



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

CAROLINA BARROS AQUINO

**AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS DE MORINGA OLEÍFERA LAM COMO MATÉRIA
PRIMA NA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS VIA PIRÓLISE RÁPIDA**

Recife
2021

CAROLINA BARROS AQUINO

**AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS DE MORINGA OLEÍFERA LAM COMO MATÉRIA
PRIMA NA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS VIA PIRÓLISE RÁPIDA**

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.

Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.

Coorientador: Dr. Santiago Arias Henao.

Recife

2021

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

A657a Aquino, Carolina Barros.
Avaliação de resíduos de Moringa Oleífera Lam como matéria prima na
produção de hidrocarbonetos via pirólise rápida / Carolina Barros Aquino. – 2021.
167 f.: il., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.

Coorientador: Dr. Santiago Arias Henao.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2021.

Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia química. 2. Biomassa lignocelulósica. 3. Pirólise. 4. Óxido de
zircônio. 5. Cinética. 6. Flynn, Wall e Ozawa. 7. Hidrocarbonetos. I. Barbosa,
Celmy Maria Bezerra de Menezes (Orientadora). II. Henao, Santiago Arias
(Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-46

CAROLINA BARROS AQUINO

**AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS DE MORINGA OLEÍFERA LAM COMO MATÉRIA
PRIMA NA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS VIA PIRÓLISE RÁPIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 26/08/2021.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Profa. Dra. Renata Martins Braga (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Para a menina do Porto de São Pedro e o menino do Valadão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, José Antônio e Joana Maria por me terem dado educação, valores e me ensinado a ver as coisas com as mais brilhantes e bonitas cores. A vocês que, sempre foram meus maiores incentivadores e minha maior inspiração, espero poder orgulhá-los. Para vocês e sempre por vocês, partilho a alegria desse momento.

A todos os meus familiares, irmãos, primos, tios, avó, amigos, mãe do coração e afilhada. Não citarei nomes, para não me esquecer de ninguém. Mas há aquelas pessoas especiais que diretamente me incentivaram. Tiago, por escolher caminhar do meu lado, por me apresentar sempre um sorriso carinhoso, um abraço sincero e ser casa. Maria, Ester e Vanessa que sempre souberam usar a palavra certa na hora certa. A Huguinho, meu primeiro amigo, por tudo. A todos vocês, muito obrigada!

Quero também agradecer a Denisson, Ramon, Andrés e Juan por toda a ajuda e incentivos diários, como também a todos os colegas de laboratório.

Aos meus professores e orientadores Santiago, Celmy e José Geraldo pela paciência, por toda a ajuda, empenho, sentido prático e imensa contribuição com que me ajudaram durante a realização desse trabalho.

Aos professores que aceitaram compor minha banca de defesa, pelas sugestões e análises significativas às quais tentarei atender na versão definitiva do texto.

Agradeço a CAPES pela concessão do auxílio financeiro durante a realização desta pesquisa, como também ao PPGEQ, UFPE, LABRefino-LATECLIM, Laboratório de Síntese Orgânica (UFCEG) e Laboratório de Gênese e Mineralogia dos Solos (UFRPE).

E, finalmente, agradeço à força superior pela grandeza da vida.

RESUMO

A procura por fontes de energias renováveis tem estimulado o desenvolvimento de processos capazes de substituir os produtos energéticos derivados de origem fóssil. O óleo extraído da semente da *Moringa Oleífera Lam* é utilizado na indústria de cosméticos. Esse processo gera um grande volume de resíduo, que pode ser considerado uma ótima opção devido seu baixo custo. Diante disso, o objetivo desse trabalho é realizar a pirólise térmica e catalítica da casca da vagem e torta da semente da biomassa lignocelulósica moringa, mediante a utilização de catalisadores baseados em óxido de zircônio com modificações em suas propriedades pela adição de alumínio e/ou níquel para produção de hidrocarbonetos. As biomassas foram caracterizadas quanto a sua análise imediata e composição bioquímica como também por TG/DTG, FTIR e EDX. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por EDX, DRX e adsorção/dessorção de N₂. O estudo cinético para obtenção da energia de ativação aparente envolvida no processo de degradação térmica e catalítica das biomassas foi realizado utilizando o modelo desenvolvido por Flynn, Wall e Ozawa (FWO). Os processos térmicos de pirólise de ambas as biomassas foram realizados em um microreator nas temperaturas de 550, 600 e 650°C e os catalíticos a temperatura de 600°C. As composições bioquímicas da casca da vagem e torta da semente são compatíveis com biomassas lignocelulósicas. Os catalisadores sintetizados apresentaram estrutura cristalina predominantemente tetragonal e monoclínica. As energias de ativação envolvidas nas degradações térmicas das biomassas casca da vagem e torta da semente foram 170 e 230 kJ.mol⁻¹ respectivamente. A pirólise da biomassa casca da vagem, nas três temperaturas estudadas, promove um elevado rendimento a aromáticos, já a biomassa torta da semente apresenta um maior rendimento a hidrocarbonetos insaturados. A biomassa torta da semente nas temperaturas de 600°C e 650°C exibe um rendimento a hidrocarbonetos 3 vezes maior que a casca da vagem, devido aos ácidos graxos residuais contidos na torta. Para ambas as biomassas o aumento da temperatura favorece a produção de hidrocarbonetos com número de carbonos entre C5-C11 (faixa da gasolina). Para as duas biomassas ocorre um aumento na produção de hidrocarbonetos muito significativo durante a pirólise catalítica, destacando o catalisador ZrO₂-Al₂O₃, em que são produzidos predominante hidrocarbonetos na faixa da gasolina e querosene, evidenciando que essas biomassas, que possuem alto teor de voláteis e baixos teores de umidade, carbono fixo e cinzas, são promissoras para a obtenção de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: biomassa lignocelulósica; pirólise; óxido de zircônio; cinética; Flynn, Wall e Ozawa; hidrocarbonetos.

ABSTRACT

The search for renewable energy sources has stimulated the development of processes capable of substituting fossil-derived energy products. The oil extracted from the seed of *Moringa Oleífera* Lam is used in the cosmetics industry. This process generates a large volume of waste, which can be considered a great option due to its low cost. Therefore, the objective of this work is to perform the thermal and catalytic pyrolysis of the pod shell and seed cake from moringa lignocellulosic biomass, using catalysts based on zirconium oxide with modifications in their properties by the addition of aluminum and/or nickel for the production of hydrocarbons. Biomass were characterized by their immediate analysis and biochemical composition as well as by TG/DTG, FTIR and EDX. The synthesized catalysts were characterized by EDX, DRX and N₂ adsorption/desorption. The kinetic study to obtain the apparent activation energy involved in the thermal and catalytic degradation process of biomass was carried out using the model developed by Flynn, Wall and Ozawa (FWO). The thermal pyrolysis processes of both biomasses were carried out in a microreactor at temperatures of 550, 600 and 650°C and the catalytic processes at a temperature of 600°C. The biochemical compositions of the pod shell and seed cake are compatible with lignocellulosic biomass. The synthesized catalysts showed predominantly tetragonal and monoclinic crystal structure. The activation energies involved in the thermal degradations of the pod shell and seed cake biomass were 170 and 230 kJ.mol⁻¹, respectively. The pyrolysis of the pod shell biomass, at the three temperatures studied, promotes a high yield of aromatics, whereas the crooked seed biomass has a higher yield of unsaturated hydrocarbons. The crooked seed biomass at temperatures of 600°C and 650°C has a hydrocarbon yield 3 times greater than the pod shell, due to the residual fatty acids contained in the cake. For both biomasses, the increase in temperature favors the production of hydrocarbons with carbon numbers between C5-C11 (gasoline range). For both biomasses, there is a very significant increase in the production of hydrocarbons during catalytic pyrolysis, highlighting the ZrO₂-Al₂O₃ catalyst, in which hydrocarbons are predominantly produced in the gasoline and kerosene range, showing that these biomasses, which have a high content of volatiles and low levels of moisture, fixed carbon and ash are promising for obtaining hydrocarbons.

Keywords: lignocellulosic biomass; pyrolysis; zirconium oxide; kinetics; Flynn, Wall and Ozawa; hydrocarbons.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Principais componentes da biomassa lignocelulósica	23
Figura 2 -	Visão geral dos processos de conversão de materiais vegetais em biocombustíveis	29
Figura 3 -	Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho	40
Figura 4 -	Representações esquemáticas das sínteses descritas: A- óxido de zircônio, B-óxido contendo alumina e zircônia, C- Ni/ZrO ₂ (níquel suportado em óxido de zircônio) e Ni/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (níquel suportado no óxido misto de zircônia e alumina)	50
Figura 5 -	Esquema do micropiolisador utilizado para os processos de pirólise térmico e catalítico	56
Figura 6 -	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) da biomassa CV em atmosfera de ar sintético	61
Figura 7 -	Curvas termogravimétricas (TG/DTG) da biomassa TS em atmosfera de ar sintético	61
Figura 8 -	Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das biomassas CV e TS	63
Figura 9 -	Difratogramas de raios X dos catalisadores sintetizados	66
Figura 10 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	68
Figura 11 -	Retas isoconversionais dos modelos FWO para biomassa casca da vagem pura e com catalisadores: (a) CV; (b) CV+ZrO ₂ ; (c) CV+ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ ; (d) CV+Ni/ZrO ₂ e (e) CV+Ni/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	70
Figura 12 -	Retas isoconversionais dos modelos FWO para as biomassas torta da semente pura e com catalisadores: (a) TS; (b) TS + ZrO ₂ ; (c) TS + ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ ; (d) TS + Ni/ZrO ₂ e (e) TS + Ni/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	71
Figura 13 -	Energia de ativação em função da conversão das degradações térmica e catalíticas da biomassa CV	74
Figura 14 -	Energia de ativação em função da conversão das degradações térmica e catalíticas da biomassa TS	75
Figura 15 -	Rendimento dos produtos obtidos da pirólise térmica da casca da vagem nas temperaturas 550, 600 e 650°C	77
Figura 16 -	Rendimento dos produtos obtidos da pirólise térmica da torta da semente	78

nas temperaturas 550, 600 e 650°C

Figura 17 -	Rendimento dos hidrocarbonetos obtidos da pirólise térmica da casca da vagem nas temperaturas 550, 600 e 650°C	79
Figura 18 -	Rendimento dos hidrocarbonetos obtidos da pirólise térmica da torta da semente nas temperaturas 550, 600 e 650°C	80
Figura 19 -	Distribuição de hidrocarbonetos em função do número de carbono na faixa de gasolina, querosene e diesel a partir da pirólise térmica da casca da vagem a 550, 600 e 650°C	81
Figura 20 -	Distribuição de hidrocarbonetos em função do número de carbono na faixa de gasolina, querosene e diesel a partir da pirólise térmica da torta da semente a 550, 600 e 650°C	82
Figura 21 -	Rendimento dos compostos oxigenados obtidos da pirólise térmica da casca da vagem nas temperaturas 550, 600 e 650°C	83
Figura 22 -	Rendimento dos compostos oxigenados obtidos da pirólise térmica da torta da semente nas temperaturas 550, 600 e 650°C	84
Figura 23 -	Rendimento dos compostos obtidos da pirólise térmica e catalítica da casca da vagem na temperatura de 600°C	86
Figura 24 -	Rendimento dos hidrocarbonetos obtidos da pirólise térmica e catalítica da casca da vagem na temperatura de 600°C	87
Figura 25 -	Rendimento dos compostos oxigenados obtidos da pirólise catalítica da casca da vagem na temperatura de 600°C	88
Figura 26 -	Rendimento dos compostos obtidos da pirólise térmica e catalítica da torta da semente na temperatura de 600°C	89
Figura 27 -	Rendimento dos hidrocarbonetos obtidos da pirólise térmica e catalítica da torta da semente na temperatura de 600°C	90
Figura 28 -	Rendimento dos compostos oxigenados obtidos da pirólise térmica e catalítica da torta da semente na temperatura de 600°C	91
Figura 29 -	Distribuição de hidrocarbonetos em função do número de carbono na faixa de gasolina, querosene e diesel a partir da pirólise catalítica da casca da vagem a 600°C	92
Figura 30 -	Figura 30 - Distribuição de hidrocarbonetos em função do número de carbono na faixa de gasolina, querosene e diesel a partir da pirólise catalítica da torta da semente a 600°C	93

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição química de diferentes biomassas lignocelulósicas	24
Tabela 2 -	Utilização medicinal e propriedades nutritivas de diferentes partes da Moringa	26
Tabela 3 -	Composição físico-química da folha, flor, vagem e semente da Moringa Oleífera	27
Tabela 4 -	Análise imediata e composição bioquímica das biomassas	57
Tabela 5 -	Composição química das biomassas casca da vagem e torta da semente	58
Tabela 6 -	Concentrações dos componentes químicos dos catalisadores	64
Tabela 7 -	Propriedades texturais dos catalisadores sintetizados	68
Tabela 8 -	Energias de ativação média envolvidas na degradação térmica e catalítica da biomassa casca da vagem	72
Tabela 9 -	Energias de ativação média envolvidas na degradação térmica e catalítica da biomassa torta da semente	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Fator pré-exponencial	(s ⁻¹)
ATR	Attenuated Total Reflectance	
α	Conversão química	
β	Taxa de aquecimento	
C	Teor de cinzas	
CF	Teor de carbono fixo	
CV	Casca da Vagem	
BET	Brunauer, Emmett e Teller	
CGMS	Cromatografia e Detecção por Espectrometria de Massa	
DRX	Difração de raios-X	
Ea	Energia de Ativação (kJ.mol ⁻¹)	
EDX	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva	
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	
HHV	Poder Calorífico Superior	
K	Constante de velocidade	(s ⁻¹)
m _o	Massa inicial	(g)
m _t	Massa real	(g)
m _f	Massa final (g)	
M ₀	Massa inicial da amostra	(g)
M _F	Massa final da amostra	(g)
M ₁	Massa inicial	(g)
M ₂	Massa final do teor de umidade	(g)
M ₃	Massa final do teor de voláteis	(g)
M ₄	Massa do teor de cinzas	(g)
MA	Massa da amostra	(g)
MAH	Massa do funil somada à massa de alfa-celulose	(g)
MR	Massa do recipiente	(g)
MRE	Massa do conjunto recipiente/extrativos	(g)
MRRS	Massa do conjunto recipiente/resíduo de solvente	(g)
MF	Massa do funil	(g)
MFA	Massa do funil somada à massa de alfa-celulose após secagem	(g)
MFH	Massa do funil somada à massa da holocelulose	(g)

MFL	Massa de lignina insolúvel	(g)
n	Ordem de reação	
P	Perda de massa	(g)
pH	Potencial hidrogeniônico	
R	Constante universal dos gases	(kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
t	Tempo	(min)
T	Temperatura	(K)
TA	Teor de celulose	
TA _{corrigido}	Teor de celulose corrigido	
TC	Teor de cinzas	
TE	Teor de extrativos	
TE _{corrigido}	Teor de extrativos corrigido	
TGA	Análise Termogravimétrica	
TG-DTG	Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Diferencial	
TH _{corrigido}	Teor de holocelulose corrigido	
THE	Teor de hemicelulose	
THE _{corrigido}	Teor de hemicelulose corrigido	
TLI	Teor de Lignina Insolúvel	
TLI _{corrigido}	Teor de Lignina Insolúvel corrigido	
TS	Torta da Semente	
TU	Teor de Umidade	
V	Teor de Voláteis	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	BIOMASSA	22
2.1.1	Moringa Oleigera Lamarck	25
2.2	PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA	28
2.2.1	Pirólise de biomassa	31
2.2.2.1	<i>Pirólise catalítica de biomassa</i>	34
2.3	ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DE BIOMASSA	37
3	METODOLOGIA	40
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	41
3.1.1	Determinação do teor de umidade (%TU)	41
3.1.2	Determinação do teor de voláteis (%V)	42
3.1.3	Determinação do teor de cinzas (%C)	42
3.1.4	Determinação do teor de carbono fixo (%CF)	43
3.1.5	Teor de extrativos (%TE)	43
3.1.6	Teor de holocelulose	44
3.1.7	Teor celulose e de hemicelulose (%TA e %THE)	45
3.1.8	Teor de lignina (%TLI)	46
3.1.9	Determinação da composição química	47
3.1.10	Análise termogravimétrica	47
3.1.11	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	48
3.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	48
3.2.1	Síntese do óxido de zircônio	48
3.2.2	Síntese $ZrO_2-Al_2O_3$	49
3.2.3	Síntese dos catalisadores suportados	49
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	50
3.3.1	Determinação da composição química	50
3.3.2	Difração de raios – X	51
3.3.3	Determinação das propriedades texturais	51
3.4	MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO	51
3.5	PIRÓLISE DE BIOMASSA	54

3.5.1	Pirólise térmica	54
3.5.2	Pirólise catalítica	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	57
4.1.1	Análise imediata, composição bioquímica e química	57
4.1.2	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	60
4.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	62
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	64
4.2.1	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva	64
4.2.2	Difração de raios X	65
4.2.3	Propriedades texturais	67
4.3	ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA DAS BIOMASSAS	69
4.4	PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DAS BIOMASSAS	76
4.4.1	Pirólise térmica das biomassas	76
4.4.2	Pirólise catalítica das biomassas	85
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	96
5.1	CONCLUSÕES	96
5.2	SUGESTÕES	97
	REFERÊNCIAS	98
	APÊNDICE A - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA BIOMASSA CV PURA E COM CATALISADORES	115
	APÊNDICE B - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA BIOMASSA TS PURA E COM CATALISADORES	116
	APÊNDICE C - CURVAS DE CONVERSÃO EM FUNÇÃO TEMPERATURA A DIFERENTES TAXAS DE AQUECIMENTO DA BIOMASSA CV PURA E COM CATALISADORES	117
	APÊNDICE D - CURVAS DE CONVERSÃO EM FUNÇÃO TEMPERATURA A DIFERENTES TAXAS DE AQUECIMENTO DA BIOMASSA TS PURA E COM CATALISADORES	118
	APÊNDICE E - PARÂMETROS CINÉTICOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA DA BIOMASSA CV	119

APÊNDICE F - PARÂMETROS CINÉTICOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA DA BIOMASSA TS	121
APÊNDICE G - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM A 550°C	123
APÊNDICE H - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM 550°C	124
APÊNDICE I - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM A 600°C	126
APÊNDICE J - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM 600°C	127
APÊNDICE K - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM A 650°C	129
APÊNDICE L - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM A 650°C	130
APÊNDICE M - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE A 550°C	132
APÊNDICE N - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE A 550°C	133
APÊNDICE O - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE A 600°C	135
APÊNDICE P - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE A 600°C	136
APÊNDICE Q - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE A 650°C	138
APÊNDICE R - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE A 650°C	139
APÊNDICE S - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR ZRO ₂ A 600°C	141
APÊNDICE T - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR ZRO ₂ A 600°C	142
APÊNDICE U - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE	144

RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR $ZrO_2Al_2O_3$ A $600^{\circ}C$	
APÊNDICE V - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR $ZrO_2-Al_2O_3$ A $600^{\circ}C$	145
APÊNDICE W - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR Ni/ZrO_2 A $600^{\circ}C$	147
APÊNDICE X - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM COM A ADIÇÃO DO CATALISADOR Ni/ZrO_2 A $600^{\circ}C$	148
APÊNDICE Y - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR $Ni/ZrO_2-Al_2O_3$ A $600^{\circ}C$	150
APÊNDICE Z - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA CASCA DA VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR $Ni/ZrO_2-Al_2O_3$ A $600^{\circ}C$	151
APÊNDICE AA - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO CATALISADOR ZrO_2 A $600^{\circ}C$	153
APÊNDICE BB - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO CATALISADOR ZrO_2 A $600^{\circ}C$	154
APÊNDICE CC - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO CATALISADOR $ZrO_2Al_2O_3$ A $600^{\circ}C$	156
APÊNDICE DD - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO CATALISADOR $ZrO_2-Al_2O_3$ A $600^{\circ}C$	157
APÊNDICE EE - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO CATALISADOR Ni/ZrO_2 A $600^{\circ}C$	160
APÊNDICE FF - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA	161

**DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO
CATALISADOR NI/ZRO₂ A 600°C**

**APÊNDICE GG - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA PIRÓLISE 164
RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE COM
ADIÇÃO DO CATALISADOR NI/ZRO₂-AL₂O₃ A 600°C**

**APÊNDICE HH - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA 165
DA BIOMASSA TORTA DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO
CATALISADOR NI/ZRO₂-AL₂O₃ A 600°C**

1 INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera é, em sua atual configuração, a principal fonte da matriz energética mundial. O petróleo é um combustível fóssil que apresenta muitas utilidades e aplicações. Seus derivados como a gasolina e o óleo diesel são utilizados como a principal fonte de combustível para os meios de transporte. Outros derivados, como a nafta, são aplicados para a indústria petroquímica básica que produz diversos produtos empregados principalmente na produção de plásticos (EDER et al. 2017).

A utilização dos combustíveis fósseis como recurso energético apresenta diversas consequências, incluindo a emissão de uma grande variedade de poluentes do ar, como o dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, monóxido de carbono e materiais particulados, comprometendo sua qualidade e contribuindo com o efeito estufa (HOANG et al. 2021).

Visando mitigar os efeitos negativos das mudanças climáticas, buscam-se fontes energéticas mais limpas que possam substituir aquelas derivadas de origem fóssil: petróleo, gás natural e carvão mineral (CHEN et al. 2018).

As biomassas lignocelulósicas se destacam entre as fontes energéticas renováveis, já que esses recursos não causam aumento adicional no nível de dióxido de carbono na atmosfera terrestre em comparação com combustíveis fósseis (ZHAP, LI e ZHANG, 2018). São consideradas biomassas lignocelulósicas como um potencial para produção de biocombustíveis os resíduos da agroindústria, tais como bagaço e palha da cana-de-açúcar, palha de milho, casca de coco, pseudocaule de bananeira, casca de castanha de caju, palha de arroz, palha de soja, gramíneas e resíduos de papel (MACHADO et al. 2016).

Uma potencial biomassa lignocelulósica a ser utilizada como matriz para a produção de biocombustíveis é a *Moringa Oleifera Lam* (Moringa), uma árvore tropical pertencente à família *Moringaceae* originária do norte da Índia (ZHENG et al. 2019). O óleo extraído das sementes da Moringa pode ser utilizado como um substituto ao diesel mineral, porém o principal uso deste óleo é na indústria de cosméticos dispondo de uma produção da semente de 3ton/ha (KIVEVELE e MBARAWA, 2013; PEREIRA et al. 2015). As sementes da Moringa Oleifera também podem ser utilizadas no tratamento da água, onde são utilizadas para adsorver poluentes como herbicidas, metais pesados, medicamentos e atuar como larvicidas e antimicrobianos naturais (KOIKE, KOICHI e PINTO, 2020; MAGALHÃES et al. 2021). A Moringa também pode ser utilizada como alternativa terapêutica, fitoquímica, farmacológica e medicinal (BHATTACHARYA, 2019; MA et al. 2020; PADAYACHEE e

BAIJINATH, 2020). Esta planta se adapta bem aos diferentes tipos de solo e é flexível quanto à seca, por isso que se adaptou bem ao clima do sertão nordestino brasileiro. No nordeste brasileiro, a produtividade do plantio da árvore da moringa pode chegar a 45 toneladas por hectare (SILVA et al. 2010). Os resíduos gerados na indústria são a casca da vagem e a torta da semente, que geralmente são descartados e devido à sua natureza lignocelulósica possuem potencial aplicação na produção de biocombustíveis (HERNÁNDEZ et al. 2013).

A conversão de biomassa lignocelulósica pode ser feita por fermentação para produzir biogás ou etanol de segunda geração. Outro método de conversão é a pirólise, processo de conversão termoquímica que pode ocorrer na ausência total ou parcial de oxigênio, onde se utiliza biomassa ou outros tipos de rejeitos orgânicos para a obtenção de produtos na forma de frações sólidas, líquidas e gasosas, possibilitando o fornecimento de matéria-prima para diversos segmentos industriais (DAI et al. 2020; BU et al. 2011).

A pirólise rápida produz biogás, bio-carvão e um maior rendimento em bio-óleo líquido. Contudo, o bio-óleo apresenta alto teor de compostos oxigenados que proporciona características de alta acidez e baixa estabilidade. A transformação de bio-óleo em combustíveis líquidos requer um processo de desoxigenação que pode ser realizado em presença de hidrogênio ou com uso de catalisadores na etapa de pirólise (ALVAREZ et al. 2019).

Dessa forma, alguns pontos-chave são abordados, em especial, o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais para conversão altamente ativa e seletiva de biomassa lignocelulósica. Isso envolve propriedades como acidez, basicidade, interações metal-suporte, a forma das partículas do catalisador, estabilidade, desativação e reutilização (DEELEN, MEJÍA e JONG, 2019; ZHOU et al. 2011).

