading Ratio. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 5, p. 4272-4286, 2019.
- BHOI, P. R., OUEDRAOGO, A. S., SOLOIU, V., & QUIRINO, R. Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 121, p. 109676, 2020.
- BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy** v.38 p.68-94, 2012.
- BU, Q., LEI, H., ZACHER, A. H., WANG, L., REN, S., LIANG, J., WEI, Y., LIU, Y., TANG, J., ZHANG, R., RUAN, R. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 470-477, 2012.
- CAI, J., HE, Y., YU, X., BANKS, S. W., YANG, Y., ZHANG, X., YU, Y., LIU, R., BRIDGWATER, A. V. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 309-322, 2017.
- CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 299-314, 2003

CHANDRAN, R., KALIAPERUMAL, R., SARAVANAKUMAR, B., BRITTEN, A. J., MACINNIS, J., MKANDAWIRE, M. Characteristics of bio-oil from continuous fast pyrolysis of *Prosopis juliflora*. **Energy**, 116387, 2019.

CHATTERJEE, S., ZHANG, Z., PITTMAN JR, C.U. Acid-catalyzed olefination of bio-oil in the presence of ethanol. **Biofuels**, v. 4, n. 3, p. 285-294, 2013.

CHEN, C.; DING, P.; XU, S.; DU, J.; ZENG, H.; SUN, Y. Pyrolysis kinetics and pore-forming mechanism of hydrotalcite/carbon composite. **Applied Clay Science** v. 161 p. 404–411, 2018.

CHEN, X., LI, S., LIU, Z., CHEN, Y., YANG, H., WANG, X., CHEN, H. Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO. **Bioresource Technology**, v. 287, p. 121493, 2019

CHENG, S., WEI, L., JULSON, J., RABNAWAZ, M. Upgrading pyrolysis bio-oil through hydrodeoxygenation (HDO) using non-sulfided Fe-Co/SiO₂ catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 150, p. 331-342, 2017.

CHIARAMONTI, D., PRUSSI, M., BUFFI, M., TACCONI, D. Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. **Applied Energy**, v. 136, p. 767-774, 2014.

COELHO, T., MICHA, R., ARIAS, S., LICEA, Y. E., PALACIO, L. A., FARO JR, A. C. Influence of the Mg²⁺ or Mn²⁺ contents on the structure of NiMnAl and CoMgAl hydrotalcite materials with high aluminum contents. **Catalysis Today**, v. 250, p. 87-94, 2015.

CORRÊA, C.V.; GOUVEIA A. M. S.; MARTINS, B. N. M.; JORGE, L.G.; LANNA, N. B. L.; TAVARES, A. E.B.; MENDONÇA, V.Z.; EVANGELISTA, R.M. Influence of ripening stages on physicochemical characteristics of acerola fruits. **Revista de Ciências Agrárias**, v.40 p. 808-813, 2017.

DEBEK, R., MOTAK, M., GRZYBEK, T., GALVEZ, M. E., DA COSTA, P. A short review on the catalytic activity of hydrotalcite-derived materials for dry reforming of methane. **Catalysts**, v. 7, n. 1, p. 32, 2017.

FELIX, C.R.O.; AZEVEDO JUNIOR, A.F.; FREITAS, C.C., PIRES, C.A.M., TEIXEIRA, V., FRÉTY, R., BRANDÃO, S.T. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Revista Matéria**, artigo e-11915, Suplemento, 2017.

FERMANELLI, C. S., CÓRDOBA, A., PIERELLA, L. B., & SAUX, C. Pyrolysis and copyrolysis of three lignocellulosic biomass residues from the agro-food industry: A comparative study. **Waste Management**, v. 102, p. 362-370, 2020.

FERREIRA, Isabelle Mariane de Lima. **Estudo da pirólise catalítica da biomassa de microalga para a obtenção de biocombustíveis renováveis utilizando materiais mesoporosos com níquel e molibdênio**. Dissertação de mestrado em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, RN, 2018.

FERREIRA, V.F.; ROCHA, D.R.; SILVA, F.C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, vol. 32, no.3, São Paulo, 2009.

FIUZA Jr, Raildo Alves. **Valorização dos caroços de frutas regionais e captura de CO₂**. Tese de doutorado em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia-UFBA, Salvador, BA 2016.

FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

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, No. 12, p.2433-2443, 2014.