As interações entre metal e suporte, nos processos catalíticos influenciam as propriedades dos catalisadores. Nanopartículas de metais como Ni, Co, Fe, Pt, Rh, Pd, Ru e Ir, são suportados em vários óxidos de metais para melhorar a atividade e estabilidade do catalisador (DEELEN, MEJÍA e JONG, 2019; XING et al. 2016). Devido às propriedades ácido-base, os óxidos metálicos tais como SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , CuO , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MnO_2 e CeO_2 têm sido bastante utilizados como suportes e catalisadores na pirólise rápida catalítica por apresentarem elevada capacidade de craqueamento e desoxigenação (CHEN et al. 2019a).

O óxido de zircônio (ZrO_2), conhecido na catálise como zircônia, é usado para aplicações catalíticas como um único óxido ou combinado com outros óxidos metálicos. Uma propriedade característica do óxido de zircônio é apresentar propriedades ácidas e básicas em sua superfície. Esses sítios ácidos e básicos podem funcionar tanto de forma independente

quanto associados, tornando a zircônia promissora para várias aplicações (DAHDAH et al. 2019). O uso de ZrO_2 , vem ganhando cada vez mais atenção, uma vez que as propriedades conferidas por esse suporte ao catalisador levam a baixos teores de coque (SANTAMARIA et al. 2018; CHARISIOU et al. 2017). Entretanto, a área superficial do óxido de zircônio diminui de forma considerável após a calcinação, simultaneamente com transições de fases. Neste contexto uma alternativa é a utilização de óxidos mistos de zircônio e alumínio como suportes com a finalidade de obter catalisadores com áreas superficiais específicas altas e elevada estabilidade térmica, no entanto a alta área superficial do Al_2O_3 leva a uma dispersão da fase ativa (WANG et al. 2019). Os catalisadores contendo o metal níquel (Ni) são relevantes devido ao seu baixo custo, ampla disponibilidade e bom desempenho de hidrogenação e sua resistência mecânica proporciona uma melhor estabilidade (RAIKWAR, MAJUMDAR e SHEE, 2021).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é realizar estudo da pirólise térmica e catalítica da casca da vagem e torta da semente da biomassa lignocelulósica *Moringa Oleífera Lam*, mediante a utilização de catalisadores de zircônio modificados/preparados com alumínio e/ou níquel, para produção de hidrocarbonetos. Para o desenvolvimento da pesquisa, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- ◆ Caracterizar as biomassas quanto à análise elementar imediata e determinação do teor de umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo, extrativos, lignina, celulose e hemicelulose;
- ◆ Sintetizar os materiais ZrO_2 e $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por precipitação e depois impregná-los com níquel (Ni/ ZrO_2 e Ni/ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$);
- ◆ Caracterizar os catalisadores sintetizados através das técnicas de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX), difração de raios-X (DRX) e determinação das propriedades texturais por adsorção/dessorção de nitrogênio;
- ◆ Realizar estudo cinético para obtenção da energia de ativação envolvida no processo de degradação térmica e catalítica das biomassas;
- ◆ Realizar a pirólise térmica das biomassas casca da vagem e torta da semente da *Moringa Oleífera Lam* em 550, 600 e 650°C e avaliar o efeito dos catalisadores na pirólise das biomassas casca da vagem e torta da semente da *Moringa Oleífera Lam* a 600°C;
- ◆ Identificar os produtos de pirólise térmica e catalítica das biomassas casca da vagem e torta da semente da *Moringa Oleífera Lam* por CGMS, avaliando o efeito da temperatura e propriedades dos catalisadores na distribuição dos produtos obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A importância da indústria petrolífera para a sociedade atual é enorme, já que mais de 88% do consumo de energia primária é atendido pelos combustíveis fósseis. O petróleo é matéria-prima para uma enorme variedade de produtos desde a nafta, até a gasolina, o diesel e a querosene. Embora as fontes de energia não renováveis sejam de enorme valor para as atividades da sociedade atual, alguns problemas estão associados à sua utilização, principalmente relacionados com a degradação do meio ambiente e poluição dos recursos naturais, contribuindo para o agravamento das mudanças climáticas (EDER et al. 2017; JAFARINEJAD, 2016; LI, SAKURAGI e MAKINO, 2019).

Para manter o desenvolvimento econômico atual e futuro, as demandas globais energéticas têm crescido continuamente devido ao aumento da população e da industrialização (LI, SAKURAGI e MAKINO, 2019). Esta demanda necessita ser atendida por uma matriz energética global constituída de fontes alternativas de energia, mais especificamente energias renováveis, que substituirão o uso de combustíveis fósseis, tornando a matriz energética distribuída, sustentável e com baixo teor de carbono (CASH, 2018).

A energia renovável é originada de fontes naturais que possuem a capacidade de regeneração. De forma geral, é possível garantir o desenvolvimento econômico com inclusão social sem que ocorra uma agressão maior ao meio ambiente e à saúde humana (SANTOS et al. 2012). Uma alternativa para equilibrar este descompasso da utilização de fontes não renováveis, atrelada à questão ambiental, é incentivar e fomentar a utilização da biomassa como fonte de energia primária e renovável (BORGES et al. 2016; SCHOUBROECK et al. 2018).

2.1 BIOMASSA

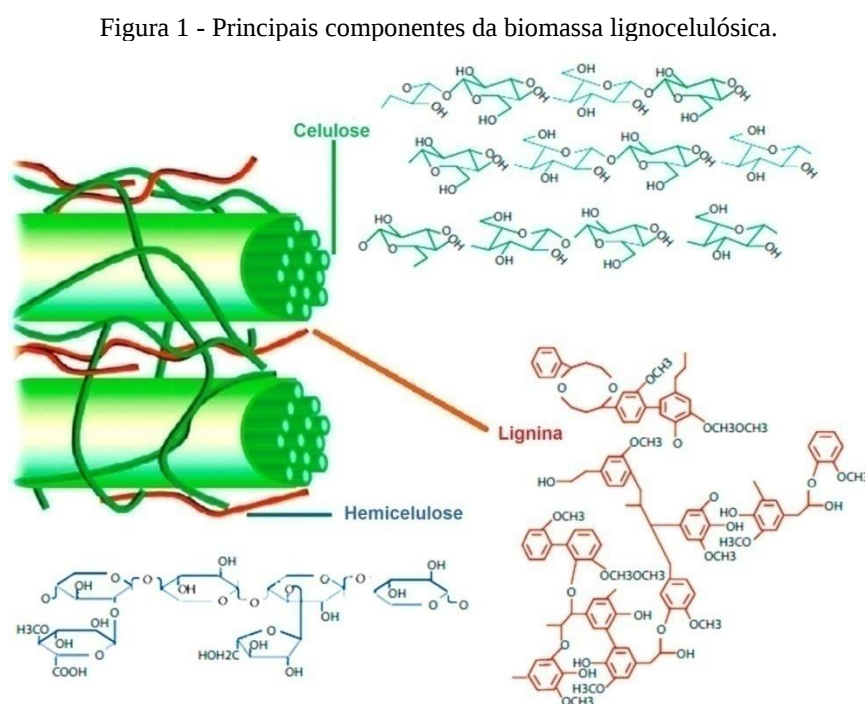
A biomassa é um material biológico, fonte de carbono renovável, que abrange uma ampla variedade de espécies vegetais e animais, onde na maior parte das vezes são alimentos, forragens, plantas ou resíduos. A biomassa apresenta um grande potencial para substituir uma ampla diversidade de produtos derivados de fontes não renováveis no setor energético; gerando energia, calor, combustíveis, materiais e produtos químicos, no entanto, utilizá-la de maneira estratégica ainda é um desafio considerável (WANG et al. 2014; GHORBANNEZHAD et al. 2020).

A biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima biodegradável e um recurso energético barato, por conseguinte, foi determinada como uma matéria-prima eficiente, economicamente viável e atraente para a produção de biocombustíveis e produtos químicos renováveis (SARAEIAN, NOLTE e SHAKS, 2019; WANG et al. 2014).

A lignocelulose é um componente estrutural importante das plantas lenhosas e não lenhosas, e consiste em um complexo polimérico fibroso que é composto principalmente por três estruturas poliméricas: hemicelulose, celulose e lignina (PERSSON e YANG, 2019).

A biomassa lignocelulósica é um dos recursos mais abundantes que podem ser convertidos em biocombustíveis, energia, calor e produtos químicos de maior valor agregado através de processos em biorrefinarias, substituindo o carbono de fontes fósseis por produtos à base de carbono de origem renovável, reduzindo as emissões de CO₂ na atmosfera (ZHAO, LI e ZHANG, 2018).

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por celulose (9%–80%), hemicelulose (10%–50%) e lignina (5%–35%) (XU e LI, 2017). A Figura 1 representa os principais componentes da biomassa lignocelulósica.



Adaptado de Bamdad, Hawboldt e MacQuarrie (2018).

A celulose, o principal componente da biomassa lignocelulósica, consiste em uma cadeia longa de unidades de glicose conectadas por ligações β-(1-4)-glicosídicas, independentemente dos tipos de biomassa, mas diferem entre si, em termos das extremidades

da cadeia, grau de polimerização e cristalinidade (POLETTTO, ORNAGHI e ZATTERA, 2014).

A hemicelulose é composta por açúcares (heteropolissacarídeos) com cinco átomos de carbono, tais como: xilose e arabinose, e com seis átomos de carbono como a galactose, glicose, manose, e ácido glicurônico. A hemicelulose possui menor peso molecular e menor grau de polimerização que a celulose, apresentando uma estrutura amorfa e ramificada e é o segundo componente em maior quantidade na biomassa lignocelulósica (HUANG et al. 2013).

A lignina, diferentemente da celulose e hemicelulose, é caracterizada por uma estrutura poliaromática. Assim, a lignina é uma substância polifenólica de estrutura tridimensional altamente ramificada, devido ao alto teor de carbono e a estabilidade dos anéis aromáticos. É termicamente mais estável que a celulose e a hemicelulose (WANG et al. 2017).

Entre os mais diversos tipos de biomassas lignocelulósicas existentes, com as mais diversas composições químicas e aplicações tecnológicas, a Tabela 1 apresenta a composição química e aplicações para algumas biomassas lignocelulósicas.

Tabela 1 - Composição química de diferentes biomassas lignocelulósicas.					
Fonte	%Composição química (m/m)			Aplicações	Referências
	Celulose	Hemicelulose	Lignina		
Madeira de eucalipto	44,3	26,9	26,1	Carbonização de resíduos a fim de se obter briquetes com elevado estoque de energia.	(Kunaver, Anžlovar e Žagar, 2016; Silva, Andrade e Júnior, 2020)
Palha de Trigo	39,3	30,2	14,4	Produção de biogás e ácido L-láctico via fermentação aplicada por comunidades microbianas.	(Cizeikien e, Juodeikien e e Damasius, 2018; Nguyen et al. 2019)

Continua

Continuação Tabela 1.

Bagaço de cana-de-açúcar	42,1	32,3	19,9	Produção de bio-óleo em diferentes temperaturas a partir da pirólise.	(Gautam e Chaurasia, 2020; Sukyai et al. 2018)
Palha da pimenta vermelha	43,2	15,8	24,7	Produção de biocarvão, a partir da pirólise, para server ésteres do ácido ftálico (PAES).	(Wang et al. 2016; Yao et al. 2019)
Caules de algodão	32,0	14,4	24,5	Fonte alternativa de matéria-prima barata e renovável para a produção de carvão ativado.	(Huang, Yu-Fong et al. 2015; Sartova et al. 2019)
Resíduos de chá	47,5	16,4	19,5	Obtenção de celulose microcristalina para produção de biocompósitos.	(Zhao et al. 2018)

2.1.1 *Moringa Oleifera* Lamarck

A *Moringa Oleifera* Lamarck, conhecida amplamente apenas como moringa, é uma espécie arbórea de médio porte, de crescimento rápido que se adapta a uma ampla faixa de solos, pertencente à família *Moringaceae*. A origem da moringa é mencionada como uma espécie nativa da Índia, no sul do Himalaia. Essa cultura era cultivada pelos antigos romanos, gregos e egípcios, devido o valor nutricional de suas folhas e pelo uso do óleo extraído para cosméticos e alimentos (PEREIRA et al. 2018).

A *Moringa Oleifera* Lam foi introduzida no Brasil em 1950, através do Departamento de Agricultura do Estado do Maranhão, que a importou das Filipinas. O seu aparecimento no ambiente científico decorreu em 1982, através do Dr. Warwick Estevam Kerr, resultando no plantio de 25000 mudas de Moringa, nas propriedades de diversos colaboradores desse projeto, visando às inúmeras propriedades nutritivas de suas folhas (LUANNA et al. 2017).

De acordo com Silva et al. (2010) esta planta se adapta bem aos diferentes tipos de solo e é flexível quanto à seca, por isso que se adaptou bem ao clima do sertão nordestino. A produtividade do plantio de moringa no nordeste brasileiro pode chegar a 45 toneladas de vagem por hectare plantado. Conforme Pereira et al. (2015), o principal emprego desta cultura se dá na utilização do óleo das sementes na indústria de cosméticos, dispondo de uma produção da semente de 3 ton/ha.

A moringa é uma planta medicinal importante na medicina popular tradicional devido as suas características nutricionais, possuindo em suas folhas elevados teores de proteína bruta, vitaminas e minerais (FISHER, 2018). Muitos estudos farmacológicos demonstraram a capacidade desta planta de exibir efeitos analgésicos, anti-inflamatórios, antipiréticos, propriedades diuréticas, anestésicas locais, antialérgicas, anti-helmínticas, cicatrizantes, antimicrobianas dentre outros (BHATTACHARYA, 2019). Estudos também relatam o uso da Moringa Oleifera no tratamento da água, onde as sementes são utilizadas para adsorver poluentes como herbicidas, metais pesados, medicamentos e atuar como larvicidas e antimicrobianos naturais (KOIKE, KOCHI e PINTO, 2020; MAGALHÃES et al. 2021). Recentemente, tem se explorado o potencial da moringa para uso na geração de bioenergia através da pirólise lenta da semente da moringa a 500 e 600°C, e foi concluído que a moringa pode ser considerada uma fonte produtiva de bioprodutos, reduzindo significativamente os efeitos nocivos dos produtos químicos oriundos dos combustíveis fósseis (MACIEL et al. 2020).

Os subprodutos da Moringa são bastante conhecidos por seus valores medicinais e nutricionais, a Tabela 2 mostra algumas destas propriedades.

Tabela 2 - Utilização medicinal e propriedades nutritivas de diferentes partes da Moringa.

Partes	Utilizações medicinais	Propriedades nutritivas
Folhas	Tratamento de asma, hiperglicemia, reduz a pressão sanguínea e o colesterol.	Contém fibras, proteínas e minerais como Ca, Mg, P, K, Cu, Fe e S.
Sementes	Ajudam no tratamento do hipertireoidismo, doença de Chrohn, reumatismo, gota, câibra, epilepsia e doenças sexualmente transmissíveis.	Contém ácido oleico, ácidos graxos como ácido linoléico, ácido linolênico e ácido beênico.
Flor	Atuam como agentes hipocolesterolêmicos, antiartríticos, que podem curar problemas urinários e resfriados.	Contém cálcio, potássio e aminoácidos. Eles também contêm néctar
Vagens verdes	Tratam diarreia, problemas de fígado e baço e dores nas articulações.	Rico em fibras, lipídios, carboidratos não estruturais, proteínas e cinzas.

Fonte: Adaptado de Gopalakrishnan, Doriya e Kumar (2016).

De acordo com Gopalakrishnan, Doriya e Kumar (2016) cada componente da Moringa Oleifera é composto de importantes nutrientes. As vagens verdes têm 30% de

conteúdo de aminoácidos, as folhas 44% e as flores 31%. As vagens e flores imaturas apresentaram quantidades semelhantes de ácidos palmítico, linolênico, linoléico e oleico.

A Tabela 3 apresenta as composições físico-químicas de vários componentes da Moringa.

Tabela 3 - Composição físico-química da folha, flor, vagem e semente da Moringa Oleífera.

	Folha		Flor		Vagem		Semente	
Análises	<i>In natura</i>	Seca	<i>In natura</i>	Seca	<i>In natura</i>	Seca	<i>In natura</i>	Seca
Volume de água								
livre (Aw)	0,96	0,39	0,98	0,32	0,99	0,54	0,98	0,50
Acidez (%)	8,68	20,66	6,57	16,66	2,31	9,26	7,47	25,44
Umidade (%)	76,0	10,00	84,00	8,47	84,37	11,33	52,60	2,67
Cinzas (%)	2,85	9,92	1,16	5,01	0,64	5,19	0,95	4,02
Lipídeos (%)	1,27	6,87	1,77	3,09	0,49	1,08	2,39	17,37
Proteínas (g/100)	7,34	22,85	1,44	11,59	2,07	12,03	6,54	23,29
pH	5,8	5,50	4,15	4,15	5,72	5,08	4,81	4,07
Carboidratos (%)	12,54	60,26	11,63	71,84	12,43	70,37	37,52	52,65
Fibra Total (%)	4,94	6,83	4,34	13,03	36,62	57,79	3,95	59,45

Fonte: Adaptado de Menezes, Maciely e Silva (2012).

Menezes, Maciely e Silva (2012) observaram então que os resultados para as análises de acidez titulável, cinzas, lipídeos, proteínas e carboidratos, de todas as partes da moringa seca, foram maiores do que aqueles obtidos para as análises da moringa *in natura*.

A Moringa Oleífera trata-se de uma planta reconhecida mundialmente e o óleo da sua semente já é muito utilizado como uma fonte industrial para a fabricação de emoliente cosmético (ZHENG et al. 2019). Após a extração do óleo é gerado um grande volume de resíduo denominado torta da semente que juntamente com as cascas das vagens vazias podem contribuir para a poluição ambiental se não forem descartados adequadamente, uma vez que não apresentam mais aplicações (HERNÁNDEZ et al. 2013). Esses resíduos podem ser utilizados como potenciais matérias-primas para a produção de biodiesel devido à sua disponibilidade e baixo custo (RAMALINGAM, MAHALAKSHMI, 2020).

Como as cascas das vagens secas são relativamente ricas em carboidratos, elas podem ser consideradas uma fonte de etanol celulósico. A possibilidade de produzir etanol a partir de coprodutos resultantes da produção de biodiesel foi relatada por Hernández et al. (2013).

A torta da semente de moringa é o subproduto restante após a extração do óleo, se tornando desta forma um resíduo agrícola disponível no meio ambiente e não compete com o

mercado de alimentos, além de possuírem grande quantidade de constituintes orgânicos e, com isso, grande quantidade de energia (SANTOS et al. 2012). A alternativa de realizar a pirólise dessa biomassa, transformando o seu potencial energético em gás e posteriormente em biocombustível para substituir o combustível fóssil, torna-se uma opção atraente, tendo-se em consideração a preservação ambiental, além dos aspectos econômicos envolvidos. O bio-óleo obtido a partir desse resíduo agrícola está, dessa forma, incluído dentre os produtos energéticos agradáveis ao meio ambiente já que a partir dele é possível produzir a chamada energia renovável e sustentável (PEREIRA et al. 2018; WANG et al. 2018b).

A grande quantidade de resíduos gerados pelas indústrias agrícolas é um problema que existe em quase todas as regiões do Brasil. Assim, o gerenciamento desses materiais é frequentemente considerado problemático, porque seu descarte gera altos custos que os produtores geralmente desejam evitar. As tecnologias de conversão termoquímica para recuperação de energia a partir de resíduos podem desempenhar um papel vital na mitigação dos problemas causados pela grande quantidade de resíduos (MARTINEZ et al. 2019).

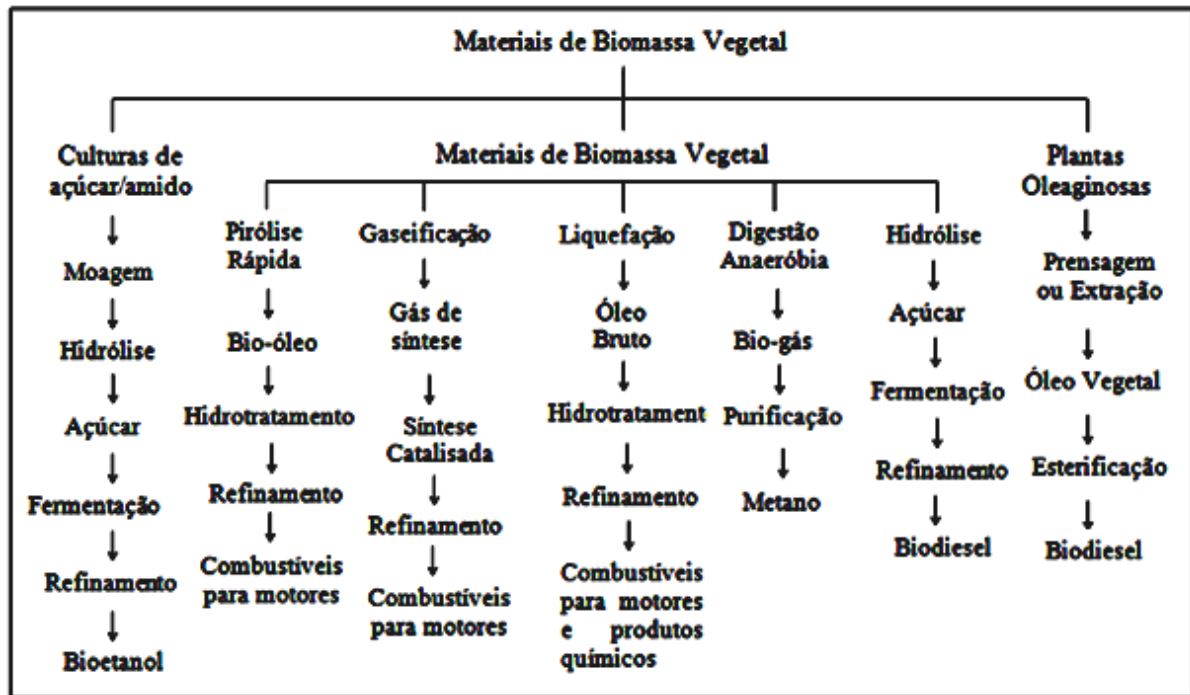
2.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

O emprego progressivo da energia de biomassa é fundamental para possibilitar a substituição parcial do uso de combustíveis fósseis no futuro. Portanto, a investigação de fontes renováveis de energia que disponham de um alto potencial energético que sejam capazes de contribuir para a redução dos níveis de emissões de gases do efeito estufa é fundamental para o desenvolvimento sustentável (CALLÉ, BAJAY e ROTHMAN, 2005). A valorização da bioenergia envolve a substituição de combustíveis fósseis por fontes de biomassas baratas e renováveis, como resíduos agroindustriais, que são considerados insumos promissores para sistemas termoquímicos como pirólise, gaseificação, combustão e liquefação hidrotérmica (HTL) (ALVES et al. 2019, 2020).

A biomassa pode ser convertida em biocombustíveis usando vários processos físicos, termoquímicos e bioquímicos. Os processos físicos usam técnicas de densificação, incluindo aplicações de esmagamento, calor e pressão para conversão de biomassa em biocombustíveis. Os processos bioquímicos usam enzimas e microrganismos para converter biomassa em produtos energéticos desejáveis. Por outro lado, os processos termoquímicos usam energia térmica e catalisadores para decomposição da biomassa em produtos energéticos de alto valor e podem ser subdivididas em gaseificação, pirólise, combustão e liquefação direta (VIEIRA et al. 2014).

A Figura 2 apresenta os principais processos de conversão de biomassa.

Figura 2 - Visão geral dos processos de conversão de materiais vegetais em biocombustíveis.



Adaptado de Demirbas (2009).

A termoconversão implica na ruptura da ligação carbono-carbono e na formação das ligações carbono-oxigênio. Além de ser um processo de oxidação-redução no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, entre outros. Esses produtos primários se combinam entre si para formação de moléculas mais complexas, tais como ésteres e produtos poliméricos (RIBEIRO et al. 2017).

Na combustão direta da biomassa, o produto primário pode ser empregado como fonte de energia para a produção de eletricidade. O processo de gaseificação da biomassa é utilizado para a produção de biocombustíveis, como a gasolina “verde”. Já o processo de pirólise é empregado para a produção de biocombustíveis, produtos químicos e carvão vegetal para geração de eletricidade. O processo de liquefação hidrotérmica pode ser usado para a conversão direta de biomassa em óleo para geração de calor e energia, ou após hidrocessamento, como combustíveis líquidos (SHARMA, PAREEK e ZHANG, 2015).

A conversão termoquímica da biomassa está rapidamente se tornando uma fonte alternativa para energia renovável e produção de combustível em todo o mundo. Para que o processo seja sustentável, deve haver biomassa suficiente disponível como matéria-prima, a fim de satisfazer a demanda das indústrias emergentes de bioenergia (ALVES et al. 2020).

Biocombustíveis são combustíveis produzidos direta ou indiretamente a partir de biomassa, eles são geralmente agrupados em diferentes categorias como biocombustíveis de primeira, segunda, terceira geração e quarta geração, dependendo das matérias-primas e da tecnologia de conversão usada para sua produção (SALADINI et al. 2016).

Os biocombustíveis de primeira geração são produzidos a partir de matéria-prima para culturas alimentares, no qual são utilizados açúcares, amidos ou óleos vegetais. A utilidade dos biocombustíveis de primeira geração tem sido cada vez mais questionada devido a preocupações com a competição por terras aráveis e matérias-primas, que pode causar uma série de impactos prejudiciais incluindo perda de vários habitats e impactar negativamente no preço dos alimentos (ABDULLAH et al. 2019; HALDAR e PURKAIT, 2020). Para solucionar essas preocupações, os biocombustíveis de segunda geração foram introduzidos. Nesta geração, os biocombustíveis são derivados de culturas não alimentares, onde o carbono emitido e consumido é considerado neutro. A matéria-prima é o material lignocelulósico provenientes principalmente de resíduos agrícolas e florestais que inclui a biomassa não comestível abundante (ALALWAN, ALMINSHID e ALJAAFARI, 2019; COOPER et al. 2020).

A obtenção dos biocombustíveis de terceira geração ocorre pela exploração de vários microrganismos oleaginosos (microalgas, bactérias, leveduras e fungos). Os derivados de algas têm atraído enorme atenção devido ao seu alto rendimento e essa matéria-prima pode ser cultivada em águas residuais e do mar, bem como em terras áridas improdutivas (LEONG et al. 2018). Os biocombustíveis de quarta geração se concentram na modificação genética de microrganismos como microalgas, leveduras, fungos e cianobactérias para alcançar uma produção aprimorada de biocombustíveis e produzir microalgas que podem capturar grandes quantidades de CO₂ (ABDULLAH et al. 2019; ARON et al. 2020).

Os produtos de base biológica, gerados a partir do processamento de fontes renováveis são componentes importantes para alcançar o desenvolvimento sustentável. Esses produtos são base para a concepção de biorrefinaria (CHERUBINI, 2010). O entendimento de biorrefinaria engloba um extenso conjunto de tecnologias capazes de converter os tipos de matérias-primas de biomassa em produtos com alto valor agregado (DAOUTIDIS et al. 2013), tendo como exemplo, as diferentes classes de biocombustíveis tais como: biometanol, etanol, biogás, biodiesel, dentre outros (XU et al. 2019) e bioquímicos como, por exemplo, ácidos orgânicos, solventes e lubrificantes (PACHÓN, MANDADE e GNANSOUNOU, 2020).

A biorrefinaria é uma estratégia emergente para substituir progressivamente a refinaria convencional por instalações que integram processos de conversão de biomassa em biocombustíveis, insumos químicos, materiais, alimentos, rações e energia. Diversas rotas de conversão (bioquímicas, microbianas, químicas e termoquímicas) integram o sistema produtivo nas biorrefinarias com foco no melhor aproveitamento da biomassa e da energia nela contida (DEMICHELIS et al. 2020). O desenvolvimento e implementação de processos de biorrefinaria lignocelulósica é de suma importância para utilização de biomassas que não competem diretamente com as indústrias alimentícia e farmacêutica para produzir mono e dissacarídeos através da despolimerização da celulose, hemicelulose e lignina (ZHOU et al. 2017). Muitos países desenvolvidos ou em desenvolvimento, dentre eles o Brasil, apresentam na agenda de Pesquisa Desenvolvimento e Inovação (PD&I) o investimento em biorrefinarias como prioridade, destacando como objetivo principal desta ação, o aproveitamento integral da biomassa para agregar valor às cadeias produtivas além de contribuir para minimizar os impactos ambientais (SILVA et al. 2019).

2.2.1 Pirólise de biomassa

A pirólise da biomassa pode ser descrita como uma decomposição térmica direta da matriz orgânica na ausência de oxigênio para obtenção de uma matriz de produtos sólidos, líquidos e gasosos. Esse processo é irreversível, o que leva à alteração da composição química e do estado físico da matéria orgânica. A palavra “pirólise” origina-se do vocabulário grego, *pyro* que significa "fogo" e *lise* que significa "separação" (FAHMY et al. 2020).

O produto gasoso no processo de pirólise (biogás) pode ser utilizado para produzir solvente como acetona e metanol, hidrocarbonetos e eletricidade (SHARMA, PAREEK e ZHANG, 2015). Os principais gases produzidos na pirólise da biomassa incluem dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio, metano, etano, etileno, propano, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e amônia (HU e GHOLIZADEH, 2019). De acordo com o estudo de Xu, Li e Jiang (2019), o gás de pirólise melhora o conteúdo volátil da matéria e o poder calorífico do carvão. Além disso, o gás de pirólise promove a degradação da celulose e da hemicelulose.

O produto sólido da pirólise de biomassa é conhecido como biocarvão, apresenta um alto teor de carbono, possuindo aplicações no sequestro deste elemento por meio de sistemas de gerenciamento de solo, como também pode ser usado como combustível de chorume e como agente de melhoramento do solo (SHARMA, PAREEK e ZHANG, 2015).

A pirólise produz uma fase líquida com alto rendimento e oferece oportunidades muito mais amplas para converter biomassa em produtos químicos úteis do que qualquer outro processo de conversão térmica (SHARMA, PAREEK e ZHAN, 2015).

O produto líquido da pirólise, conhecido como bio-óleo, é um líquido orgânico marrom escuro e de boa fluidez, é derivado da despolimerização de celulose, hemiceluloses e lignina, os três componentes principais da biomassa lignocelulósica. Esse óleo é uma mistura complexa de diferentes compostos oxigenados contendo hidroxialdeídos, hidroxicetonas, ácido carboxílicos, compostos com anéis de furano e pirano, compostos fenólicos e fragmentos oligoméricos de polímeros lignocelulósicos (HUANG, Yu-Fong et al. 2015; RAHMAN, LIU e CAI, 2018).

Um bio-óleo típico é produzido com um rendimento na faixa de 60% a 75% em peso e têm várias aplicações como combustíveis, fonte de produtos de valor agregado ou para a produção de hidrocarbonetos (ALVAREZ et al. 2019). Esse óleo abrange uma ampla faixa de peso molecular entre 18 a 5000 g.mol⁻¹ e pode apresentar mais de 400 compostos diferentes, a maioria deles oxigenados, incluindo ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis e seringóis (ASADIERAGHI, ASHRI WAN DAUD e ABBAS, 2015).

Essa mistura de compostos é primariamente originada da despolimerização e da fragmentação dos componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. Os oxigenados mistos, açúcares e furanos são produtos primários da pirólise da holocelulose, enquanto os guaiacóis e seringóis são produtos da fragmentação da lignina. Os ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres são provavelmente originados da decomposição dos produtos primários da celulose e hemicelulose (HUBER, IBORRA e CORMA, 2006).

Diferentes parâmetros tais como: o tamanho de partícula da biomassa, forma, composição, taxa de aquecimento e tempo de permanência devem ser estudados para a conversão termoquímica da biomassa em biocombustíveis e intermediários para que o processo seja bem-sucedido (SURIAPPARAO e VINU, 2018). Neste sentido, é de grande importância o devido conhecimento das características físicas e químicas das partículas das biomassas lignocelulósicas, pois o adequado funcionamento do processo de conversão, atrelado às máximas performances e eficiências, está diretamente relacionado às características da matéria-prima empregada (DRIEMEIER et al. 2011).

A pirólise é geralmente categorizada, industrialmente, em três tipos principais: lenta, instantânea e rápida, dependendo do tempo e da temperatura do processo (FAHMY et al. 2020). A pirólise lenta, como o nome sugere, considera uma decomposição lenta (30 min –

dias) a baixas temperaturas (até 600°C), utilizando uma taxa de aquecimento de 1–100°C/min, tempos de residência longos, que resultam na maior produção de coque (HU e GHOLIZADEH, 2019; MANYÀ, 2012). A pirólise instantânea, refere-se ao craqueamento térmico sob condições de alta temperatura (acima de 800°C), tempo de reação muito curto (menores que 0,5 s) e taxa de aquecimento maior que 1000° C/s (AMUTIO et al. 2012; HU e GHOLIZADEH, 2019). Embora a pirólise instantânea produza um maior rendimento de óleo, estudos mostraram que bio-óleo obtido apresenta baixa estabilidade térmica, alto teor de sólidos, alto teor de água e alta corrosividade (GUPATA et al. 2021).

A pirólise rápida, é considerado um processo eficiente na conversão de biomassa sólida em líquido, ocorre utilizando taxas de aquecimento de aproximadamente 10–200°C/s (NO, 2014), esse processo é capaz de converter biomassa em um biocombustível líquido mais denso, mais facilmente armazenável e transportável. Diferentes biomassas lignocelulósicas foram convertidas por processos de pirólise rápida em diferentes condições, como reportado na literatura.

Conto et al. (2016) realizaram a pirólise do capim elefante a 700°C obtendo gás de síntese com razão H₂/CO adequada para a síntese Fischer-Tropsch. Ortega et al. (2011) obtiveram um rendimento de 63,3% de bio-óleo com a pirólise rápida da madeira a 500°C. Um rendimento de bio-óleo de 61,6% foi obtido por Mullen et al. (2010) com a pirólise rápida da palha de milho também a 500°C. Os produtos da pirólise rápida a 500°C do bagaço da cana de açúcar foram estudados por Osorio e Chejne (2019) foi relatado a obtenção de bio-óleo composto principalmente por açúcares, produtos da decomposição térmica da celulose e da hemicelulose além de fenóis, ácidos, aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos. O processo de pirólise do pinhão manso a 450°C foi estudado por Odetoye, Abu Bakar e Titiloye (2019), foi reportado a obtenção de um bio-óleo contendo com composição característica para a biorrefinaria, destacando entre os seus constituintes a presença de ácidos orgânicos, fenóis, cetonas e aldeídos.

No entanto, a utilização desse bio-óleo bruto é difícil, principalmente devido ao seu alto teor de oxigênio. Dessa forma o bio-óleo produzido deve ser desoxigenado antes de poder ser co-alimentado em uma refinaria de petróleo (NOLTE e SHANKS, 2017). Os compostos oxigenados presentes no bio-óleo lhe conferem um baixo valor de aquecimento e o torna uma matéria-prima complicada para o manuseio em processos de refino (PERSSON e YANG, 2019). A presença desses compostos indesejáveis nos bio-óleos leva a propriedades desfavoráveis, como baixa densidade de energia e instabilidade térmica e química. Para melhorar essas características e se obter um produto mais próximo do petróleo, o bio-óleo

pode passar por processos de melhoria, em que reações químicas auxiliadas por catalisadores promovem a desoxigenação visando à obtenção de óleos com baixo teor de oxigênio, elevado potencial energético e boa estabilidade (ARDIYANTI et al. 2016; RESENDE et al. 2019).

Nesse sentido, a fim de homogeneizar a composição orgânica do bio-óleo e torná-lo cada vez mais semelhante com os óleos de origem fósseis, o desenvolvimento de catalisadores altamente seletivos será crucial e pode ser considerada a chave para sucesso dos processos de atualização de bio-óleo no cotidiano (ASADIERAGHI, ASHRI WAN DAUD e ABBAS, 2015).

2.2.2.1 *Pirólise catalítica de biomassa*

O uso de catalisadores em processos de conversão de biomassa é uma alternativa à produção direta de potenciais compostos químicos. A abordagem agrega valor ao processo, pois aumenta o rendimento e a qualidade do bio-óleo produzido, além de garantir a manipulação da seletividade, responsável por melhorar o controle sobre as características do produto final (FONTES et al. 2019).

O emprego dos catalisadores além de acelerar as reações, pode também induzir a conversão da biomassa na formação majoritária dos produtos mais desejados. Os catalisadores afetam de modo significativo a distribuição de produtos na reação. O processo de pirólise catalítica apresenta o objetivo de produzir intermediários líquidos, ricos em hidrocarbonetos para melhorar as propriedades do bio-óleo bruto por remoção de compostos oxigenados, reduzindo o peso molecular e alterando as estruturas químicas para assemelhar-se aos dos produtos petroquímicos (DAYTON et al. 2015; HUANG, Yinbin et al. 2015). Um catalisador apropriado para esse tipo de processo deve ser estável para reduzir de forma significativa sua desativação por coque (RIBEIRO et al. 2017).

A produção de um bio-óleo estável pode ser incorporada diretamente nas refinarias de petróleo. Esse processo é vital para avançar em direção a um cenário de energia de base biológica. Dessa forma, vários processos foram propostos para reduzir o teor de oxigênio no bio-óleo, sendo os mais estudados o craqueamento catalítico e a hidrodessoxigenação (ALVAREZ et al. 2019).

Grande importância é dada em particular para explicar como a conversão de biomassa depende de vários fatores relacionados aos catalisadores, incluindo o efeito do tamanho de poros, proporções de sítios ácidos de Brønsted/Lewis, composição do sólido, área superficial e funcionalização da superfície (DUTTA, 2012).

Nos processos catalíticos, os suportes possuem a função de influenciar as propriedades dos catalisadores. As interações entre metal (a fase ativa) e suporte podem influenciar principalmente na transferência de carga, morfologia das nanopartículas e composição química. Nanopartículas de metal estabilizadas em um material de suporte catalisam muitas das principais reações industriais. As interações metal-suporte nesses nanomateriais podem ter uma influência substancial na catálise, tornando a modulação da interação metal-suporte uma das poucas ferramentas capazes de melhorar o desempenho catalítico (DEELEN, MEJÍA e JONG, 2019).

As fases ativas amplamente estudadas na literatura para promover a desoxigenação dos derivados da pirólise de biomassa são aquelas baseadas em metais de transição, como Ni, Co e Fe, metais nobres, como Pt, Rh, Pd, Ru e Ir, e sua combinação (comumente referido como catalisadores bimetálicos), que são suportados em vários óxidos metálicos (WANG et al. 2011; XING et al. 2016).

A seleção de um suporte adequado é um importante para melhorar a atividade e estabilidade do catalisador. O suporte amplamente utilizado para suportar os metais de transição, tem sido o Al_2O_3 , já que sua alta área superficial específica leva a uma dispersão de metais adequada, e sua resistência mecânica confere estabilidade ao catalisador. No entanto, este suporte promove uma rápida desativação do catalisador devido à deposição de coque promovida pelas suas propriedades ácidas nas condições de reação. Nesse sentido, o uso de suportes de óxido metálico com propriedades básicas, como MgO , ZrO_2 , CeO_2 ou La_2O_3 , vem ganhando cada vez mais atenção na literatura devido à sua capacidade de atenuar a formação de carbono (SANTAMARIA et al. 2018; CHARISIOU et al. 2017; RUPPERT et al. 2014).

Os óxidos metálicos básicos tais como MgO e CaO , óxidos de metais de transição (ZnO , CuO , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MnO_2 e CaO) e óxidos complexos metálicos (Fe/CaO e $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$) são catalisadores alternativos promissores na pirólise rápida devido às suas propriedades redox e propriedades ácido-base que promovem a remoção de oxigênio do bio-óleo na forma de CO_2 , porém esses catalisadores merecem uma investigação adicional sobre suas relações estrutura-função para melhorar sua atividade e estabilidade durante o processo (CHEN et al. 2019b).

O suporte de ZrO_2 possui caráter anfotérico devido às propriedades ácidas e básicas de sua superfície, que lhe conferem funções redox, apresenta alta resistência mecânica e estabilidade térmica e capacidade para aumentar a adsorção de vapor e, assim, por exemplo, ativar a gaseificação de hidrocarbonetos ou precursores de coque adsorvidos na superfície do catalisador nas reações de reforma a vapor, que contribuem para aumentar o rendimento

de H_2 e diminuir o teor de coque (ZHONG et al. 2020; RUPPERT et al. 2014; YAMAGUCHI, 1994).

A pirólise rápida catalítica de biomassa, o jacinto de água, para a produção de bio-óleo rico em hidrocarbonetos é estudada no trabalho de Zhang et al. (2018), foi notado que a introdução de ZrO_2 no processo foi capaz de aumentar a vida do catalisador ($\gamma-Al_2O_3/ZrO$), diminuir o rendimento de coque e melhorar as reações de desoxigenação catalisadas, porque mais produtos químicos oxigenados podem ser produzidos e transformados em hidrocarbonetos, constatando que o ZrO_2 apresenta uma capacidade de craqueamento forte.

Lu et al. (2014) estudaram o melhoramento dos vapores de pirólise rápida utilizando ZrO_2 , TiO_2 e SiO_2 mesoporosos, empregando a madeira de choupó como matéria-prima. O ZrO_2 foi confirmado como o melhor catalisador. Ele exibiu uma capacidade promissora para aumentar os rendimentos das cetonas lineares, furanos, hidrocarbonetos e ciclopentanonas. Esses efeitos catalíticos obtidos melhoram as propriedades de combustível do bio-óleo.

O catalisador $NiMoCe/Al_2O_3$ foi desenvolvido para produzir bio-óleo a partir do hidroprocessamento do óleo de pinhão-mansó. Os alcanos de cadeia linear variando de C_{15} a C_{18} foram os principais componentes do óleo produzido. Os resultados experimentais demonstraram que uma quantidade adequada de dopagem com Ni metálico no catalisador, proporciona um desempenho catalítico estável e maior conversão do óleo pinhão-mansó, bem como seletividade da fração $C_{15}-C_{18}$ (LIU et al. 2012).

As zeólitas, em especial a ZSM-5, têm recebido ampla atenção devido à sua alta seletividade aromática para converter os compostos indesejáveis que contêm oxigênio no bio-óleo, como benzeno, tolueno e xileno, porém as zeólitas apresentam baixa acessibilidade da biomassa aos microporos e alta formação de coque. As sílicas mesoporosas da família M41S, como exemplo o MCM-41, possuem alta atividade catalítica para conversão de aromáticos devido a acessibilidade de seus mesoporos, porém apresenta baixa acidez e baixo potencial de craqueamento. A presença de alumínio pode melhorar as características ácidas do MCM-41, porém uma alta razão Si/Al para o Al-MCM-41 aumenta a conversão em bio-óleo mas também a formação de coque (CHEN et al. 2019a; IMRAN et al. 2018).

O catalisador Ni/ZSM-5 foi usado na hidrodessoxigenação do bio-óleo obtido a partir da pirólise da serragem de pinho. Os resultados comprovaram que as propriedades do bio-óleo, principalmente o teor de hidrogênio e a acidez, podem ser efetivamente melhoradas por meio do hidrotratamento catalítico (ZHANG et al. 2013). Catalisadores de níquel suportado em alumina com carregamento variável (0-100% em peso de Ni) foram testados para a desoxigenação seletiva de óleo de girassol em hidrocarbonetos na faixa de diesel, foi relatado

que a conversão do óleo de girassol e o rendimento total em hidrocarbonetos aumentam com o teor de níquel até a amostra contendo 60% (GOUSI et al. 2017).

O aumento da produção de gás de síntese em função dos elevados rendimentos a H_2 e CO durante a pirólise de biomassas foi atribuído à presença de catalisadores no processo. Zhao et al. (2020) utilizaram o Na_2ZrO_3 como catalisador na pirólise de resíduos de pinheiro (mistura de caule, folhas e cascas) a $550^\circ C$ e conseguiu dobrar a produção de H_2 . Yang et al. (2020) utilizaram nanocompósitos de Ni-Al foram usados na pirólise catalítica da casa de arroz a $600^\circ C$ promovendo uma menor quantidade de coque depositado durante o processo e maior desempenho catalítico em termos de rendimento total de gás, seletividade de hidrogênio e razão molar H_2/CO . Liang et al. (2020), realizaram a pirólise catalítica a uma temperatura de $600^\circ C$ de algas sargaço com ligas Ni-Fe, em que obteve-se uma conversão de 91% da biomassa, levando a um maior rendimento do produto gasoso, especialmente os rendimentos a H_2 e CO. No trabalho de Santamaria et al. (2020), a madeira de pinho foi pirolisada cataliticamente a $500^\circ C$, usando o catalisador de níquel suportado em alumina (Ni/Al_2O_3). O catalisador promoveu uma conversão superior a 98%, elevado rendimento a H_2 e CO além de alta estabilidade.

2.3 ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DE BIOMASSA

Um modelo cinético ou de reação refere-se a diferentes tipos de reações que ocorrem durante a degradação da biomassa. Os produtos de pirólise são formados por um número infinito de reações paralelas independentes, com diferentes energias de ativação fornecidas usando a função de distribuição Gaussiana (SHARMA, PAREEK e ZHANG, 2015).

Uma compreensão abrangente da cinética de pirólise de uma matéria-prima de biomassa é importante para o projeto do processo, avaliação de viabilidade e dimensionamento em aplicações industriais. Ao estudar a cinética da pirólise da biomassa lignocelulósica, a variação da energia de ativação com a conversão obtida a partir de métodos isoconversionais é fundamental para a explicação das características das reações de pirólise e no desenvolvimento de modelos matemáticos. Essa energia de ativação variável também é chamada de energia de ativação efetiva (CAI et al. 2018; HAMEED et al. 2019).

Dados termogravimétricos são utilizados para caracterizar as amostras de biomassa em estudo como também para investigar a energia ativada aparente (E_a) envolvida no processo de decomposição da biomassa lignocelulósica durante a pirólise. A energia de ativação de um reagente é a energia necessária para excitar os reagentes a um estado ativo, no qual a reação

ocorre. Essa energia é utilizada para quebrar ligações necessárias e criar um complexo ativo ou de estado de transição, que sofre mais reações por conta própria (KAUR et al. 2018; DHYYANI, KUMAR e BHASKAR, 2017; JIANG, NOWAKOWSKI e BRIDGWATER, 2010).

Diversos trabalhos abordam estudos cinéticos determinando valores de energias de ativação que de forma geral dependem da natureza da biomassa e sua composição química. Por exemplo, o estudo cinético da pirólise da biomassa é realizado por métodos não isotérmicos isoconversionais. Esses métodos fornecem o valor da energia de ativação em uma base livre de modelo. Uma vez calculada, a energia de ativação pode ser usada posteriormente para a determinação do fator pré-exponencial e previsão do modelo de reação que tratam do número de colisões por unidade de tempo e da descrição da relação quantitativa entre a taxa de conversão e a extensão da conversão, respectivamente (DHYANI, KUMAR e BHASKAR, 2017; KAUR et al. 2018).

O estudo cinético da pirólise da semente de açaí foi realizado por Santos, V. et al. (2020) e mostrou que este resíduo possui características adequadas para sua conversão em bioenergia por processos termoquímicos. Uma análise cinética foi realizada usando os modelos isoconversionais propostos por Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) fornecendo uma média dos valores de energia de ativação iguais a 159,12 kJ/mol e 157,62 kJ/mol respectivamente, a semelhança entre esses valores é uma forte indicação da validade e conformidade dos modelos utilizados no estudo para calcular e desvendar a cinética de termodecomposição da biomassa residual.

No estudo cinético da palha do milho realizado por Rony et al. (2019), as energias de ativação médias da pirólise da palha de milho de acordo com os modelos FWO e KAS foram informadas como sendo iguais a 191,57 kJ/mol e 181,66 kJ/mol, respectivamente. Os resultados indicam que esta biomassa pode ser uma grande bio-fonte para produção química (RONY et al. 2019).

A cinética de degradação térmica das folhas da cana-de-açúcar foi investigada pelo método proposto por Vyazovkin no trabalho de Kumar et al. (2019), verificou-se que a energia de ativação varia com a conversão, indicando a natureza complexa de múltiplas etapas da cinética de degradação térmica. Para a faixa de conversão estudada entre 0,05-0,95, os valores médios de energia de ativação aparente foram igual a 214,9 kJ/mol. O resultado deste trabalho prevê a aplicação das folhas da cana-de-açúcar como fonte de energia.

A fim de compreender o mecanismo de pirólise, a cinética de reação e as propriedades do produto da biomassa e selecionar resíduos agrícolas e florestais adequados para a geração

dos produtos desejados, as características de pirólise e pirólise catalítica de três componentes principais (hemicelulose, celulose e lignina) da biomassa lignocelulósica madeira de pinho foram investigados por Zheng et al. (2019). Foi reportado que a decomposição dos compostos da biomassa seguiu uma cinética de primeira ordem. Os valores das energias de ativação variam em função da conversão sendo a energia de ativação média para a pirólise de celulose, hemicelulose e lignina de 176,65 kJ/mol, 154,32 kJ/mol, 270,18 kJ/mol, respectivamente. A energia de ativação da biomassa foi igual a 202,48 kJ/mol. O catalisador ZSM-5 desempenhou um papel muito importante na reação química. Os dados cinéticos da pirólise catalítica revelaram que ocorre uma redução significativa nas energias de ativação, a hemicelulose diminuiu 30,54%, seguido pelo da celulose e da lignina, que diminuíram 6,73% e 14,75%, respectivamente. Uma redução de 15,41% foi observada para a biomassa. Esse decréscimo foi atribuído à proporção predominante de naftaleno e seus homólogos produzidos pela celulose e lignina após a pirólise catalítica.