GOLLAKOTA, A. R., REDDY, M., SUBRAMANYAM, M. D., & KISHORE, N. A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1543-1568, 2016

GOMES, C.A. Biocombustíveis: a caminho de uma ‘sociedade de reciclagem’. **e-Pública**. Vol. 4 No. 2, p.389-418, 2017.

GUEDES, R. E., LUNA, A.S., TORRES, A.R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v.129 p.134–149, 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE. **Censo Agro 2017**. Rio de Janeiro: IBGE, 2017. Disponível em: <https://censos.ibge.gov.br/agro/2017/templates/censo_agro/resultadosagro/agricultura.html>. Acesso em: 21 de abril de 2020.

JESUS, Nicole Alexandra Leitão de. **Biomassas alternativas para a produção de bio-óleo por pirólise catalisada**. 2017. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

KABAKCI, S. B., HACIBEKTAŞOĞLU, Ş. Catalytic pyrolysis of biomass. **InTech**, 2017.

KADARWATI, S., HU, X., GUNAWAN, R., WESTERHOF, R., GHOLIZADEH, M., HASAN, M. M., & LI, C. Z. Coke formation during the hydrotreatment of bio-oil using NiMo and CoMo catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 261-268, 2017.

LAZZARI, Eliane. **Pirólise de resíduos agroindustriais da manga: análise cromatográfica do bio-óleo**. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRS, Porto Alegre, RS, 2014.

LI, Z., JIANG, E., XU, X., SUN, Y., WU, Z. The complete utilization of rice husk for production of synthesis gas. **RSC Adv.**, v. 7, p.33532–33543, 2017.

LIAO, P., ZHANG, C., ZHANG, L., YANG, Y., ZHONG, L., WANG, H., SUN, Y. Higher alcohol synthesis via syngas over CoMn catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. **Catalysis Today**, v. 311, p. 56-64, 2018.

LINARES, C. F., VÁSQUEZ, M., CASTILLO, R., BRETTO, P., SOLANO, R., RINCÓN, A. Applications of CoMo/calcined quaternary hydrotalcites for hydrotreatment reactions. **Fuel Processing Technology**, v. 132, p. 105-110, 2015.

LIN, M., YU, X., YANG, X., MA, X., GE, M. Exploration of the active phase of the hydrotalcite-derived cobalt catalyst for HCHO oxidation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 5, p. 703-712, 2019.

LIU, C., WANG, H., KARIM, A. M., SUN, J., WANG, Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7594-7623, 2014.

LOPES, D.; ZOTIN, F.; PALACIO L.A. Copper-nickel catalysts from hydrotalcite precursors: The performance in NO reduction by CO. **Applied Catalysis B: Environmental** v.237 p.327–338, 2018.

LOPEZ-VELAZQUEZ, M. A., SANTES, V., BALMASEDA, J., TORRES-GARCIA, E. Pyrolysis of orange waste: a thermo-kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 170-177, 2013

MARQUES, Tamara Rezende. **Aproveitamento Tecnológico de resíduos de acerola: farinhas e barras de cereais**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras -UFLA Lavras, MG, 2013.

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

MULLEN, Charles A.; BOATENG, Akwasi A.; GOLDBERG, Neil M. Production of deoxygenated biomass fast pyrolysis oils via product gas recycling. **Energy & fuels**, v. 27, n. 7, p. 3867-3874, 2013.

NANGOI, I. M., FARO JR, A. C., SOUZA, W. F., CHIARO, S. S., LEITAO, A. A. Direct comparison among the formation of terephthalate-and carbonate-intercalated Mg-Al-LDH: The influence of the high aluminum content. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 194-200, 2018.

NASCIMENTO, R. F. DO.; LIMA, A. C. A. DE.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NAVARRO, R.M., GUIL-LOPEZ, R., FIERRO, J.L.G., MOTA, N., JIMÉNEZ, S., PIZARRO, P., CORONADO, J.M., SERRANO, D.P. Catalytic fast pyrolysis of biomass over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors: Influence of Mg/Al ratio. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 2018.

QU, T., GUO, W., SHEN, L., XIAO, J., KUN, Z. Experimental Study of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.50, p.10424–10433, 2011.

REZENDE, Y.R.R.S.; NOGUEIRA, J.P.; NARAIN, N. Microencapsulation of extracts of bioactive compounds obtained from acerola (*Malpighia emarginata* DC) pulp and residue by spray and freeze drying: Chemical, morphological and chemometric characterization. **Food Chemistry** v.254 p.281–291, 2018.

RODRIGUES, Jaqueline Cavalheiro. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. Dissertação de Mestrado em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRS. Porto Alegre, RS, 2007.