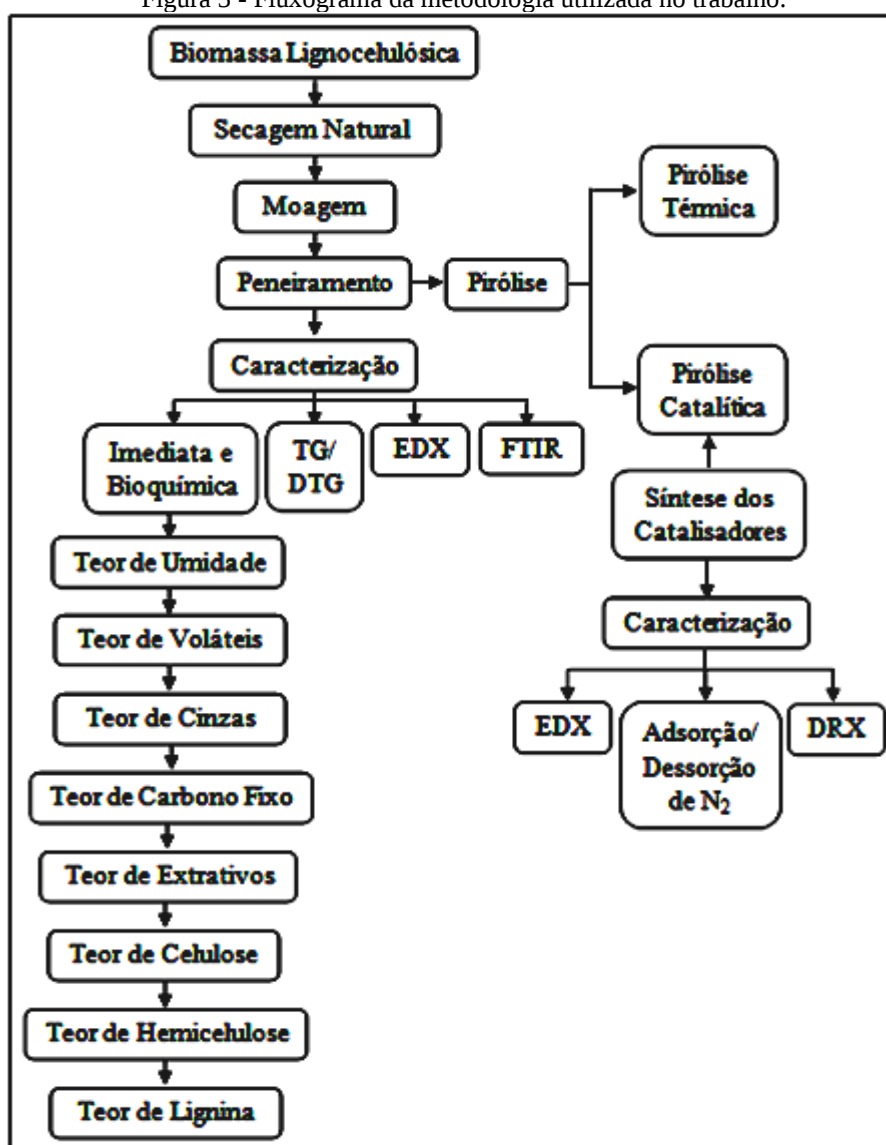
O estudo cinético da pirólise térmica e catalítica, usando os catalisadores de níquel, de três tipos de biomassa (celulose, serragem e palha) foram investigados por Yang et al. (2019). A energia de ativação foi obtida usando quatro métodos de análise isoconversional do método Flynn-Wall-Ozawa (FWO), método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), método Starink e o modelo de energia de ativação distribuída de Miura (DAEM). Conforme apresentado, os catalisadores Ni-CaO-Ca₂SiO₄ e Ni-Ca₂SiO₄ contribuíram para intensificar a decomposição da biomassa para produzir mais H₂ e CO. A correlação R², de todas as linhas de ajuste em todos os casos, foi acima de 0,9, o que demonstrou que os métodos FWO, KAS, Starink e DAEM foram adequados para calcular a energia de ativação da pirólise catalítica de biomassa. Os catalisadores apresentaram efeitos significativos na diminuição da energia de ativação da pirólise de biomassa para produzir H₂ e CO adicionais a partir da quebra de moléculas orgânicas leves.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentadas as biomassas estudadas e suas origens, além dos métodos e procedimentos adotados para a caracterização dessas biomassas. Será apresentado também, o detalhamento dos procedimentos experimentais empregados na síntese e caracterização dos catalisadores, no estudo cinético da degradação térmica e catalítica das biomassas e finalmente dos processos de pirólise térmica e catalítica realizados.

O diagrama de blocos da Figura 3 ilustra as etapas da metodologia adotadas no trabalho.

Figura 3 - Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.



3.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

As biomassas lignocelulósicas utilizadas foram a casca da vagem (CV) e a torta da semente (TS), obtida por extração mecânica, da *Moringa Oleifera Lam*, coletadas na Fazenda Moringá, localizada na área rural do município de Taipu, no Rio Grande do Norte, em novembro de 2019.

A caracterização da biomassa foi realizada para determinar suas propriedades físico-químicas, bioquímicas e térmicas através das análises imediata, bioquímica, termogravimétrica, determinação da presença de grupos funcionais e análise química.

A biomassa CV foi previamente lavada com água corrente, já a biomassa TS já foi entregue pela Fazenda Morigá limpa e em uma embalagem hermeticamente fechada. As biomassas foram secas ao sol por aproximadamente quatro dias, até apresentar aparência livre de umidade, para em seguida serem moídas num moinho de facas, modelo Wiley TE648 Tecnal, e posteriormente submetidas a peneiramento selecionando as partículas menores que 25 μm .

Após essa etapa, as biomassas lignocelósicas foram caracterizadas seguindo os protocolos Embrapa algodão N° 236, para determinação do teor de umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo, extrativos, holocelulose, celulose, hemicelulose e lignina (MORAIS, ROSA e MARCONCINI, 2010). Foram também realizadas, nas biomassas em estudo, análises por termogravimetria (TG), por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por fluorescência de raios-X de energia dispersiva (EDX).

As caracterizações para determinação do teor de umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo, extrativos, holocelulose, celulose, hemicelulose e lignina foram realizadas no Laboratório de Síntese Orgânica, localizado no Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). As caracterizações de TG, FTIR e EDX foram realizadas no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LABRefino-LATECLIM) localizado no Laboratório Integrado de Tecnologias em Petróleo, Gás e Biocombustíveis (LITPEG) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.1.1 Determinação do teor de umidade (%TU)

Para determinar o teor de umidade nas biomassas foram adicionados 2 g de amostra, em cadinhos de porcelana previamente lavados e secos, e levados a estufa a uma temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ até que não houvesse mais variação na massa. Seguindo os protocolos Embrapa algodão N° 236. O teor de umidade foi determinado a partir da Equação 07:

$$\%U = [(M_1 - M_2) / M_1] \times 100 \quad (07)$$

sendo:

M_1 é a massa inicial (g) da biomassa e M_2 é a massa final (g).

3.1.2 Determinação do teor de voláteis (%V)

Após a determinação do teor de umidade, a mesma amostra de biomassa foi introduzida em uma mufla, já aquecida, a uma temperatura de $750^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ durante sete minutos. Logo, a amostra foi colocada em um dessecador para resfriamento e posterior pesagem. Seguindo os protocolos Embrapa algodão Nº 236. A porcentagem de voláteis foi calculada a partir da Equação 08:

$$\%V = [(M_2 - M_3) / M_2] \times 100 \quad (08)$$

em que:

M_2 é a massa final do teor de umidade (g) e M_3 é a massa final (g) após a mufla.

3.1.3 Determinação do teor de cinzas (%C)

A amostra já isenta de umidade e voláteis foi colocada novamente no forno mufla, já aquecida, a uma temperatura de $700 \pm 10^\circ\text{C}$ por uma hora. De acordo com os protocolos Embrapa algodão Nº 236. O teor de cinzas foi calculado utilizando a Equação 09:

$$\%C = [(M_3 - M_4) / M_3] \times 100 \quad (09)$$

em que:

M_3 é a massa final do teor de voláteis (g) e M_4 é a massa final (g) após a mufla.

3.1.4 Determinação do teor de carbono fixo (%CF)

Por fim, o percentual de carbono fixo foi determinado por diferença, entre o teor de cinzas e o teor de voláteis, como descrito na Equação 10, seguindo os protocolos Embrapa algodão N° 236.

$$\% \text{ CF} = 100 - (\% \text{ C} + \% \text{ V}) \quad (10)$$

sendo:

% C: Teor de cinzas;

%V: Teor de voláteis.

3.1.5 Teor de extrativos (%TE)

Em um extrator Soxhlet, foi adicionado um cartucho com aproximadamente 5 g da biomassa seca. Como solvente para a realização da extração foi utilizada uma mistura de etanol-tolueno (1:1). Aproximadamente 150 mL dessa solução foram adicionadas ao extrator.

O conjunto foi aquecido utilizando uma manta aquecedora a uma temperatura de 80 °C e foi ajustado o número de refluxos para que ocorressem não menos do que 24 refluxos no período de quatro a cinco horas de extração.

Após esse tempo, o balão com solvente e extrativos foi removido, sendo que o solvente foi recuperado até que o volume final no balão ficasse entre 20 mL a 25 mL. O extrato foi transferido para um béquer com a massa determinada, utilizando-se pequenos volumes do solvente não utilizado para que não possuíssem perdas deixadas no balão.

Em seguida o recipiente ficou em uma estufa a temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por uma hora exatamente, após esse tempo, o material foi removido da estufa para um dessecador, onde seguiu por 30 minutos, até resfriar a temperatura ambiente, e posteriormente foi determinada a massa final.

Uma análise similar, utilizando-se somente o solvente, sem material vegetal, foi realizada para calcular quanto da massa final é devido a contaminantes do solvente. O procedimento foi realizado em duplicata de acordo com os protocolos Embrapa algodão N° 236.

Com o conhecimento dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra (MA), da massa do conjunto recipiente/extrativos (MRE) e da massa do conjunto recipiente/resíduo de solvente (MRRS), foi possível o cálculo da determinação do teor de extrativos (%TE) em percentagem, de acordo com a Equação 11.

$$\%TE = [(MRE - MRRS) / MA] \times 100\% \quad (11)$$

O resultado obtido pela Equação 11 se refere à massa da amostra seca, sendo necessário realizar mais um cálculo, com a finalidade de corrigir os valores, de acordo com a Equação 12:

$$\% TE_{\text{corrigido}} = [TE\% \times (100 - \%U)] / 100 \quad (12)$$

sendo:

$\%U$ = Teor de umidade.

3.1.6 Teor de holocelulose

Em um erlenmeyer de 500 mL foram adicionados 3 g do material vegetal, sem umidade e sem extrativos e, em seguida, 120 mL de água deionizada.

Ao erlenmeyer, foi acrescentado 2,5 g de clorito de sódio (NaClO_2 , Sigma-Aldrich), com pureza aproximada de 80%, e 1 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH , IsoLab), com pureza $\geq 99,85\%$. Também foi acrescentada uma barra magnética para facilitar a agitação durante a reação.

O conjunto erlenmeyer-reagentes foi mergulhado em banho-maria a temperatura de $70 \pm 2^\circ\text{C}$, aquecido por uma hora, mantendo-se a agitação constante com o auxílio de um agitador magnético.

Em seguida, foi realizada uma nova adição de 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético mantendo-se o sistema a temperatura de $70 \pm 2^\circ\text{C}$ por mais uma hora sob agitação.

Após esse tempo, foram adicionados mais uma vez, 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético, e prosseguiu-se com o aquecimento e agitação por mais três horas.

Ao longo do aquecimento, ocorreu a elevação de cloro, como foi notado pela formação de um gás amarelo-esverdeado dentro do erlenmeyer. Após esta etapa, o sistema foi resfriado em um banho de gelo por 30 min.

Por último foi realizada a filtração a vácuo, onde o resíduo foi lavado com água deionizada, e em seguida levado para a estufa a temperatura de 105°C até obter massa constante (aproximadamente por 18 horas).

Após a secagem, o resíduo foi levado para o dessecador por 30 minutos, de acordo com os protocolos Embrapa algodão N° 236.

Com base na massa do funil limpo e seco (MF); na massa da amostra (MA); e na massa do funil somada à massa de holocelulose, após a secagem em estufa (MFH), pode-se calcular o teor de holocelulose (%TH), conforme a Equação 13:

$$\%TH = ((MFH - MF) / MA) \times 100 \quad (13)$$

O resultado obtido pela Equação 15 se refere à massa da amostra seca e sem extrativos. Foi necessário realizar a correção dos valores relacionados à análise centesimal do material original, conforme a Equação 14:

$$\%TH_{\text{corrigido}} = \{\%TH \times [100 - (\%TE + \%TU)]\} / 100 \quad (14)$$

3.1.7 Teor celulose e de hemicelulose (%TA e %THe)

Foi pesado 1g da holocelulose seca obtida e colocada em um almofariz, à temperatura ambiente de 30°C. Posteriormente foram adicionados 15 mL de uma solução de NaOH (Sigma-Aldrich) a 17,5%, após dois minutos de contato entre a solução e a celulose, o material foi macerado por oito minutos. Posteriormente foram adicionados 40 mL de água deionizada ao almofariz, e transferido o conteúdo, para um funil de Buchner, por fim a bomba de vácuo foi ligada para agilizar o processo de filtração. O precipitado retido no papel de filtro, foi lavado com água deionizada até que o filtrado apresentasse um pH próximo ao da água utilizada (pH igual a 7). O funil, então, foi levado para uma estufa a temperatura de 105±2°C, por 18 horas, para secagem do material.

Após a secagem, o conjunto funil-holocelulose foi colocado em um dessecador por 30 minutos, para atingir a temperatura ambiente, e então foi medida a massa do funil somada à massa de alfacelulose. Seguindo os protocolos Embrapa algodão N° 236.

Com base na massa do funil limpo e seco (MF); na massa da amostra de holocelulose (MAH) e na massa do funil somada à massa de alfa-celulose, após a secagem em estufa (MFA), pode-se calcular o teor de alfacelulose (% TA), de acordo com a Equação 15.

$$\% TA = [(MFA - MF) / MAH] \times 100 \quad (15)$$

Para a obtenção do teor corrigido de alfacelulose, com base no teor corrigido de holocelulose, foi realizado o cálculo pela Equação 16:

$$\%TA_{\text{corrigido}} = (\%TH_{\text{corrigido}} \times TA)/100 \quad (16)$$

e, por meio do cálculo da diferença entre os valores dos dois teores, foi determinado o valor do teor percentual corrigido de hemicelulose conforme a Equação 17:

$$THE_{\text{corrigido}} = TH_{\text{corrigido}} - TA_{\text{corrigido}} \quad (17)$$

3.1.8 Teor de lignina (%TLI)

Foi utilizado 1g de amostra moída, sem umidade nem extrativos.

O material foi colocado em um almofariz junto com 17,0 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Dimâmica) 72% (m/m), previamente resfriado em geladeira a temperatura entre 10 a 15°C. Após mistura da biomassa com o ácido, o sistema foi submetido a 15 minutos de agitação com o pistilo, até não haver mais partículas visíveis não solubilizadas. O sistema ficou em repouso por 24 horas até a realização da próxima etapa.

Após esse tempo foram adicionados ao almofariz 306 mL de água deionizada para diluir o ácido sulfúrico a 4%, em seguida, o material foi transferido para um balão de 1000 mL.

O sistema foi envolvido por uma manta aquecedora e conectado a um condensador, o sistema permaneceu sob aquecimento a 70°C por um período de 4 horas. Após esse tempo, o aquecimento foi desligado e aguardou-se o resfriamento até a temperatura ambiente de 30°C.

O conteúdo do balão foi transferido para um funil de Buchner no qual foi realizada a filtração a vácuo. Após a transferência de todo o conteúdo do balão, procedeu-se 3 lavagens com mais água deionizada, para que nenhum resíduo de lignina insolúvel fosse perdido.

O material recolhido no funil foi lavado várias vezes com água deionizada até que o filtrado tivesse um pH próximo ao da água utilizada (7,0). Foi utilizado um papel indicador de pH para essa verificação.

A seguir, o funil foi levado para uma estufa a uma temperatura de $105 \pm 2^\circ C$ e seco por 3 horas. Após a secagem, foi colocado o conjunto funil mais lignina em um dessecador, por 30 minutos, para atingir a temperatura ambiente, e medida a massa do funil somada à massa de lignina. Seguindo os protocolos Embrapa algodão Nº 236.

Com base na massa do funil limpo e seco (MF), na massa da amostra (MA), na massa do funil somada à massa de lignina após a secagem em estufa (MFL) e no teor de cinzas (%TC) determinado previamente, foi calculado o teor de lignina insolúvel (%TLI), conforme a Equação 18:

$$\%TLI = \{[(MFL - MF)/MA] \times 100\} - \%TC \quad (18)$$

Para se obter o valor corrigido com base no material original foi usada a Equação 19:

$$\%TLI_{\text{corrigido}} = \{\%TLI \times [100 - (\%TE + \%TU)]\}/100 \quad (19)$$

3.1.9 Determinação da composição química

A fluorescência de raios-X de energia dispersiva (EDX), foi utilizada para a determinação da composição química das biomassas, visando quantificar os teores dos óxidos metálicos presentes. As análises nas biomassas CV e TS foram realizadas em triplicata, em um equipamento Shimadzu modelo EDX-720. Durante as análises foi passada uma corrente de He de alta pureza (vazão de 200 mL·min⁻¹) entre o porta-amostra e o detector para purgar o ar.

3.1.10 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas das biomassas em estudo foram realizadas para observar a perda de massa em função da temperatura. As análises foram realizadas no equipamento STA449 F3 Júpiter NETZSCH. Para as análises de cada biomassa individualmente, foram utilizadas cerca de 2 e 15 mg para as amostras de CV e TS respectivamente, colocadas em um cadinho de alumina. As análises seguiram com rampa de aquecimento programada de 25 a 900°C, a uma taxa de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético a vazão de 50 mL.min⁻¹.

3.1.11 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das biomassas foram obtidos para obter informações a respeito da presença de grupos funcionais e ligações químicas dos materiais em estudo. Para esse fim, uma pequena quantidade de amostra é dispersa sobre o cristal de diamante do equipamento, que emite luz com comprimentos de onda na faixa do infravermelho produzindo um sinal que representa a intensidade da luz sendo processado pela transformada de Fourier para gerar o gráfico dos espectros.

As análises foram realizadas em um espectrômetro Bruker Tensor II, com ATR (Reflectância Total Atenuada), usando 30 varreduras na faixa de infravermelho médio cujo comprimento de onda está entre 4000 a 850 cm^{-1} .

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta pesquisa foram sintetizados, para avaliação catalítica no processo de pirólise de biomassa, duas categorias de catalisadores: mássicos (ZrO_2 e $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) e suportados (Ni/ZrO_2 e $\text{Ni/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). As metodologias utilizadas para a obtenção de todos os catalisadores estudados estão descritas a seguir.

3.2.1 Síntese do óxido de zircônio

O óxido de zircônio (ZrO_2) foi sintetizado de acordo com a metodologia descrita no trabalho desenvolvido por Denardin e Valença (2020). Em linhas gerais, foi sintetizado a partir do método de precipitação, à temperatura de 25°C. Para essa síntese, 25,26 g de oxicloreto de zircônio octa-hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Vetec) foram dissolvidos em 200 mL de água deionizada. Posteriormente, uma solução aquosa de hidróxido de amônio (NH_4OH , Dinâmica) (8,2%, v/v, 200 mL) foi adicionada, gota a gota, até atingir pH 9, à solução de oxicloreto de zircônio. A suspensão formada foi envelhecida por 24 horas sob agitação constante utilizando um agitador magnético. O sólido resultante foi recuperado por filtração a vácuo, lavado com uma solução aquosa de hidróxido de amônio (1%, v/v, 500 mL) mais 200 mL de água deionizada, e então levado a estufa por 24 horas a 100°C.

Posteriormente, o material sintetizado foi submetido a um processo de calcinação em forno mufla utilizando uma temperatura de 25°C até 650°C empregando uma rampa de aquecimento de 10°C·min⁻¹, e permanecendo por 3h.

3.2.2 Síntese $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

A síntese do óxido contendo zircônia e alumina ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), foi realizada de acordo com as metodologias descritas nos trabalhos Denardin e Valença, (2020) e Berrocal et al. (2010). Para preparar os sólidos contendo zircônio e alumínio, o mesmo método de precipitação da síntese do óxido de zircônio foi usado, mas adicionando uma solução de nitrato de alumínio simultaneamente com a solução aquosa de hidróxido de amônio para se obter um material com razão molar Zr/Al igual a 10.

Para essa síntese, 25,24 g de oxicloreto de zircônio octa-hidratado foram dissolvidos em 200 mL de água deionizada. Foram preparadas duas soluções, uma de hidróxido de amônio (8,2%, v/v, 200 mL) e outra de nitrato de alumínio nonahidratado através da adição de 2,92g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água deionizada. A solução aquosa de hidróxido de amônio foi adicionada gota a gota (até ajustar o pH da solução em 9) simultaneamente com a solução de nitrato de alumínio na solução de oxicloreto de zircônio. A suspensão obtida foi deixada em agitação constante por 24 horas. O gel resultante foi filtrado a vácuo, lavado com uma solução aquosa de hidróxido de amônio (1%, v/v, 500 mL) mais 200 mL de água deionizada, e então levado a estufa por 24 horas a 100°C.

Posteriormente, o material sintetizado foi submetido a um processo de calcinação em forno mufla utilizando uma temperatura de 25°C até 650°C empregando uma rampa de aquecimento de 10°C·min⁻¹, e permanecendo por 3h.

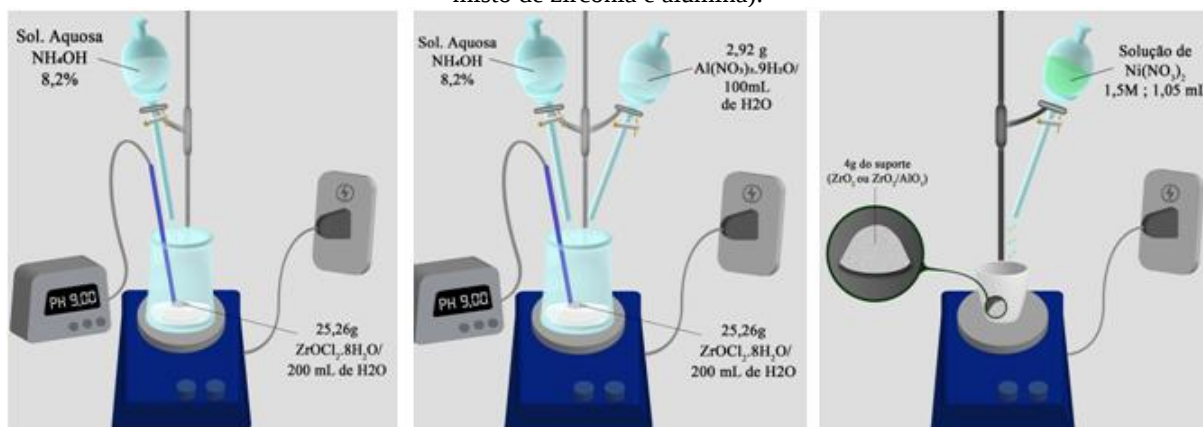
3.2.3 Síntese dos catalisadores suportados

As sínteses dos catalisadores Ni/ZrO₂ e Ni/ZrO₂-Al₂O₃, foram realizadas pelo método de impregnação ao ponto úmido de acordo com as metodologias descritas nos trabalhos de Berrocal et al. (2010) e Santamaria et al. (2018).

Os materiais previamente sintetizados, ZrO₂ e ZrO₂-Al₂O₃, serviram de suportes e foram impregnados com solução de nitrato de níquel (1,5 M, 1,05 mL) para obtenção de 10% do metal nos sólidos finais. Durante a impregnação, a solução de nitrato de níquel foi gotejada em 4g do suporte, a temperatura 100°C até o excesso de líquido evaporar mantendo-se agitado com bastão de vidro, em seguida o sólido foi seco a 100°C por 24 horas e calcinado em forno mufla utilizando uma temperatura de 25°C até 650°C empregando uma rampa de aquecimento de 10°C·min⁻¹, e permanecendo por 3h.

A Figura 4 apresenta o desenho esquemático do sistema utilizado para a síntese dos catalisadores.

Figura 4 - Representações esquemáticas das sínteses descritas: A- óxido de zircônio, B-óxido contendo alumina e zircônia, C- Ni/ZrO₂ (níquel suportado em óxido de zircônio) e Ni/ZrO₂-Al₂O₃ (níquel suportado no óxido misto de zircônia e alumina).



3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados utilizando as técnicas de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de Raios-X (DRX), adsorção/dessorção de nitrogênio e análise termogravimétrica (TG).

As caracterizações de EDX, FTIR, e TG foram realizadas no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LABRefino-LATECLIM) localizado no Laboratório Integrado de Tecnologias em Petróleo, Gás e Biocombustíveis (LITPEG) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). A caracterização de DRX foi realizada no Laboratório de Gênese e Mineralogia dos Solos, localizado no Departamento de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

3.3.1 Determinação da composição química

A determinação da composição química dos catalisadores foi realizado conforme o item 3.1.9.

3.3.2 Difração de raios – X

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos catalisadores sintetizados foi empregada a técnica de difratometria de raios X (DRX). As análises de difração de raios-X

(DRX) foram conduzidas em um equipamento Shimadzu XRD-6000 na faixa de $5-70^\circ 2\theta$ usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), velocidade do goniômetro de 1°min^{-1} e um passo de $0,02^\circ 2\theta$.

3.3.3 Determinação das propriedades texturais

As propriedades texturais das amostras foram determinadas através das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196,15^\circ\text{C}$ (77 K). As medidas foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020, utilizando aproximadamente 0,4 g da amostra previamente calcinada e seca. As amostras foram pré-tratadas visando remover a umidade da superfície do sólido.

Para o cálculo da área superficial seguiu-se o método BET (Brunauer, Emmett e Taller) e o diâmetro médio dos poros e o volume dos poros foram determinados, pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda).

3.4 MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO

Os parâmetros cinéticos das reações de pirólise térmica e pirólise catalítica foram submetidos a ensaios termogravimétricos não isotérmicos utilizando as biomassas, puras e misturadas aos catalisadores.

Os testes foram realizados em uma termobalança STA449 F3 Júpiter NETZSCH, utilizando fluxo de nitrogênio a $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 30 a 900°C , utilizando quatro taxas de aquecimento diferentes ($2,5, 5, 10, 20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Para a modelagem cinética do processo pirólise térmica, a massa das amostras em cada análise foi de aproximadamente 15 mg para TS e 2 mg para CV. Para a modelagem cinética do processo pirólise catalítica, a massa das amostras em cada análise foi de aproximadamente 3 mg de biomassa e 15 mg de catalisador, seguindo a mesma proporção mássica utilizada na pirólise catalítica (1:5).

Como a pirólise da biomassa envolve a degradação da hemicelulose, celulose e lignina, bem como suas interações com e entre os produtos de degradação, a taxa dessa reação de estado sólido é geralmente expressa em termos da mudança na conversão com o tempo. Fundamentalmente todo modelo cinético obedece a uma relação do tipo Arrhenius (KUMAR et al. 2020). A equação de Arrhenius, Equação 20, e a taxa de reação que é dada pela Equação 21, são apresentadas a seguir:

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (20)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K (1 - \alpha) = K f(\alpha) \quad (21)$$

Na Equação 20, A é o fator pré-exponencial (s^{-1}), E_a é a energia de ativação ($kJ.mol^{-1}$), R é constante universal dos gases ($8,314 J/K.mol$) e T a temperatura (K). Na Equação 21, α é a fração de biomassa que se degrada com o tempo definida pela Equação 22, n é a ordem da reação, K é a constante de velocidade obtida da equação de Arrhenius e $f(\alpha)$ é o modelo de reação (JIANG, NOWAKOWSKI e BRIDGWATER, 2010).

Para executar esses métodos, os dados de massa obtidos da TGA foram convertidos em conversão (α) como:

$$\alpha = \frac{(m_o - m_t)}{(m_o - m_f)}, \quad (22)$$

sendo m_o , m_t e m_f as massas inicial, real e final a qualquer momento t durante a reação.

A expressão da taxa em termos de conversão, combinada com a expansão de Arrhenius para a constante de taxa pode ser dada como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{E_a}{RT}} f(\alpha), \quad (23)$$

Durante a pirólise, existe uma taxa de aquecimento fixa em uma atmosfera inerte, na qual a temperatura aumenta com o tempo. Sob esta condição, um termo β ($^{\circ}C.min^{-1}$), conhecido como taxa de aquecimento, pode ser definido como:

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt}, \quad (24)$$

combinando as equações 23 e 24, temos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-Ea}{RT}} f(\alpha) \quad (25)$$

a Equação 25 pode ser integrada a partir de $T = T_0$ e $T = T$ para obter:

$$g(\alpha) = (A/\beta) \int_{T_0}^T e^{-Ea/RT} dT = \frac{AEa}{\beta R} P(x) \quad (26)$$

A equação (26) não pode ser resolvida analiticamente. Vários modelos cinéticos foram propostos para resolver esta equação usando aproximações matemáticas apropriadas para avaliar os parâmetros cinéticos dos dados não isotérmicos TGA, como as suposições e equações usadas por Flynn-Wall e Ozawa (FWO) (FLYNN e WALL, 1966; OZAWA, 1965), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), (KISSINGER, 1957), Wanjun (WANJUN, CUNXIN e DONGHUA, 2006), Starink (STARINK, 2003), Vyazovkin (VYAZOVKIN, 1997), Vyazovkin AIC (VYAZOVKIN et al. 2011).

Para resolver a Equação (26), o modelo de FWO foi utilizado para determinar a energia de ativação envolvida no processo de degradação térmica e catalítica das biomassas em estudo. Este método é baseado na aproximação de Doyle (DOYLE, 1961, 1965), desenvolvida por Flynn, Wall e Ozawa, no qual não requer nenhuma suposição sobre o mecanismo de reação, exceto a dependência da temperatura do tipo de Arrhenius. A expressão na forma logarítmica é:

$$\log(\beta) \cong \log\left(\frac{A.Ea}{R.g(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567 \cdot \frac{Ea}{R.T}, \quad (27)$$

em que a energia de ativação para o modelo FWO pode ser estimada pela inclinação da linha reta de $\ln\beta$ versus $1/T$ com base na taxa de conversão estabelecida. Para o cálculo de Ea, a Equação 28 foi utilizada (ANDRADE et al. 2007; OZAWA, 1965):

$$Ea = -2,19R \left[\frac{d \log \beta}{d \left(\log \frac{1}{T} \right)} \right], \quad (28)$$

na qual o $d\log\beta/d\log(1/T)$ é o coeficiente angular da reta. Substituindo o valor de R (constante universal dos gases ($R= 8,314 \text{ J/K.mol}$)), tem-se a Equação 29:

$$E_a = -18,2 \left[\frac{d \log \beta}{d \left(\log \frac{1}{T} \right)} \right]. \quad (29)$$

3.5 PIRÓLISE DE BIOMASSA

A pirólise de biomassa foi estudada como processo de converção termoquímica das biomassas casca da vagem e torta da semente na produção de hidrocarbonetos. A seguir é apresentada a descrição da metodologia adotada tanto na pirólise térmica quanto na catalítica.

3.5.1 Pirólise térmica

A pirólise rápida térmica das biomassas foi realizada através do micro reator μ Frontier Tandem, modelo Rx-3050TR, conectado a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu GC/MS QP2020, nas temperaturas de 550, 600 e 650°C. Conforme pode ser observado na Figura 5.

Foram utilizados aproximadamente 150 μg de biomassa, pesados em uma balança microanalítica e colocadas em um cadinho de aço inoxidável. Posteriormente foi adicionado lâ de quartzo para evitar perda de massa durante o processo. O cadinho contendo a amostra foi inserido no primeiro reator, pré-aquecido a temperatura estabelecida (550, 600 e 650°C), com tempo de residência de 0,30 min, utilizando hélio como gás de arraste à vazão de 1,0 mL.min^{-1} . Os gases da pirólise passaram pela interface entre os dois reatores, pelo segundo reator e pela sua interface com o cromatógrafo gasoso, todos mantidos pré-aquecido a 300°C para evitar uma possível condensação dos gases antes da sua injeção na coluna cromatográfica.

A separação dos produtos resultantes da pirólise foi realizada através da cromatografia gasosa e detecção por espectrometria de massas. A injeção na coluna cromatográfica ocorreu com uma divisão de 1/50, em uma coluna do tipo SH-Rtx-5 (fase estacionária 5% Fenil, 95% Dimetilpolisiloxano) de dimensões 60 m x 0,25 mm x 0,25 μm (comprimento x espessura x diâmetro) para análise dos produtos. A programação de temperatura utilizada foi: temperatura inicial de 40°C permanecida constante por 1 min e em seguida um aquecimento a uma taxa de 10°C min^{-1} até 280 °C, mantida nesta por 10 min.

Quanto aos parâmetros operacionais do espectrômetro de massas, as temperaturas do injetor e da fonte de íons foram mantidas a 250°C, temperatura da interface GC/MS de 300°C e varredura de aquisição no modo Scan na faixa de 40-400 m/z.

Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

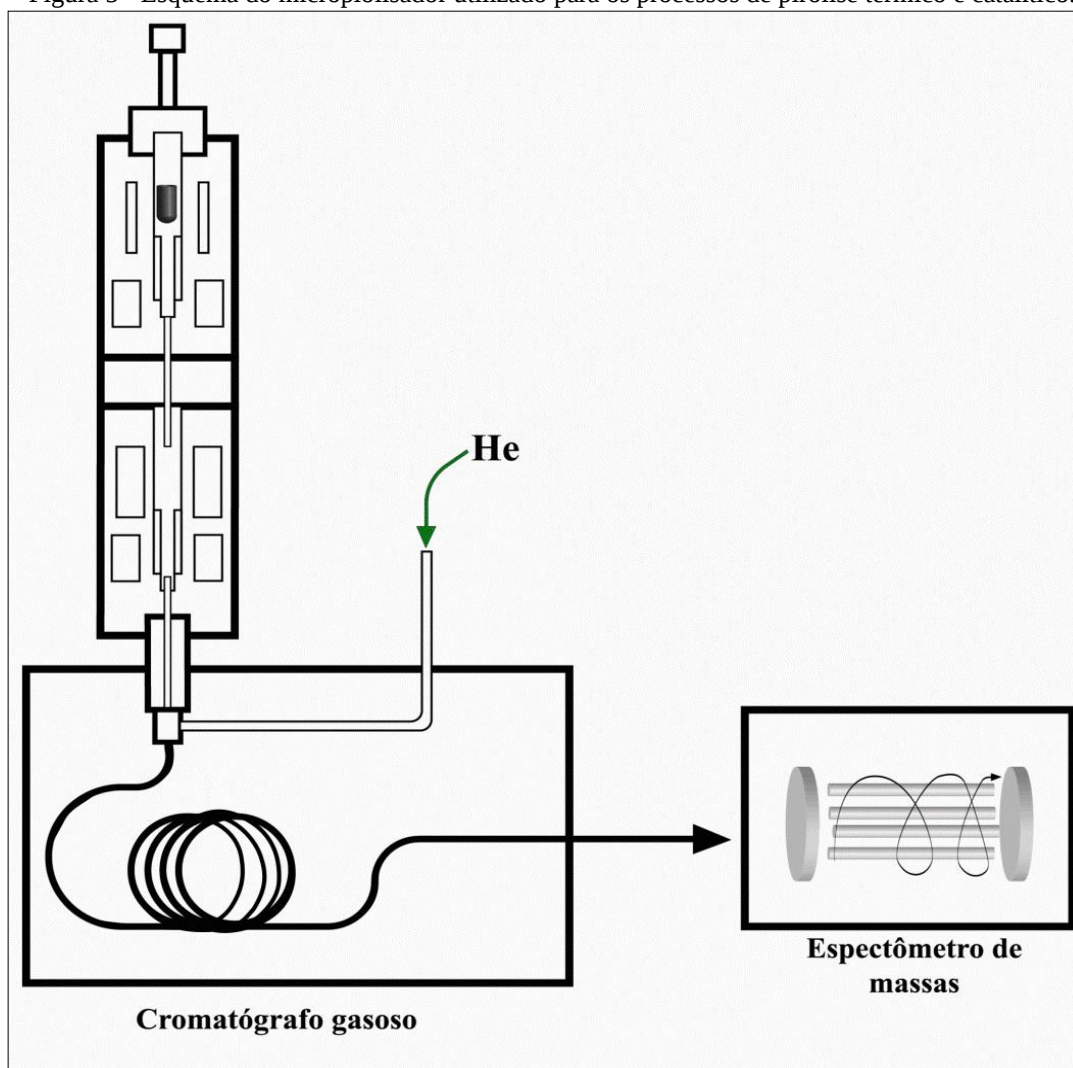
Os picos cromatográficos foram identificados utilizando um banco de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), bem como comparados a resultados da literatura. A semiquantificação dos compostos obtidos foi realizada através da integração dos picos e de sua área e a probabilidade de identificação dos produtos foi igual ou superior a 80%.

3.5.2 Pirólise catalítica

Para a realização da pirólise rápida catalítica das biomassas foram utilizados aproximadamente 150 µg de biomassa, pesados em uma balança microanalítica e colocadas em um cadinho de aço inoxidável. Posteriormente foi adicionado aproximadamente 750 µg de catalisador no mesmo cadinho, em que foi misturado com a biomassa, logo após foi colocado a lã de quartzo para evitar perda de massa durante o processo. Todas as pirólises catalíticas foram realizadas na temperatura intermediária, dentre as estudadas na pirólise térmica, de 600°C com a finalidade de se avaliar o efeito dos catalisadores. Essa temperatura também foi reportada em alguns artigos como a temperatura mais adequada para a pirólise (CHEN et al. 2019a; NAM, H. et al. 2020; NAM, N. et al. 2020). Esse processo seguiu o mesmo procedimento do item 3.4.1.

Para esta operação ocorrer, o excesso de catalisador em relação à quantidade de biomassa sobreveio com a intenção de reduzir os efeitos da pirólise térmica, assegurando uma maior disponibilidade de sítios catalíticos para o craqueamento dos compostos modelos, por isso foi utilizado à razão 5:1 (catalisador:biomassa) (ARTEAGA-PÉREZ et al. 2018; KELKAR et al. 2015).

Figura 5 - Esquema do micropirolisador utilizado para os processos de pirólise térmico e catalítico.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises para a caracterização das biomassas casca da vagem e torta da semente da *Moringa Oleífera Lamarck* e dos catalisadores sintetizados, bem como os resultados do estudo cinético da degradação térmica e catalítica das biomassas e dos testes da pirólise térmica nas temperaturas de 550, 600 e 650°C e da pirólise catalítica em 600°C.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

A caracterização das biomassas quanto a sua composição elementar, química e bioquímica bem como a determinação dos seus grupos funcionais constituintes e o conhecimento de sua degradação térmica é fundamental para o entendimento dos resultados obtidos a partir dos processos de pirólise. Nesta seção estão apresentados os resultados dessas caracterizações.

4.1.1 Análise imediata, composição bioquímica e química

Os resultados das análises imediatas e da composição lignocelulósica das biomassas em estudo seguindo os procedimentos apresentados na seção 4.1.1 estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise imediata e composição bioquímica das biomassas.

CARACTERIZAÇÃO	VALORES (%)	
	CV	TS
Análise imediata		
Umidade	6,92	4,86
Cinzas ^a	6,86	3,99
Voláteis ^a	74,09	77,48
Carbono Fixo ^a	19,05	18,53
Composição bioquímica		
Teor de celulose ^b	49,88	35,43
Teor de hemicelulose ^b	11,99	20,70
Teor de lignina ^b	32,11	24,64

Continua

Continuação Tabela 4.

Extrativos ^b	6,03	19,23
^a livre de umidade		
^b livre de cinzas e umidade		

De acordo com os dados da Tabela 4, observa-se que o teor de voláteis, que diz respeito à parcela orgânica presente na biomassa foi de 74,09% para a casca da vagem e 77,48% para a torta da semente, sugerindo que possivelmente as duas biomassas apresentem um alto potencial para produção de bio-óleo. Um elevado percentual de voláteis tem um impacto positivo no processo de conversão termoquímica, uma vez que podem proporcionar altos rendimentos de bio-óleo e gás de síntese, de acordo com Salaheldeen et al. (2014).

No presente trabalho foram encontrados, referentes aos teores de umidade, os valores de 6,92% para a casca da vagem e 4,86% para a torta da semente. O teor de umidade é uma propriedade importante na biomassa para que ela seja aplicada em processos termoquímicos. O alto teor de umidade prejudica o comportamento combustível do material, fazendo com que haja perda energia para que a biomassa úmida reduza sua umidade e comece a produzir calor (WANG et al. 2017). Os valores de umidade obtidos são compatíveis a outras biomassas estudadas como matérias-primas para produção de bio-óleo, como é o caso do bagaço de cana-de-açúcar, que apresenta 4,99% de teor de umidade (BALASUNDRAM et al. 2018), 7,3% a palha de arroz e 8,8% para a haste de madeira (SINGH, MAHANTA e BORA, 2017). De acordo com Velden et al. (2010), é aconselhável para aplicação em processos de conversão termoquímica o uso de biomassas com umidade de até 10%.

O teor de cinzas que está relacionado à matéria mineral e inorgânica na biomassa foi de 6,86% para biomassa CV e de 3,99 % na TS. O conteúdo de cinzas afeta a taxa de combustão na amostra de biomassa, para os resíduos da colheita agrícola o percentual da composição de cinzas pode variar entre 2-10% (GÓMEZ et al. 2018; SINGH, MAHANTA e BORA, 2017). A composição de inorgânicos presentes nas biomassas foi determinada a partir de caracterização por espectroscopia de raios X por energia dispersiva realizada nas amostras de ambas as biomassas e os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química das biomassas casca da vagem e torta da semente.

Biomassa	Componente	Composição (m/m%)
CV	K	61,5
	Ca	13,7
	Cl	12,7

Continua

Continuação Tabela 5.

TS	Fe	4,09
	S	3,62
	P	3,39
	Outros	1,04
	S	36,9
	K	31,3
	Ca	15,5
	P	8,47
	Cl	4,15
	Al	1,20
	Fe	1,04
	Outros	1,56

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5, verifica-se uma maior concentração dos elementos potássio, cálcio e cloro e menores quantidades de ferro, enxofre e fósforo para a biomassa CV. Para a biomassa TS há predominantemente os elementos enxofre, potássio e cálcio, seguidos por menores quantidades de fósforo, cloro, alumínio e ferro. Ambas as biomassas apresentam em suas composições elevados percentuais de potássio. Foi reportado por Mahadevan et al. (2016) que a presença deste elemento provoca um efeito considerável sobre o mecanismo de pirólise, resultando em mudanças nas reações de decomposição da biomassa. O rendimento a gás é favorecido em função da presença deste metal e este efeito é atribuído a uma menor formação de alcatrão. A presença de um elevado teor de enxofre na biomassa TS explica a formação de compostos sulfurados na pirólise desta biomassa.

O valor de carbono fixo encontrado na biomassa CV foi de 19,05% e na TS foi de 18,53%. O carbono fixo também é importante ao caracterizar as biomassas, uma vez que elevados teores de carbono fixo diminuem o rendimento a bio-óleo e favorecem a produção de biocarvão, segundo Kabir e Hameed, (2017). O carbono fixo é o sólido que sobra após a volatilização sem incluir os inorgânicos e está diretamente ligado a decomposição da lignina. Altos teores de carbono fixo favorecem a formação de biocarvão (OUNAS et al. 2011). Os valores encontrados para as biomassas CV e TS são compatíveis aos relatados para o bagaço de cana-de-açúcar (19,17%) (BALASUNDRAM et al. 2018) e menores do que valores informados para o pinhão manso (21,68%), bambu (20,60%) (WANG et al. 2012), bagaço da azeitona (25,6%), cedro (28,10%), casca de coco (29,7%) e casca de pinus (33,9%) (PARIKH, CHANNIWALA e GHOSAL, 2005).

Os extrativos são todos os compostos passíveis de serem extraídos das biomassas lignocelulósicas que não sejam componentes estruturais da parede celular. Através da análise

bioquímica foi determinado que o teor de extrativos nas biomassas estudadas foi de 6,03% e 19,23% para a CV e a TS, respectivamente, considerando as biomassas livres de umidade e cinzas. Essa diferença do teor de extrativos entre as biomassas provavelmente é devido ao fato da torta da semente ter um teor de óleo bem mais elevado do que a casca da vagem, podendo conter moléculas, tais como: açúcares, ácidos ou ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, compostos fenólicos, dentre outros, conforme Zhang et al. (2007).

Os resultados da análise bioquímica das biomassas encontram-se na Tabela 4. Para a CV os valores de celulose, hemicelulose e lignina encontrados foram 49,88%, 11,99% e 32,11%, respectivamente, por sua vez a biomassa TS apresentou teores de celulose, hemicelulose e lignina de 35,43%, 20,70% e 24,64%, respectivamente.

Em média a biomassa lignocelulósica é composta por celulose (9%–80%), hemicelulose (10%–50%) e lignina (5%–35%) (XU e LI, 2017). Todos os valores percentuais de celulose, lignina e hemicelulose para as biomassas CV e TS estão dentro da faixa reportada para as biomassas lignocelulósicas favoráveis para produção de biocombustíveis, já que as duas apresentam um percentual de celulose e hemicelulose maiores do que lignina. Nam et al. (2020) confirmam que as biomassas que apresentam menores teores de lignina, o processo de decomposição da rede heteropolímera amorfa é mais fácil, já que exige menos processos intensivos de energia para pré-tratamento e conversão em biocombustível.

4.1.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As Figuras 6 e 7 apresentam as curvas termogravimétricas da casca da vagem e da torta da semente, respectivamente. Ambas apresentam um comportamento típico de degradação térmica de biomassas lignocelulósicas, com dois principais eventos de perdas de massa definidos.

Figura 6 - Curvas termogravimétricas (TG/DTG) da biomassa CV em atmosfera de ar sintético.

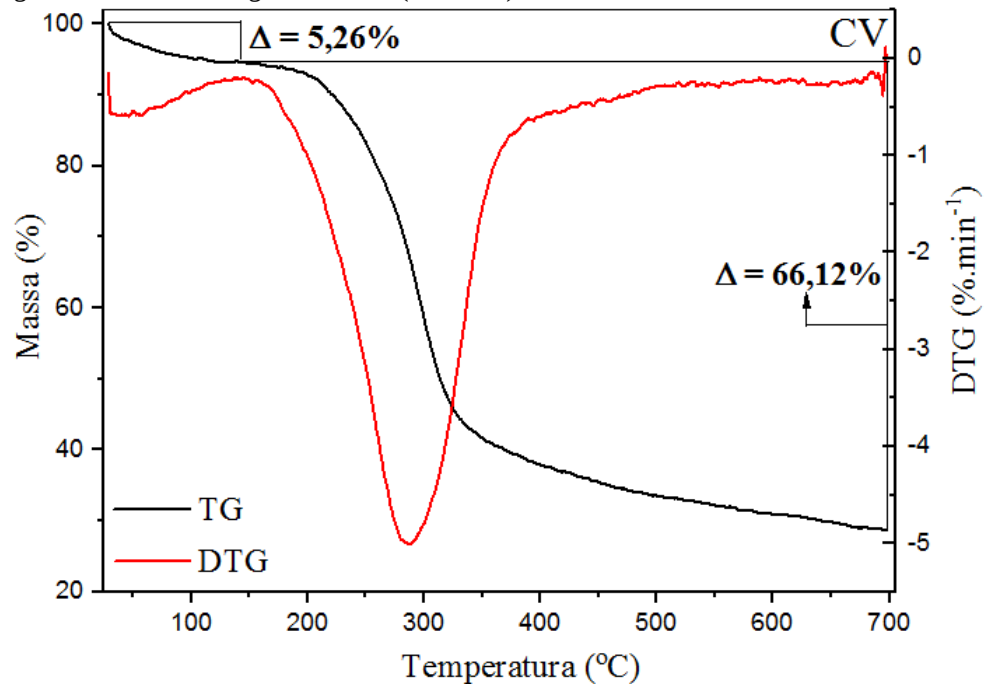
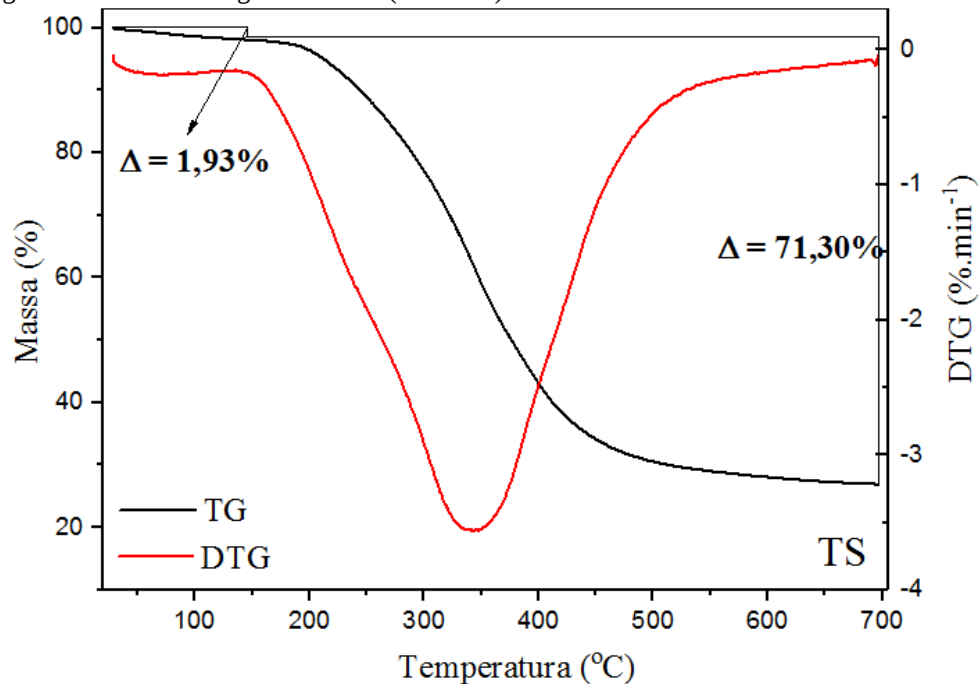


Figura 7 - Curvas termogravimétricas (TG/DTG) da biomassa TS em atmosfera de ar sintético.