SANTOS, F. A., QUEIRÓZ, J. H. D., COLODETTE, J. L., FERNANDES, S. A., GUIMARÃES, V. M., REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, Jean Héilton Lopes dos. **Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a geração de isossorbida a partir da celulose**. Tese de Doutorado em Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco. Recife- Pernambuco, 2017.

SANTOS, L. O., SILVA, F. F., SANTOS, L. C., CARREGOSA, I. S., & WISNIEWSKI JR, A. Potential bio-oil production from invasive aquatic plants by microscale pyrolysis studies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 1, p. 151-158, 2018.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENA EMPRESAS. SEBRAE. **O cultivo e o mercado da acerola**. Brasília: SEBRAE, 2016. Disponível em: <<https://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-da-acerola,db7b9e665b182410VgnVCM100000b272010aRCRD>> Acesso em: 05 de maio de 2020.

SHARMA, Abhishek; PAREEK, Vishnu; ZHANG, Dongke. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081-1096, 2015.

SHARUDDIN, S.D.A.; ABNISA, F.; ASHRI, W.M.W.D.; AROUA, M.K. A review on pyrolysis of plastic wastes. **Energy Conversion and Management** v.115 p.308–326, 2016.

SILVA, Rebeca de Almeida. **Efeito do pré-tratamento ácido seguido de básico na hidrólise enzimática do bagaço de acerola**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande- Paraíba, 2014a.

SILVA, Aiany S. **Catalisadores à base de estanha sulfatada para tratamento dos vapores de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2014b.

SILVA, C. A. A.; SILVA, C. F.; MATOS, J. M. E. Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético. **Cerâmica** v.64 p.454-465, 2018.

SILVA, J. D.O.; SANTOS, D. E. L.; ABUD, A. K. S.; OLIVEIRA JR, A.M. Characterization of acerola (*Malpighia emarginata*) industrial waste as raw material for thermochemical processes. **Waste Management**, v. 107, p. 143-149, 2020.

SOUSA, Tatyana P.A. **Caracterização parcial da peroxidase dos frutos de aceroleira (*malpighia emarginata d.c.*), clones de okinawa e emepa em três estágios de maturação.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

TAPANES, N.O.; SOLER, P.B.; SANTANA, A.I.C.; PEREZ, R.S.; SILVA, N.C.; SANTOS, A.A. Tecnologias de pré-tratamento para pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar: uma revisão bibliográfica. **AS&T** Volume 6, Number 1, Jun 2018.

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

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J. P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., & SING, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TORRI, Isadora Dalla Vechia. **Caracterização de bio-óleos obtidos da serragem de eucalyptos.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

TRAN, N. T., UEMURA, Y., CHOWDHURY, S., RAMLI, A. Vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol on Al-MCM-41 supported Ni and Co catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 512, p. 93-100, 2016.

TRÖGER, N., RICHTER, D., STAHL, R. Effect of feedstock composition on product yields and energy recovery rates of fast pyrolysis products from different straw types. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 158-165, 2013.

VAN DE VELDEN, M., BAEYENS, J., BREMS, A., JANSSENS, B., DEWIL, R., Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 232-242, 2010.

VIEIRA, Andiará de Carvalho. **Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, MG, 2009.

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33-86, 2017.

WIYANTOKOA, B.; KURNIAWATIA, P.; PURBANINGTIASA, T.E.; FATIMAHB, I. Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. **Procedia Chemistry** v.17 p.21 – 26, 2015.

WU, Z., LI, Y., XU, D., & MENG, H. Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with low-quality coal: optimal design and synergistic effect from gaseous products distribution. **Fuel**, v. 236, p. 43-54, 2019.

XIA, Z., LU, H., LIU, H., ZHANG, Z., CHEN, Y. Cyclohexane dehydrogenation over Ni-Cu/SiO₂ catalyst: effect of copper addition. **Catalysis Communications**. v.90, p.39–42, 2017.

ZHAO, C., JIANG, E., CHEN, A. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 6, p. 902-913, 2017.

ZHAO, S., YI, H., TANG, X., KANG, D., GAO, F., WANG, J., HUANG, Y., YANG, Z. Calcined ZnNiAl hydrotalcite-like compounds as bifunctional catalysts for carbonyl sulfide removal. **Catalysis Today**, v. 327, p. 161-167, 2019.