Pelas curvas termogravimétricas obtidas, para ambas as biomassas, observa-se que o primeiro evento de perda de massa ocorre na faixa de temperatura variando de 30 a 140°C, devido a liberação de umidade na forma de vapor d'água. O segundo estágio de perda de massa ocorre na faixa de temperatura variando de 140 a 650°C e está relacionado com a decomposição simultânea de componentes lignocelulósicos da biomassa. A partir de 650°C

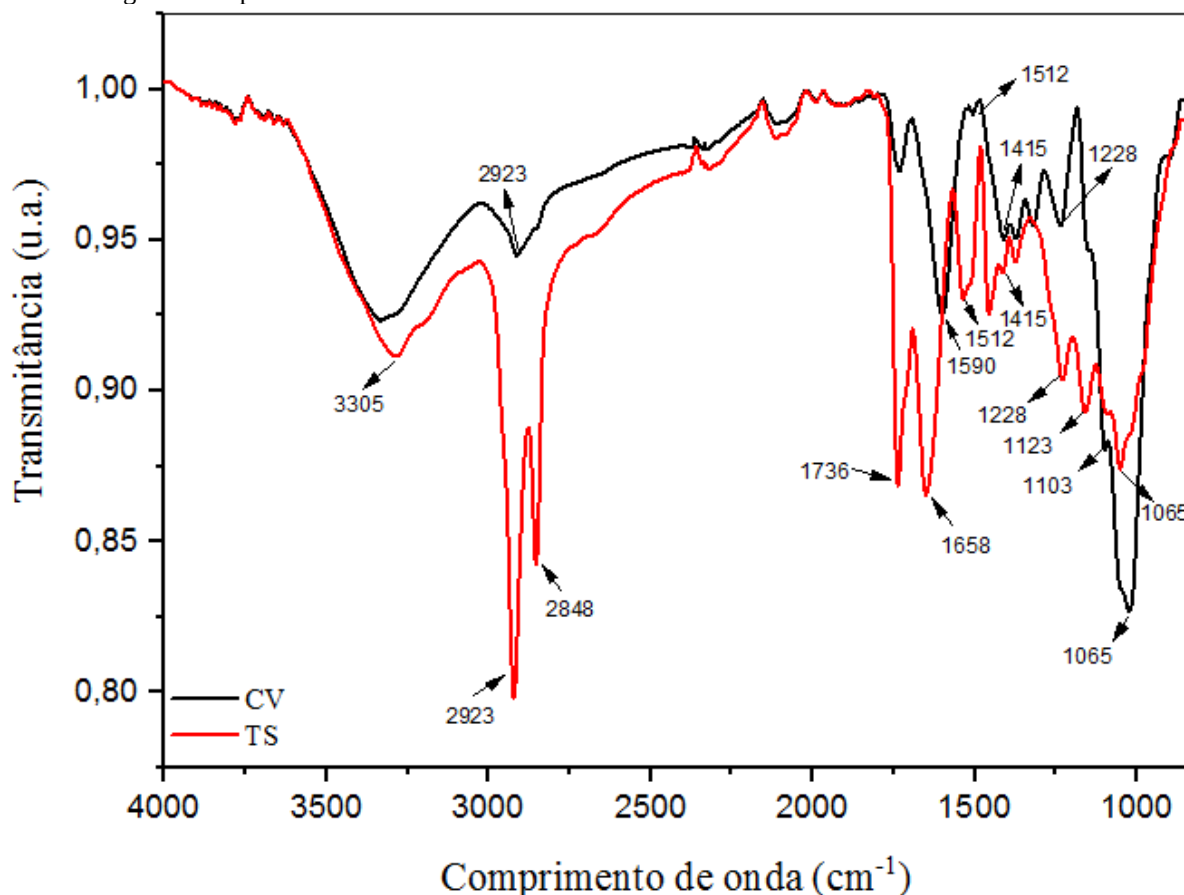
deve-se considerar o resíduo final como sendo cinzas, pois todo o material orgânico já foi decomposto.

De acordo com os resultados da TG, as biomassas CV e TS apresentaram uma perda de massa igual a 66,12 e 71,3% respectivamente a partir de 140°C. Esses elevados percentuais correspondem à degradação da hemicelulose, celulose e lignina. Um maior percentual de perda de massa atribuído à saída destes compostos sugere que as biomassas em estudo apresentam potencial para conversão em bio-óleo ou bio-gás já que apresentam um menor rendimento a carvão e cinzas ao final do processo de degradação térmica. Embora os teores apresentados na Tabela 4 não sejam exatamente os mesmos das perdas de massa apresentadas pelas curvas termogravimétricas, provavelmente em função de tratamentos dados as amostras antes das análises e realizações de caracterizações em diferentes locais, as perdas de massa apresentadas nas Figuras 6 e 7 estão compatíveis com os resultados da análise imediata de componentes lignocelulósicos, seguidos pelos teores de carbono fixo, cinzas e umidade.

4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A biomassa lignocelulósica tem uma composição orgânica complexa, consistindo em diferentes polímeros naturais com vários grupos funcionais que absorvem radiação em diferentes comprimentos de onda do infravermelho (BRAGA et al. 2015). A Figura 8 apresenta os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das biomassas em estudo.

Figura 8 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das biomassas CV e TS.



As bandas presentes nos espectros relacionadas a grupos funcionais presentes na celulose, hemicelulose e lignina foram confirmadas por comparação com os dados disponíveis na literatura.

As bandas na região entre 1600 e 1500 cm^{-1} são geralmente associadas à lignina, porque as vibrações axiais das ligações $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ dos anéis aromáticos ocorrem nesta faixa (BRAGA et al. 2015). A característica da lignina nas biomassas está representada pela presença das bandas em 1590 cm^{-1} e em 1512 cm^{-1} mais evidenciados na CV e TS respectivamente, atribuídas as vibrações C-O no anel aromático (MOHAN, BANERJEE e GOUD, 2015). A banda em 1736 cm^{-1} , característica da deformação axial do C=O de grupos carbonilas é um indicativo típico da presença de hemicelulose (SUN, SUN e MA, 2002). Esta banda é observada em ambos os espectros, sendo mais evidente na biomassa TS por esta conter um percentual bem mais elevado de hemicelulose, como apresentado na Tabela 4. As bandas em 1415 e 1228 cm^{-1} nos espectros das duas biomassas, representa as vibrações C-H da celulose (MOHAN, BANERJEE e GOUD, 2015). As bandas em 1103 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} estão associados às estruturas centrais de celulose e hemicelulose, a primeira banda só é visualizada na CV, e a segunda é visualizada nas duas sendo mais pronunciada na casca da

vagem. Já a banda centrada em 1123 cm^{-1} observada de forma bem mais evidenciada na biomassa TS é atribuída à presença da celulose cristalina (MOHAN, BANERJEE e GOUD, 2015). Os espectros apresentam uma banda larga centrada em 3305 cm^{-1} atribuída ao estiramento O-H, este grupo funcional está associado predominantemente as estruturas de proteínas e ácidos graxos presentes nas biomassas (KUMAR et al. 2012). Devido ao alto teor de óleo nas sementes, observam-se bandas no espectro da biomassa TS em 2923 e 2852 cm^{-1} que são características dos estiramentos simétricos e assimétrico das ligações C-H dos grupos CH_2 presente nos ácidos graxos, como evidenciado pelo teor de extrativos na Tabela 4 (NUNES et al. 2010).

O espectro da biomassa TS apresenta uma banda centrada em 1658 cm^{-1} associada com grupo amida das proteínas (NUNES et al. 2010) sendo um forte indicativo da estrutura protéica das sementes da moringa.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores sintetizados ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni/ZrO_2 e $\text{Ni/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram caracterizados quimicamente por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), estruturalmente por difração de raios X (DRX) e texturalmente por adsorção/dessorção de nitrogênio.

4.2.1 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

A quantificação dos teores dos metais constituintes dos catalisadores foi determinada por espectroscopia de raios X por energia dispersiva e está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Concentrações dos componentes químicos dos catalisadores.

Catalisador	%ZrO₂	%Al₂O₃	% NiO	Razão molar Zr/Al^a	Razão molar Zr/Al^b	Razão molar Zr/Ni^a	Razão molar Zr/Ni^b
ZrO ₂	99,6	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	97	2,81	-	10	13,2	-	-
Ni/ZrO ₂	86,9	-	12,4	-	-	4	4,2
Ni/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	86	1,64	12,3	10	17,5	4	4,4

a- teórico;

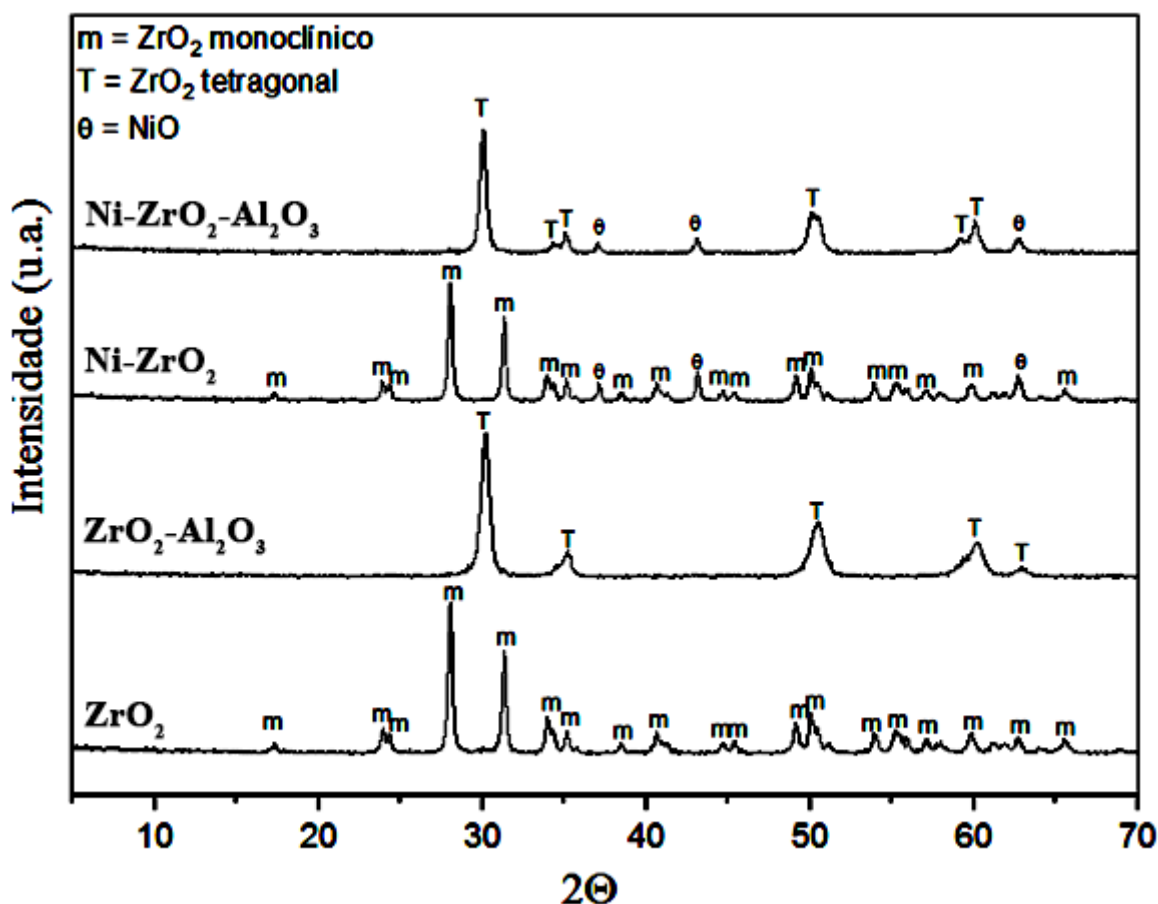
b- experimental.

A partir dos resultados obtidos verifica-se que o procedimento de síntese do óxido de zircônio e do óxido $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ adotado foi eficiente uma vez que foi observada a presença de todos os metais utilizados em quantidades compatíveis com os valores teóricos. A razão molar Zr/Al obtida experimentalmente acima do valor desejado especialmente para o material $\text{Ni/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser explicada possivelmente em função de um erro associado a técnica de caracterização já que não se espera uma segregação de zircônio e/ou alumínio pela impregnação de níquel e posterior calcinação do material. O processo de impregnação para a obtenção dos catalisadores suportados também se mostrou eficaz, garantindo a presença do níquel na proporção desejada, uma vez que para os catalisadores Ni/ZrO_2 e $\text{Ni/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram obtidos valores próximos de 10% de NiO . A determinação dos teores dos metais presentes nos catalisadores é uma medida importante para o entendimento da influência desses metais nas propriedades dos materiais e na pirólise rápida catalítica das biomassas em estudo.

4.2.2 Difração de raios X

A difração de raios X foi a técnica utilizada para identificar a estrutura cristalina dos catalisadores sintetizados. Os difratogramas de raios X obtidos estão apresentados na Figura 9, estes revelaram padrões de difrações característicos das fases monoclinica e tetragonal do óxido de zircônio.

Figura 9 - Difratogramas de raios X dos catalisadores sintetizados.



O óxido de zircônio pode existir nas estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica, sendo as duas primeiras predominantes e estáveis até 1200°C. A fase cúbica é encontrada em temperaturas entre 2370°C até o ponto de fusão do material, ou seja, 2715°C (KROROGSTAD et al. 2011).

A partir dos difratogramas apresentados para o óxido de zircônio puro e contendo níquel impregnado observamos que ocorre uma predominância da fase monoclinica destacando-se os principais picos em $2\theta = 23,8^\circ, 28^\circ, 31,2^\circ, 34^\circ, 35,2^\circ, 40,8^\circ, 49,9^\circ, 55,3^\circ$ e $59,7^\circ$ (ICSD 18190, PDF 01-072-1669). Não são observados nos difratogramas picos atribuídos aos padrões de cristalização da Al₂O₃. Para os catalisadores contendo alumínio há uma estabilização da fase tetragonal como pode ser observado pela presença dos principais picos em $2\theta = 30,2^\circ, 50,1^\circ$ e $60,2^\circ$ (ICSD 66781, PDF 01-079-1763), provavelmente devido ao fato de que cátions metálicos podem ocupar sítios coordenativamente insaturados da rede cristalina da zircônia, estabilizando-a na fase tetragonal (ZHANG et al. 2020). A presença da fase tetragonal, segundo trabalhos anteriores, é desejada para catalisadores por conferir aos mesmos uma maior acidez e estabilidade (LIAO et al. 2019). O níquel cristaliza na forma de

NiO em ambos os materiais impregnados sendo evidenciado pelos picos em $2\theta = 37,12^\circ$, $43,16^\circ$ e $62,70^\circ$ (ICSD 923132, PDF 01-071-6723).

4.2.3 Propriedades texturais

A Figura 10 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores sintetizados e calcinados a $650^\circ C$ e suas propriedades texturais estão listados na Tabela 7.

Todos os catalisadores sintetizados apresentaram isotermas do tipo IV, especificamente isotermas do tipo IVa uma vez que a condensação capilar é acompanhada por um tipo de histerese que aparece quando as curvas de adsorção e desorção não coincidem, apresentando a dessorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção, sendo típicas de materiais mesoporosos com preenchimento em multicamadas de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES et al. 2015). Em todas as isotermas foram observados os laços de histerese do tipo H3, observados em materiais que apresentam aglomerados de partículas originando poros no formato de fenda de acordo com Nascimento et al (2014).

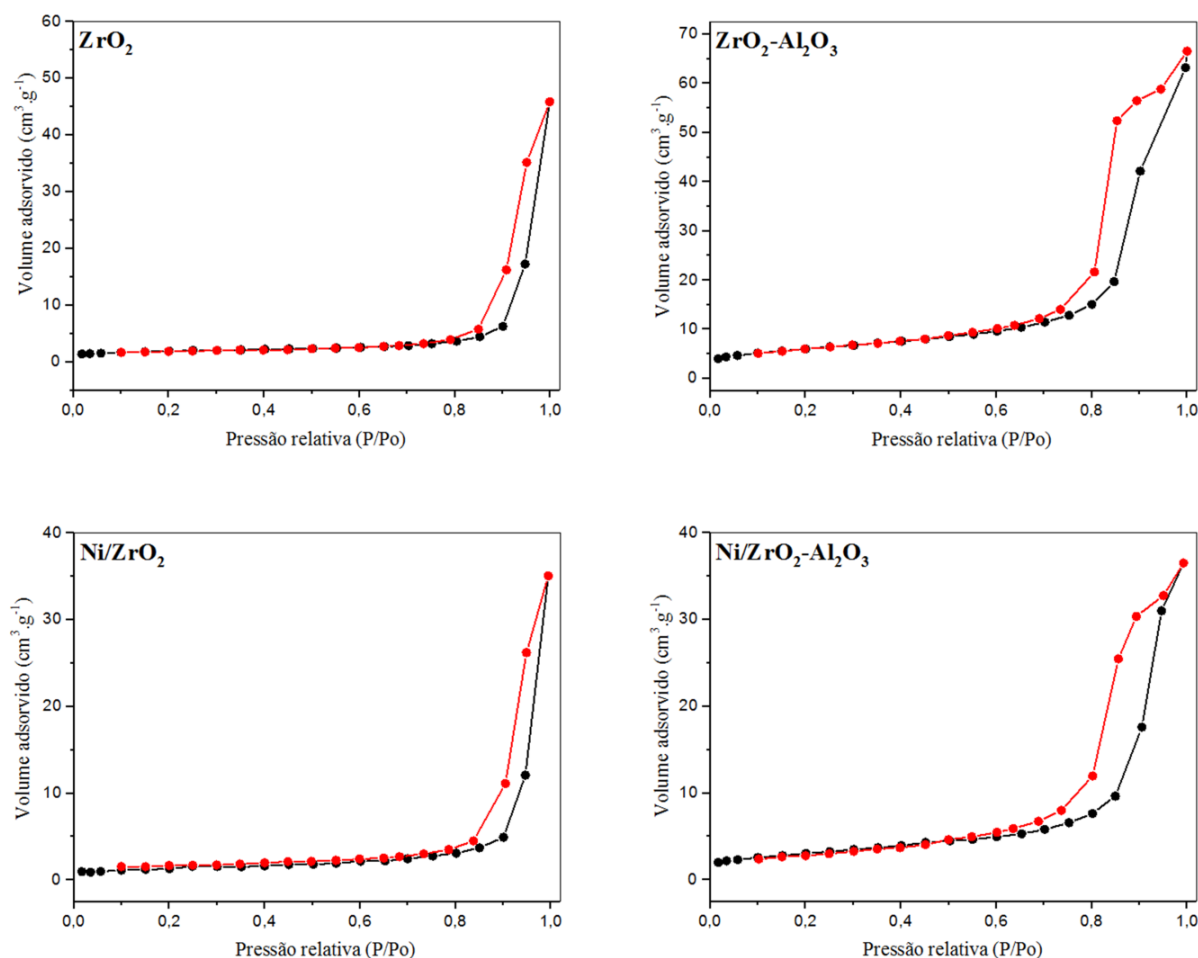
Figura 10 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

Tabela 7 - Propriedades texturais dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Diâmetro médio de poro (nm)	*A _{BET} (m ² . g ⁻¹)	Volume médio de poro (cm ³ .g ⁻¹)
ZrO ₂	19,4	7	0,068
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	12,9	21	0,096
Ni/ZrO ₂	33,1	5	0,054
Ni/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	19,0	11	0,056

* A_{BET}: área superficial específica calculada pelo método B.E.T.

A presença do alumínio no óxido de zircônio, mesmo em baixos teores, levou a formações de sólidos com maior área superficial. O material ZrO₂-Al₂O₃ apresentou uma área 3 vezes maior que o óxido de zircônio puro. Quando os materiais contêm níquel impregnado apresentam redução em suas áreas superficiais com relação aos seus respectivos suportes. Os catalisadores apresentaram variações quanto ao diâmetro e o volume médio de poros. De forma geral, o alumínio contribui para a diminuição do diâmetro e aumento do volume do

poro enquanto a presença do níquel leva ao aumento do diâmetro médio dos poros e redução do volume de poros. Esses resultados estão de acordo com os reportados por Bang et al. (2018), que atribuem ao bloqueio dos poros pelo níquel, a redução da área superficial específica bem como o volume dos poros de catalisadores.

Resultados semelhantes, para catalisadores de ZrO_2 contendo níquel, quanto ao tamanho de área e volume de poros foram encontrados por Denardin e Valença, (2020). Já Berrocal et al. (2010) obtiveram catalisadores similares com áreas superficiais específicas bem mais elevadas quando calcinados numa temperatura inferior a de 650°C utilizada neste trabalho. Essa temperatura de calcinação acarretou uma diminuição considerável na área superficial específica dos catalisadores sintetizados. Também foi relatado por Denardin e Valença, (2020), que o aumento da temperatura de calcinação provoca uma forte diminuição na área superficial. A utilização da temperatura de calcinação neste trabalho se deu em função da aplicação dos catalisadores nos processos de pirólise a temperaturas superiores a 550°C .

4.3 ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA DAS BIOMASSAS

Estudos cinéticos foram realizados para determinar a energia de ativação aparente (E_a) envolvida na degradação térmica e catalítica das biomassas utilizadas neste trabalho, na faixa de temperatura de maior decomposição de material volátil. Os apêndices A e B apresentam as curvas termogravimétricas obtidas nas quatro razões de aquecimento ($2,5$; 5 ; 10 e $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) para as biomassas CV e TS puras e com catalisadores, respectivamente. Estas foram utilizadas para indicar o perfil de perda de massa das amostras em cada estágio à medida que a temperatura aumenta.

O parâmetro cinético, energia de ativação aparente (E_a) foi calculado pelo método de cinética livre proposto por Flynn–Wall–Ozawa (FWO), considerando as faixas de conversão entre 5 e 90%, para as biomassas CV e de 30%-90% para a biomassa TS, de acordo com as curvas de conversão versus temperatura apresentadas nos apêndices C e D para as biomassas CV e TS puras e em presença dos catalisadores. As faixas de conversão foram selecionadas em função do melhor ajuste para o modelo aplicado.

Para determinar a energia de ativação usando o modelo de cinética livre, o $\log \beta$ versus o inverso da temperatura de conversão ($1000/T$) foi traçada para cada uma das quatro curvas de taxa de aquecimento ($\beta = 2,5$; 5 ; 10 e $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$). Foram obtidas linhas retas cujo coeficiente angular corresponde a $\delta \log \beta / \delta (1/T)$. Para o cálculo de E_a , a Equação 29 foi

utilizada: $E_a = -18,02(d \log(\beta/d(1/T)))$. As Figuras 11 e 12 apresentam as retas isoconversionais, obtidas através dos modelos FWO para as biomassas lignocelulósicas residuais CV e TS puras e com adição de catalisadores, respectivamente. Para o cálculo da energia de ativação envolvida em cada processo de degradação térmica e catalítica só foram consideradas as conversões onde o modelo utilizado foi considerado significativo.

Figura 11 - Retas isoconversionais dos modelos FWO para biomassa casca da vagem pura e com catalisadores: (a) CV; (b) CV+ZrO₂; (c) CV+ZrO₂-Al₂O₃; (d) CV+Ni/ZrO₂ e (e) CV+Ni/ZrO₂-Al₂O₃.

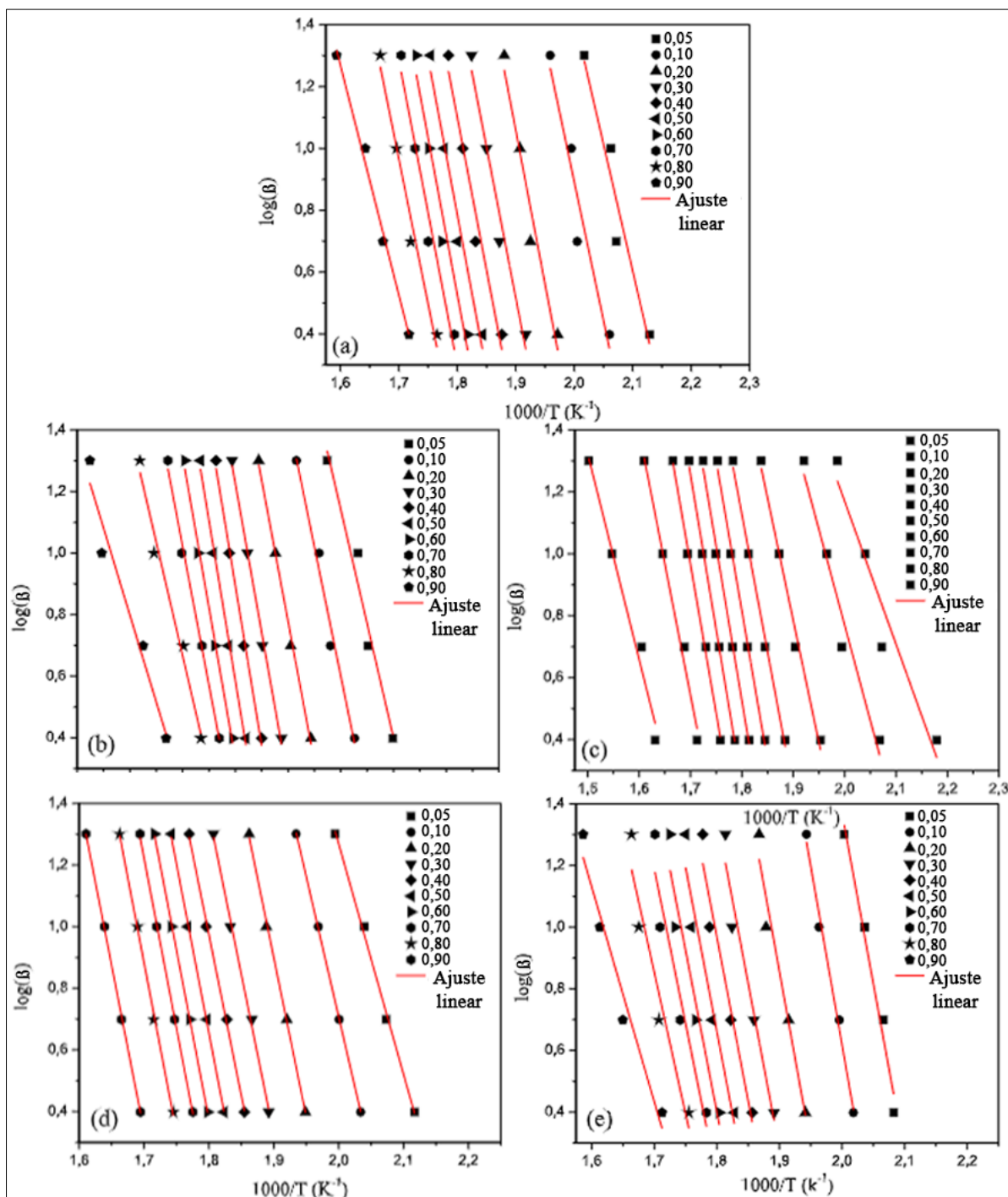
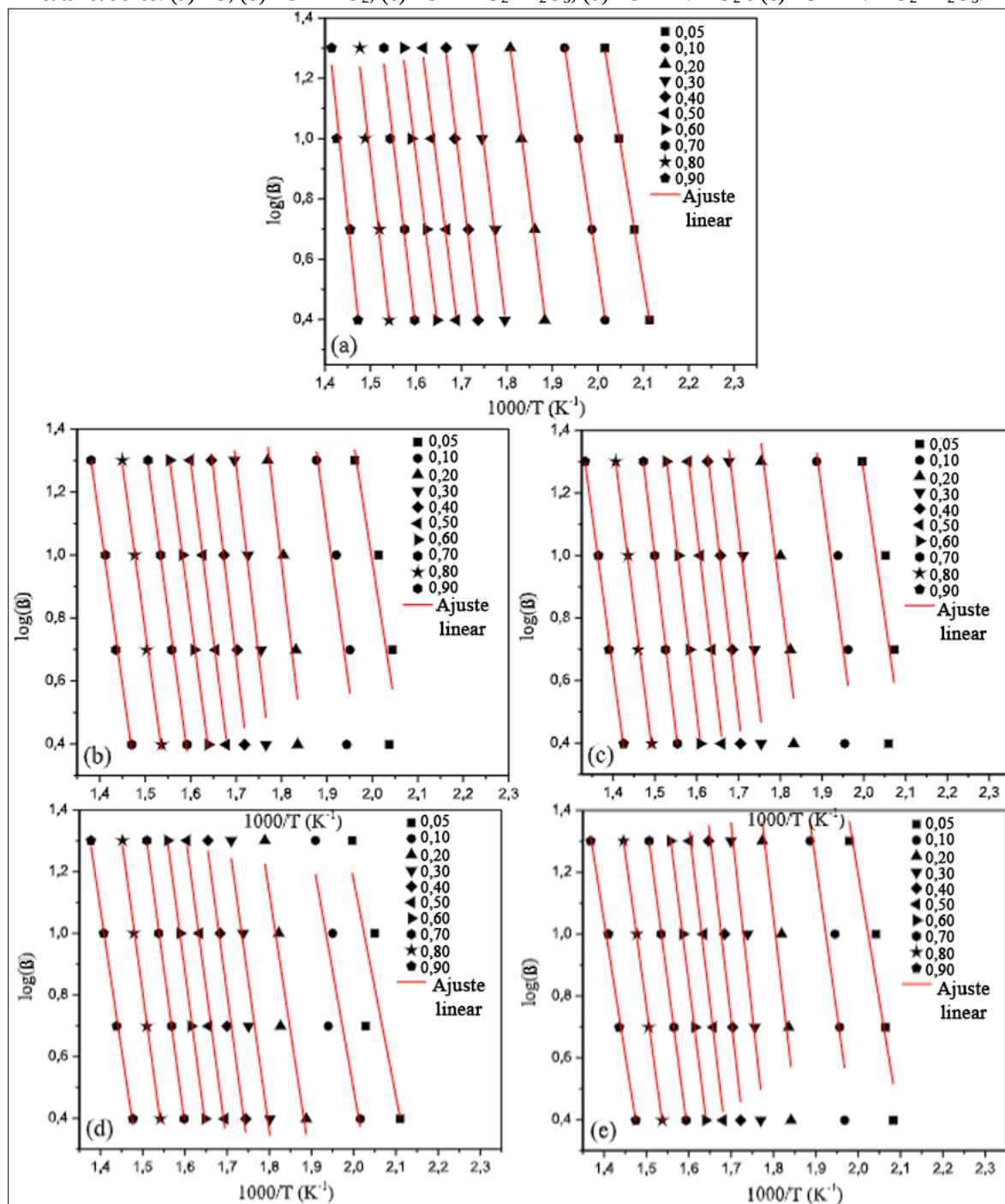


Figura 12 - Retas isoconversionais dos modelos FWO para as biomassas torta da semente pura e com catalisadores: (a) TS; (b) TS + ZrO₂; (c) TS + ZrO₂-Al₂O₃; (d) TS + Ni/ZrO₂ e (e) TS + Ni/ZrO₂-Al₂O₃.



As conversões utilizadas para determinação da energia de ativação, os valores da energia de ativação envolvida na degradação térmica e catalítica além dos coeficientes de correlação linear das retas isoconversionais estão apresentados nos Apêndices E e F e as Tabelas 8 e 9 apresentam os valores da energia de ativação média envolvida na degradação térmica e catalítica das biomassas CV e TS.

Tabela 8 - Energias de ativação média envolvidas na degradação térmica e catalítica da biomassa casca da vagem.

Amostra	Média Ea (kJ.mol⁻¹)
Casca da Vagem (CV)	170
CV + ZrO ₂	159
CV + ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	149
CV + Ni/ZrO ₂	186
CV + Ni/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	186

Tabela 9 - Energias de ativação média envolvidas na degradação térmica e catalítica da biomassa torta da semente.

Amostra	Média Ea (kJ.mol⁻¹)
Torta da semente (TS)	230
TS + ZrO ₂	202
TS + ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	199
TS + Ni/ZrO ₂	182
TS + Ni/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	196

As energias de ativação médias, levando em consideração as conversões de 5 a 90% para a CV e de 30 a 90% para a TS, foram de 170 kJ.mol⁻¹ e 230 kJ.mol⁻¹ respectivamente, e correspondem as energias envolvidas na degradação da celulose, hemicelulose, lignina e extrativos em ambas as biomassas. Esses valores nos revelam a energia mínima necessária para iniciar o processo de pirólise das biomassas em estudo.

A biomassa CV apresenta uma menor energia de ativação do que biomassa TS, sugerindo um favorecimento no processo de pirólise uma vez que haverá redução na energia envolvida durante a quebra dos constituintes moleculares de hemicelulose, celulose e lignina. A fração de biomassa que não é volatilizada é convertida em carvão, que se origina da lignina poliaromática, uma estrutura de alta estabilidade térmica, exigindo maiores energias para a degradação (BRAGA et al. 2014). Em função disto era de se esperar que a biomassa CV apresentasse uma maior energia envolvida na sua degradação já que esta apresenta um maior percentual de lignina, uma vez que a redução na energia de ativação na CV pode ser atribuída

a presença da celulose amorfa. A celulose apresenta uma estrutura micro cristalina com regiões altamente ordenadas (regiões cristalinas) e regiões desordenadas (regiões não cristalinas). Esta cristalinidade provém do estabelecimento de ligações de hidrogênio entre as cadeias, embora ligações de hidrogênio também ocorram na fase não cristalina, com baixo nível de organização (YANG et al. 2007). As regiões cristalinas da celulose são menos acessíveis à difusão de calor do que regiões amorfas, exigindo mais energia para sua degradação (LAVERNE, DRISCOLL e AL-SHEIKHLY, 2020) sugerindo que a biomassa TS apresente um percentual maior de celulose cristalina como pode ser observado no espectro de infravermelho para essa amostra.

A decomposição de ambas as biomassas puras e na presença de catalisadores foi considerada uma reação com cinética de primeira ordem. Para todas as amostras houve variações do valor da energia de ativação para as diferentes taxas de conversão nos processos térmicos e catalíticos. Essa variação pode ser explicada em função da diversidade e complexidade dos eventos que ocorrem durante a degradação de biomassas lignocelulósicas. A baixa taxa de conversão é causada principalmente por água e voláteis de pequenas moléculas, enquanto a alta taxa de conversão é causada pela degradação dos principais componentes das biomassas (LIANG, SHAN e SUN, 2021).

Para a degradação catalítica da biomassa lignocelulósica casca da vagem, os catalisadores ZrO_2 e $ZrO_2-Al_2O_3$ reduzem, respectivamente, em 6 e 12% a energia de ativação da degradação térmica, evidenciando a contribuição dos catalisadores, especialmente o que contém alumínio. Já os materiais contendo níquel elevam em 9% a energia envolvida no processo, podendo ser atribuído ao fato de que as vias de reação na presença e na ausência de catalisadores são completamente diferentes, ou seja, na degradação térmica, a perda de massa é essencialmente devido à decomposição das moléculas, um fenômeno físico que não implica na ruptura das ligações. Na presença de catalisadores, no entanto, as ligações químicas podem ser quebradas de diferentes formas, dependendo das propriedades do catalisador e da sua capacidade de interação com a biomassa, como informado no estudo de Bruce et al. (2017).

Para a degradação da biomassa torta da semente, todos os catalisadores contribuíram para a diminuição da energia de ativação com relação à degradação térmica sendo de 7, 9, 17 e 10% para os catalisadores ZrO_2 , $ZrO_2-Al_2O_3$, Ni/ZrO_2 e $Ni/ZrO_2-Al_2O_3$, respectivamente, indicando que a interação entre os catalisadores e a biomassa facilitam a degradação dos componentes lignocelulósicos, destacando a atuação do níquel como fase ativa. De uma forma geral a presença dos catalisadores mostrou-se necessária nos processos de degradação das

biomassas CV e TS, uma vez que facilitam o processo ao diminuir a energia de ativação envolvida.

As Figuras 13 e 14 apresentam as energias de ativação em função da conversão, das degradações térmicas e catalíticas das biomassas em estudo, em que se observa a oscilação da energia envolvida para as diferentes conversões.

Figura 13 - Energia de ativação em função da conversão das degradações térmica e catalíticas da biomassa CV.

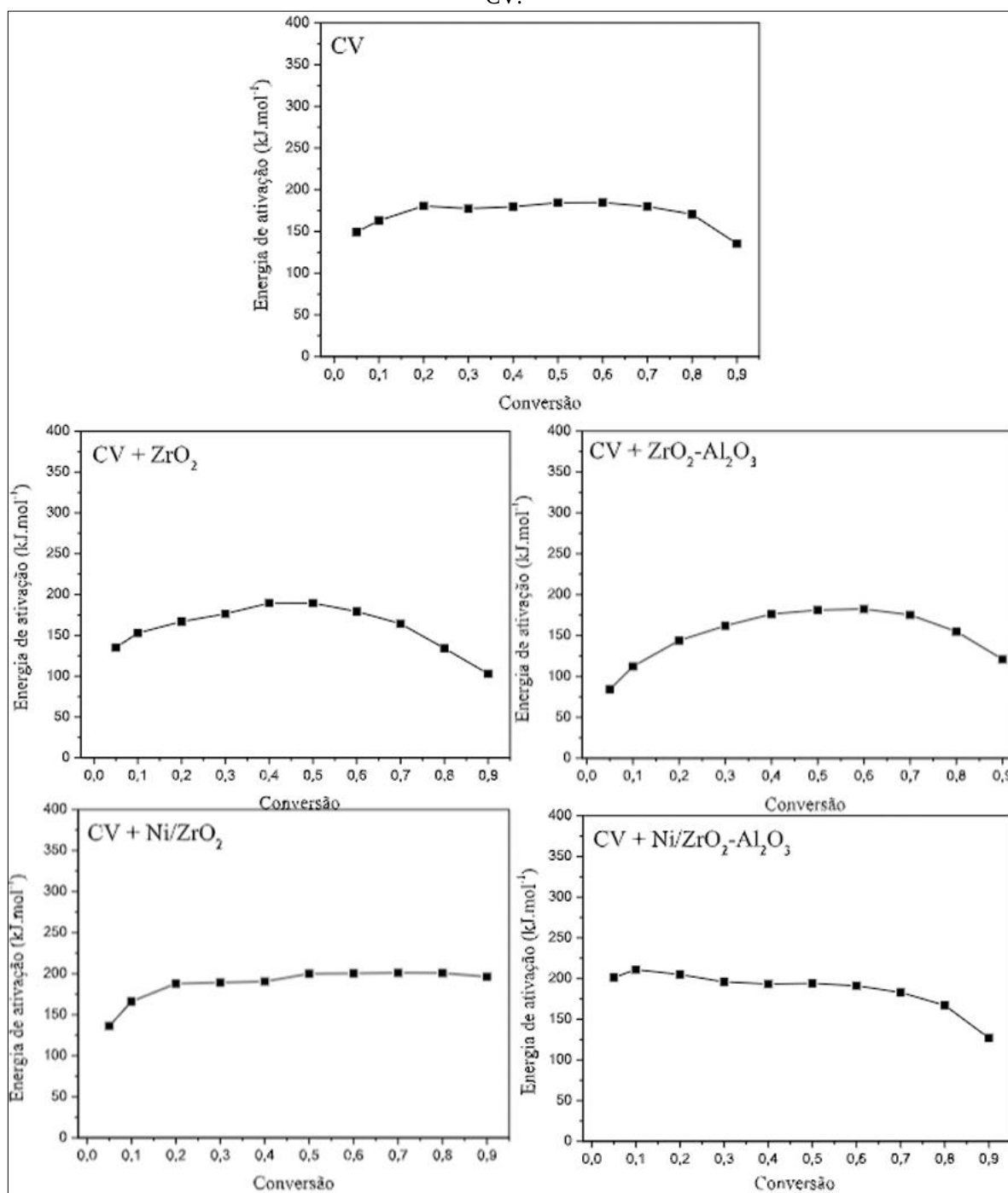
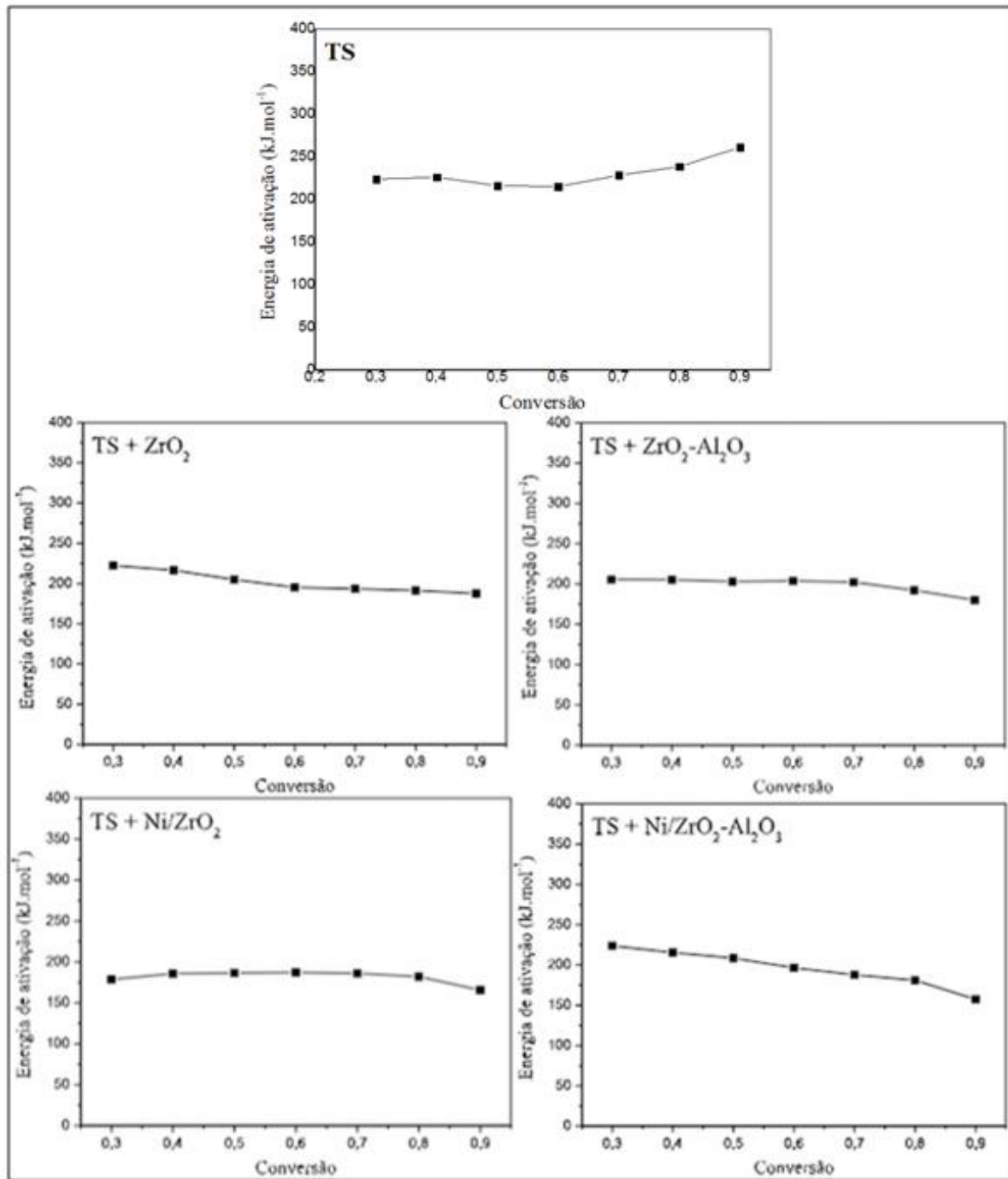


Figura 14 - Energia de ativação em função da conversão das degradações térmica e catalíticas da biomassa TS.



A partir do comportamento das curvas obtidas para a energia de ativação em função da conversão, observa-se para a casca da vagem uma menor energia de ativação para as menores conversões. Para as converões intermediárias a energia de ativação permanece praticamente constante, voltado a cair para as conversões mais elevadas, ou seja, de 80 e 90%, sugerindo uma conversão mais rápida no início e final da degradação. As maiores energias estão associadas à decomposição da celulose, hemicelulose e lignina. Nas curvas dessa biomassa

com os catalisadores ZrO_2 e $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ observa-se o mesmo comportamento com redução nas energias de ativação, principalmente nas maiores conversões. Para os catalisadores contendo níquel ocorre uma elevação da energia de ativação para todas as conversões quando comparado com a degradação térmica.

Para a biomassa TS a energia de ativação aumenta a partir da conversão de 60%. No estudo cinético para a biomassa com catalisadores é observado uma diminuição da energia de ativação para todas as conversões estudadas, principalmente para as maiores conversões.

4.4 PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DAS BIOMASSAS

Os processos de pirólise térmica e catalítica das biomassas casca da vagem e torta da semente foram estudados. Na pirólise térmica foi avaliado a influência da temperatura e na catalítica o efeito dos catalisadores na distribuição de produtos. A seguir é apresentado os resultados de ambos processos de pirólise.

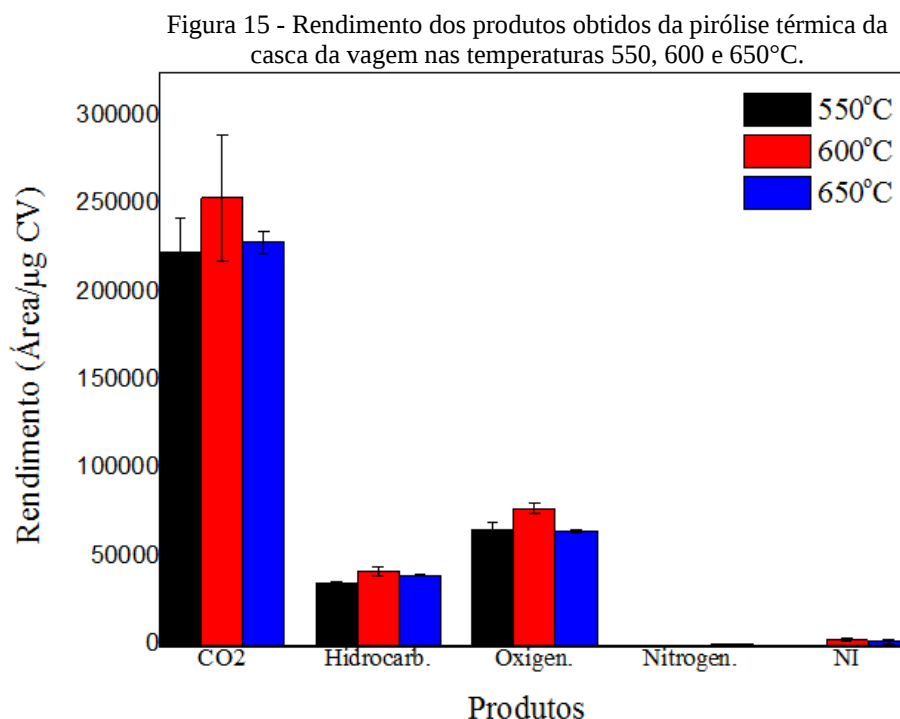
4.4.1 Pirólise térmica das biomassas

As tabelas com a identificação e os cromatogramas de íons totais da distribuição dos produtos principais obtidos durante a pirólise térmica nas temperaturas 550°C, 600°C e 650°C das biomassas CV e TS constam nos apêndices G a R deste trabalho. É possível claramente observar uma maior presença de picos nos cromatogramas da biomassa TS para todas as temperaturas estudadas, é mostrado que quanto maior a temperatura, mais evidente fica os picos com maiores tempos de retenção, relacionados a compostos com maior peso molecular, sugerindo que a pirólise da biomassa TS apresente um mecanismo de craqueamento mais complexo do que o da CV.

Os produtos obtidos a partir da pirólise térmica das biomassas em estudo foram organizados em grupos e classificados em seis categorias: CO_2 , hidrocarbonetos, oxigenados, nitrogenados, sulfurados e produtos não identificados. Todos os resultados são apresentados através dos rendimentos, calculados a partir da área por micrograma de biomassa utilizada como forma de normalizar os resultados para poder comparar entre cada categoria estudada.