ZHANG, X., CHEN, X., JIN, S., PENG, Z., LIANG, C. Ni/Al₂O₃ catalysts derived from layered double hydroxide and their applications in hydrodeoxygenation of anisole. **Chemistry Select**, v. 1, n. 3, p. 577-584, 2016.

ZHANG, X.; LONG, J., KONG, W., ZHANG, Q., CHEN, L., WANG, T., MA, L., LI, Y. Catalytic Upgrading of Bio-oil over Ni-Based Catalysts Supported on Mixed Oxides. **Energy Fuels**, v.28, p.2562–2570, 2014.

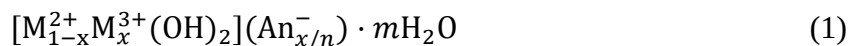
APÊNDICE A – LISTA DE MATERIAIS UTILIZADOS

Reagente	Fórmula molecular	Grau de pureza	Marca
Ácido Tereftálico purificado – PTA	$C_8H_6O_4$	99%	Petroquímica Suape - PQS
Água deionizada	H_2O	-	-
Hidróxido de Sódio	$NaOH$	98%	Dinâmica®
Nitrato de Níquel	$Ni(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	98%	Dinâmica®
Nitrato de Cobalto	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99,99%	Dinâmica®
Nitrato de Alumínio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98,5%	Dinâmica®
Heptamolibdato de Amônio (HMA)	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 6H_2O$	99%	Dinâmica®

Equipamento	Marca - modelo
Aagitador magnético com controle de temperatura	IKA - RH Basic
Aagitador magnético com controle de temperatura	
Balança analítica	Shimadzu - AY 220
Balança semi-micro analítica	Marte - AUW220D
Bomba a vácuo	Marconi - MA 059
Estufa	Solab - SL-100
Medidor de pH portátil	Tecnal - TEC 3P MP
Mufla	EDG - 3P 7000
Termômetro portátil	Minipar - MT401A

APÊNDICE B – CÁLCULOS PARA A PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Para a síntese das hidrotalcitas HDL-NiAl e HDL-CoAl, os cálculos estequiométricos das massas utilizadas de cada reagente foram feitos a partir dos índices da fórmula geral para as hidrotalcitas, apresentada pela Equação 1. O índice apresentado em cada composto se refere ao número de mols que deve estar presente nas soluções de preparação.



Após selecionada a relação de cátions bivalentes e trivalentes (fração molar x) para os catalisadores, esta deverá ser substituída na fórmula geral da hidrotalcita, para definição da quantidade de mols de cada composto que o material sintetizado deverá conter, sendo estes valores utilizados para o cálculo das massas dos reagentes.

Foram sintetizadas duas hidrotalcitas com compostos diferentes (HDL- NiAl e HDL-CoAl), mas com mesmos valores de $x = 0,8$, para a preparação de catalisadores óxidos mistos NiAl e CoAl. O valor de x está relacionado com os metais de acordo com a Equação 1. Substituindo os valores de x na equação acima, obteve-se o número mol dos cátions bi e trivalentes $M^{2+} = 0,20$ e $M^{3+} = 0,80$.

Considerando a pureza dos rótulos dos reagentes apresentados no Apêndice A, foram calculadas as massas de cada composto utilizado na preparação dos catalisadores, de acordo com a Equação 8:

$$m = (n \cdot MM)/20 \quad (8)$$

em que m é a massa de reagente (g), n é o número de mols (mols) e MM é a massa molar do reagente ($g \cdot mol^{-1}$). O número 20 presente no denominador da equação é o fator de redução de massa de reagente.

Após a calcinação, são obtidos os catalisadores NiAl e CoAl, que foram utilizados também como suportes para a adição de Mo através de impregnação incipiente. Para a impregnação do metal Mo nos catalisadores preparados, os cálculos foram realizados com base na preparação de 1,5g de catalisador, em que 10% da massa deverá conter o metal Mo (presente na fase óxido) e 90% em massa de suporte. O metal é adicionado através de uma solução aquosa de molibdato de amônio, em que se calcula a massa de Mo considerando a massa de sal que deverá ser utilizada.

Para saber o volume de água que deve ser utilizado para preparar a solução de molibdato de amônio, é calculado o volume de poros do suporte adicionando água deionizada gota a gota com micropipeta automática aferida em 100 μ L, agitando o sistema, até obter um sólido pastoso. O volume de solução de molibdato de amônio foi 90% do volume de poros calculado. A impregnação foi realizada da mesma forma, adicionando a solução preparada gota a gota com micropipeta automática, agitando o sistema para obter distribuição homogênea do Mo no material.