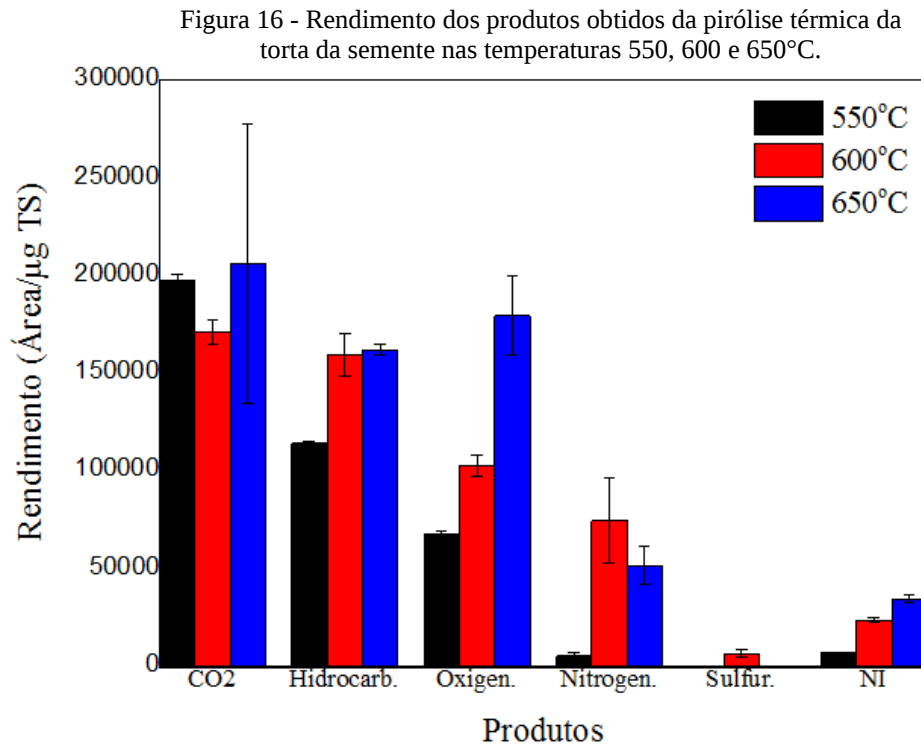
Os resultados mostram que a temperatura não afeta a distribuição dos produtos obtidos na pirólise da biomassa CV de forma significativa. O rendimento destes principais produtos obtidos nas temperaturas de pirólise 550°C, 600°C e 650°C para a biomassa CV está apresentado na Figura 15.

Na temperatura de 600°C se obtém os maiores rendimentos a CO₂, hidrocarbonetos e oxigenados. Na pirólise térmica desta biomassa, não há formação expressiva de compostos nitrogenados e sulfurados.



A Figura 15 apresenta o rendimento dos principais produtos obtidos nas temperaturas de pirólise 550°C, 600°C e 650°C para a biomassa TS.

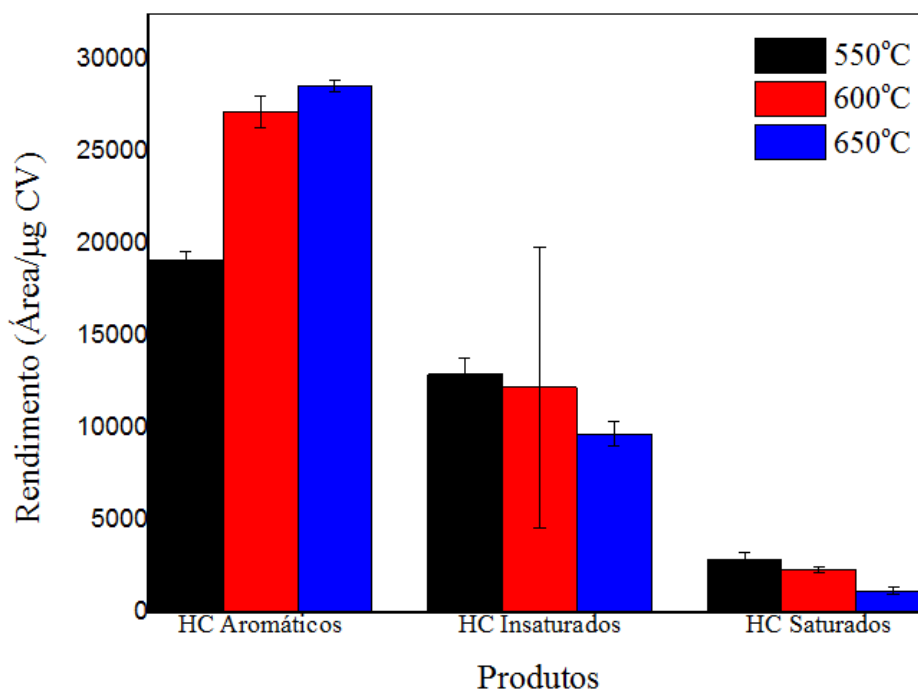
Para a biomassa TS o aumento da temperatura favorece a formação de hidrocarbonetos e compostos oxigenados e de forma mais significativa o aumento da formação de compostos nitrogenados. Compostos sulfurados são formados na pirólise a 600°C devido ao alto teor de enxofre observado via EDX. O rendimento a hidrocarbonetos obtidos na pirólise da torta da semente é maior que o apresentado pela casca da vagem em todas as temperaturas, sendo a 600 e 650°C aproximadamente 3 vezes maior. Pode-se atribuir este resultado ao fato da TS apresentar uma maior quantidade de extrativos, de acordo com os resultados da sua análise imediata apresentada na Tabela 4, a relação entre quantidade de hidrocarbonetos e extrativos também é confirmada com o estudo de Wan et al. (2019). Maiores rendimentos a produtos não identificados também são observados na pirólise térmica da TS refletindo a complexidade do craqueamento desta biomassa.



A Figura 16 apresenta o rendimento às classes de hidrocarbonetos (aromáticos, insaturados e saturados) formados na pirólise da biomassa CV.

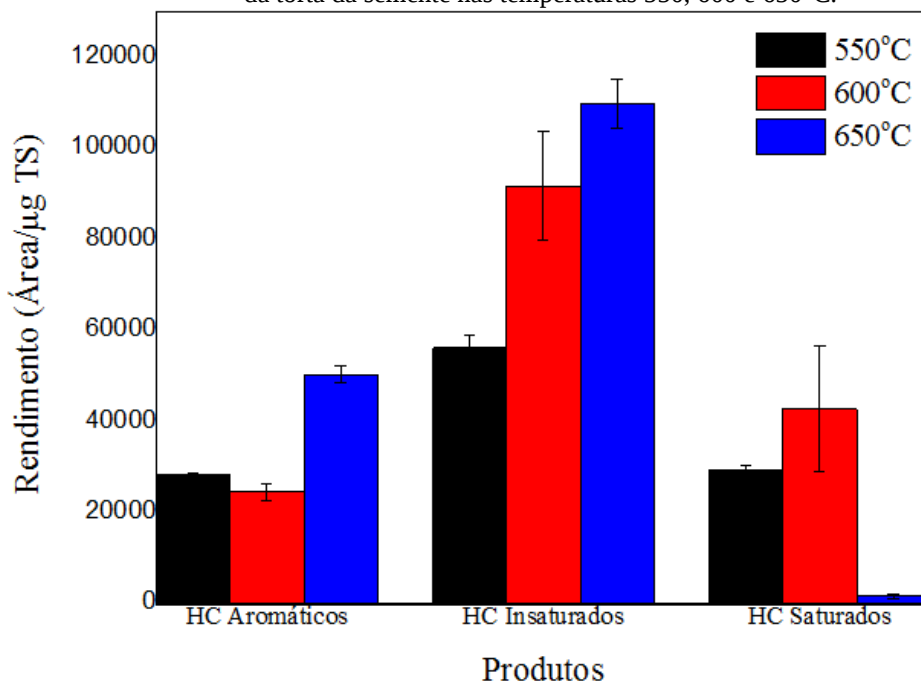
A biomassa CV exibe um rendimento maior a hidrocarbonetos aromáticos, principalmente benzeno e tolueno, para todas as temperaturas estudadas, seguido de hidrocarbonetos insaturados, em que destacando-se o 1,3-butadieno e apresentando um menor rendimento a saturados. Para essa biomassa, o aumento da temperatura de 550°C para 650°C favorece a formação de aromáticos e diminui a produção de insaturados e saturados.

Figura 17 - Rendimento dos hidrocarbonetos obtidos da pirólise térmica da casca da vagem nas temperaturas 550, 600 e 650°C.



Para a biomassa TS ocorreu maior produção de hidrocarbonetos insaturados nas temperaturas estudadas, destacando-se 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno e 1-deceno. Para essa biomassa, o aumento da temperatura favorece a formação de insaturados e aromáticos, principalmente benzeno e tolueno e a formação de saturados diminui consideravelmente na temperatura mais elevada. Esse evento pode ser observado nas tabelas do apêndice para a pirólise térmica da biomassa TS, em que é possível observar a diminuição do percentual de isobutano de 6,66%, à temperatura de 550°C, para a não produção deste composto à temperatura de 650°C, simultaneamente percebe-se o aumento do percentual de 1-buteno produzido de 1,11% para 5,35% nas mesmas temperaturas. A Figura 17 apresenta o rendimento às classes de hidrocarbonetos (aromáticos, insaturados e saturados) formados na pirólise da biomassa TS.

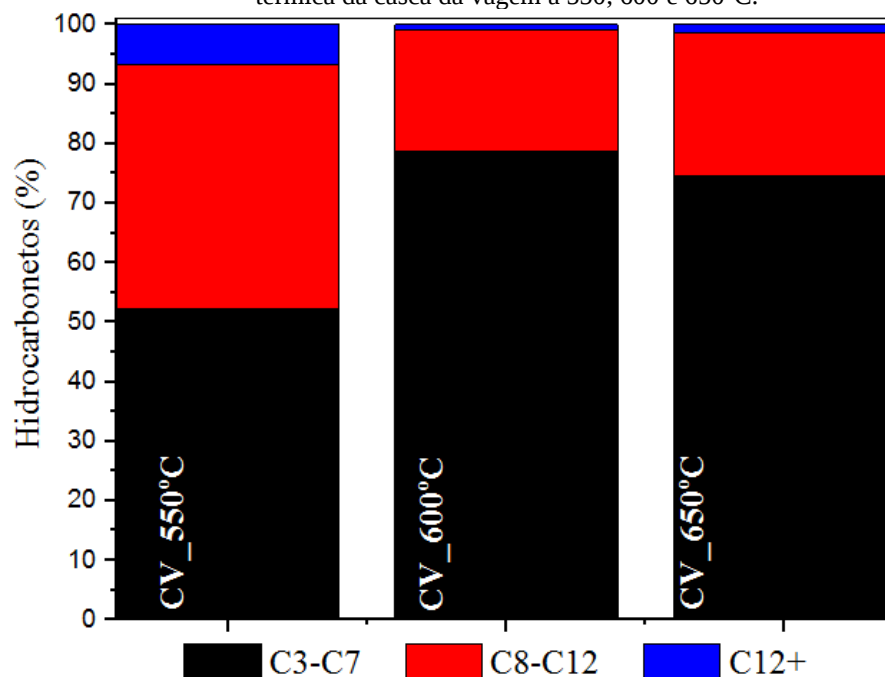
Figura 18 - Rendimento dos hidrocarbonetos obtidos da pirólise térmica da torta da semente nas temperaturas 550, 600 e 650°C.



Os hidrocarbonetos também foram agrupados em função do número de carbonos sendo: hidrocarbonetos na faixa da gasolina (C3-C7), na faixa de querosene (C8-C12-) e hidrocarbonetos mais pesados na faixa do diesel (C12+), objetivando uma identificação do tipo de produto a ser obtido. Na pirólise térmica de ambas as biomassas é observada uma maior produção de hidrocarbonetos com número de carbonos baixo na faixa da gasolina.

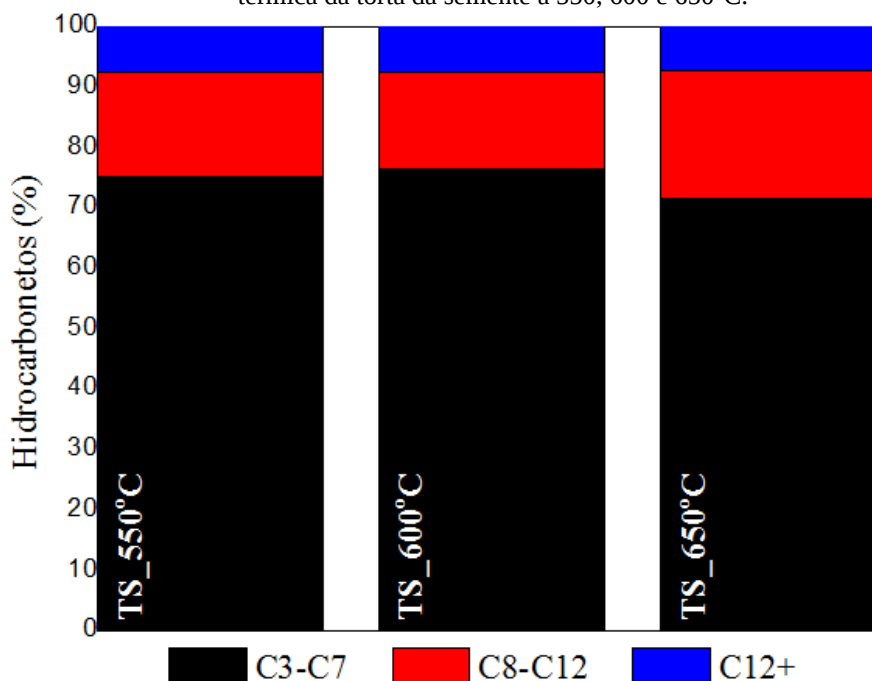
Na pirólise da biomassa CV, o aumento da temperatura favorece a formação de hidrocarbonetos mais leves, destacando-se 1,3-butadieno, benzeno e tolueno, reduzindo o rendimento a hidrocarbonetos com número de carbonos entre C8-C12 (faixa do querosene) e a compostos mais pesados apresentando mais que 12 carbonos (faixa do diesel), mostrando que no processo de pirólise para essa biomassa ocorre o craqueamento térmico das moléculas constituintes favorecido pelo aumento da temperatura de 550 para 650°C. A Figura 18 apresenta a distribuição de hidrocarbonetos em função do número de carbono para a biomassa CV.

Figura 19 - Distribuição de hidrocarbonetos em função do número de carbono na faixa de gasolina, querosene e diesel a partir da pirólise térmica da casca da vagem a 550, 600 e 650°C.



Os resultados para a pirólise da biomassa TS mostram um maior rendimento a hidrocarbonetos na faixa da gasolina (maior que 70%), seguido de hidrocarbonetos na faixa de querosene e em menor percentual a hidrocarbonetos na faixa do diesel (C12+) para todas as temperaturas estudadas, evidenciado que também ocorre o craqueamento térmico favorecendo a produção de hidrocarbonetos mais leves, principalmente 1-butenos, isobutano, hexeno, hepteno, tolueno e benzeno. É importante ressaltar que para essa biomassa há uma maior presença de hidrocarbonetos com número de carbono na faixa do diesel quando comparado ao percentual obtido na pirólise da casca da vagem, devido à presença de um maior teor de extrativos constituídos por mais ácidos graxos insaturados de cadeias longas, que durante o processo de pirólise produzem mais olefinas com número de carbono acima de 12, tais como 1-trideceno, 1-tetradeceno e 1-pentadeceno. A Figura 19 apresenta a distribuição de hidrocarbonetos em função do número de carbono para a biomassa TS.

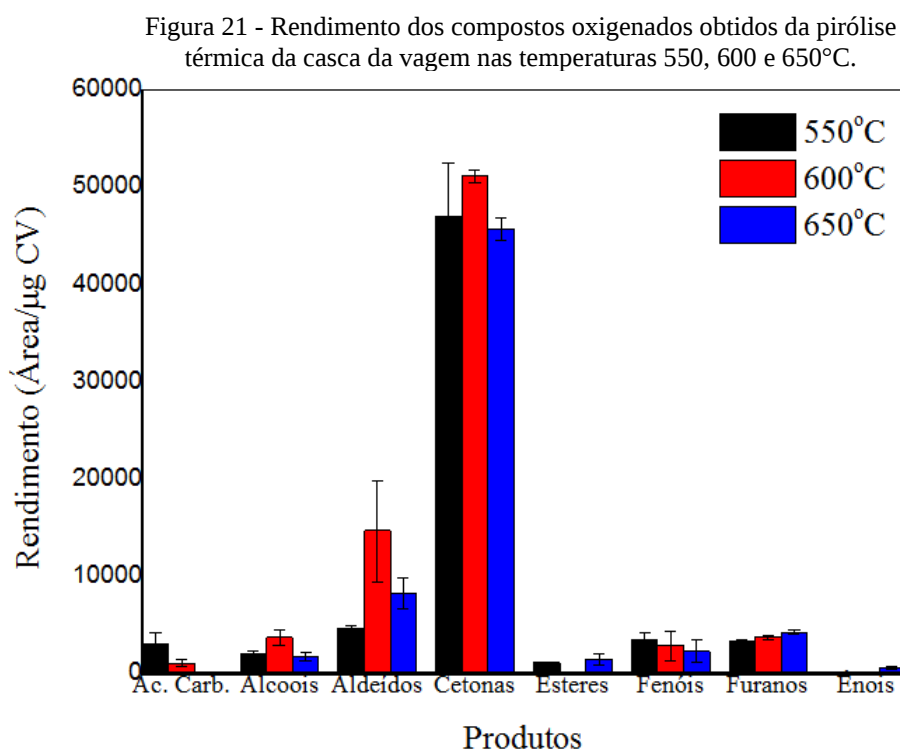
Figura 20 - Distribuição de hidrocarbonetos em função do número de carbono na faixa de gasolina, querosene e diesel a partir da pirólise térmica da torta da semente a 550, 600 e 650°C.



De acordo com Osmont et al. (2007) a pirólise de ácidos graxos acontece através da quebra das ligações C-C e das ligações C-O. A quebra dessas ligações podem ser postuladas para seguir duas rotas concorrentes: a desoxigenação seguida pelo craqueamento ou primeiro a quebra da ligação C-C da cadeia seguida pela desoxigenação das molécula de cadeia mais curta (OSMONT et al. 2007). A presença de ligações duplas (insaturação) determina qual das duas rotas é favorecida. Enquanto nos ácidos graxos saturados a desoxigenação precede a quebra da ligação C-C, para os ácidos graxos insaturados, a quebra da ligação C-C é favorecida devido à menor energia de dissociação da ligação C-C alílica, produzindo neste caso, hidrocarbonetos com cadeias compostas por menores números de carbonos (MELERO et al. 2010). Diante do exposto, podemos atribuir a presença predominante de hidrocarbonetos com número de carbono menor que dez, à presença predominante de ácidos graxos insaturados nas mesmas.

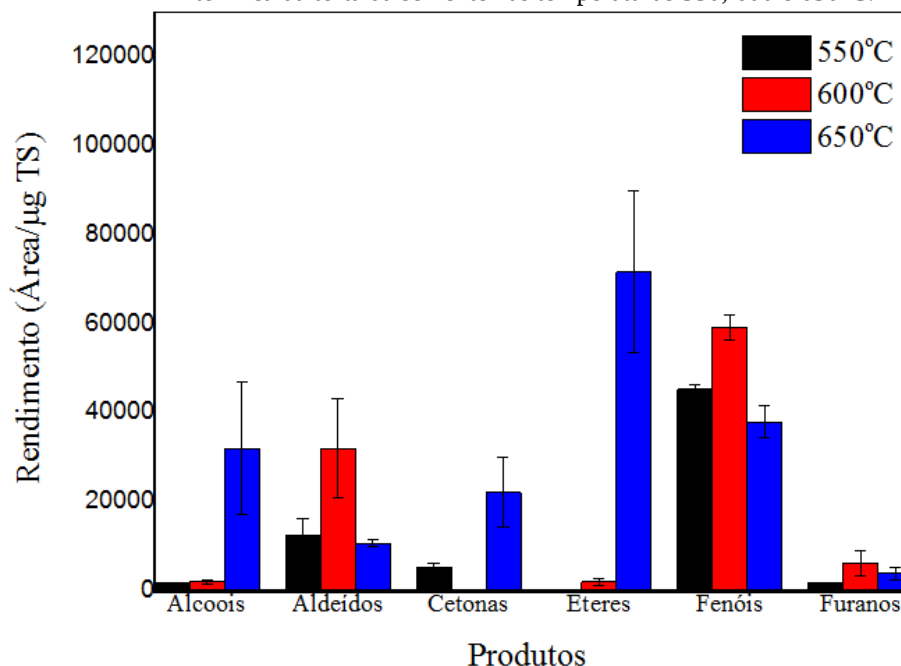
A composição lignocelulósica de cada biomassa em estudo é um fator determinante nas diferenças na distribuição de produtos através da pirólise. A celulose quando passa pelo processo de pirólise se decompõe em levoglucosano e em seguida em compostos como furfural, alcoóis e cetonas. A hemicelulose, quando pirolisada, nos fornece produtos como metanol, ácido acético, acetona, furfural e alguns vestígios de fenol. A lignina decompõe-se principalmente a compostos fenólicos (WANG et al. 2017).

Dentre os oxigenados produzidos, destaca-se o rendimento a cetonas para a biomassa CV em todas as temperaturas. Aldeídos e Álcoois são produzidos em maior quantidade a temperatura de 600°C. Ácidos carboxílicos são produzidos a 550 e 600°C e ésteres a 550 e 650°C. Fenóis e furanos também são produzidos, sendo o rendimento destes não influenciado de forma considerável pela temperatura. A distribuição dos oxigenados obtidos na pirólise térmica da biomassa CV está apresentada na Figura 20.



A biomassa TS apresenta maior rendimento a álcoois, cetonas e éteres na temperatura mais elevada de pirólise. A 600°C obtém-se maior produção de aldeídos, fenóis e furanos. Como exemplos dos principais compostos formados para cada uma dessas classes estão 2-metilpropanol, propanona, furfural, fenol e 2-metilfurano. A distribuição dos oxigenados obtidos na pirólise térmica da biomassa TS está apresentada na Figura 21.

Figura 22 - Rendimento dos compostos oxigenados obtidos da pirólise térmica da torta da semente nas temperaturas 550, 600 e 650°C.



A quebra das moléculas constituintes da casca da vagem produz principalmente dióxido de carbono, hidrocarbonetos insaturados mais leves como 1,3 butadieno e 1-buteno; maior rendimento a aromáticos como benzeno e tolueno e compostos oxigenados tais como aldeídos (acetaldeídos) e em maior quantidade as cetonas (acetona e butanona). A pirólise da biomassa CV nas três temperaturas estudadas promove a degradação principalmente da celulose e lignina explicando o elevado rendimento a cetonas e a aromáticos, esses resultados encontrados também são observados por Guedes et al. (2010). A produção de fenóis encontrada neste trabalho também é atribuída à decomposição da lignina, essa consideração é baseada no estudo feito por Ferreira (2014).

A presença dos hidrocarbonetos em parte pode ser explicada por reações de desoxigenação dos ácidos graxos, que pode ser via descarboxilação (ALMEIDA, 2020) e descarbonilação (ASOMANING, MUSSONE e BRESSLER, 2014). Na biomassa CV provavelmente deve ocorrer ambos processos, sendo a descarbonilação evidenciada pela presença de olefinas e a descarboxilação observada em função da presença de CO₂ e hidrocarbonetos saturados.

Neste trabalho, na pirólise térmica da torta da semente ocorre a degradação da celulose e da lignina na temperatura mais elevada, por apresentar a 650°C um aumento do rendimento a cetonas, alcóois e éteres, resultantes da decomposição do levoglucosano presente na

celulose, esta constatação está de acordo com os resultados apresentados por Wang et al. (2017).

A degradação da celulose em maiores temperaturas na biomassa TS pode ser explicada em função da presença de celulose cristalina na mesma, que em função da sua organização estrutural requer mais energia para se degradar. A TS apresenta um percentual de extrativo bem superior ao da casca da vagem, o que justifica, para essa biomassa um maior rendimento a hidrocarbonetos. Como na casca da vagem, estes são produzidos a partir da desoxigenação dos ácidos graxos. O elevado rendimento a insaturados é observado pela presença de olefinas com número de carbono entre 4 e 9 (1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno e 1-noneno). Esses monoinsaturados são formados a partir da descarbonilação dos ácidos graxos seguida da desidratação favorecida pelo aumento da temperatura, de acordo com as seguintes reações, que são constatados no trabalho de SANTOS, M. et al. (2020): $R-CH_2-CH_2-COOH \rightarrow R-CH_2-CH_2-OH + CO$ (descarbonilação) e $R-CH_2-CH_2-OH \rightarrow R-CH=CH_2 + H_2O$ (desidratação) o que justifica a ausência de ácidos carboxílicos na pirólise dessa biomassa. A descarboxilação também acontece evidenciada pela presença de saturados e pelo elevado rendimento a CO_2 .

4.4.2 Pirólise catalítica das biomassas

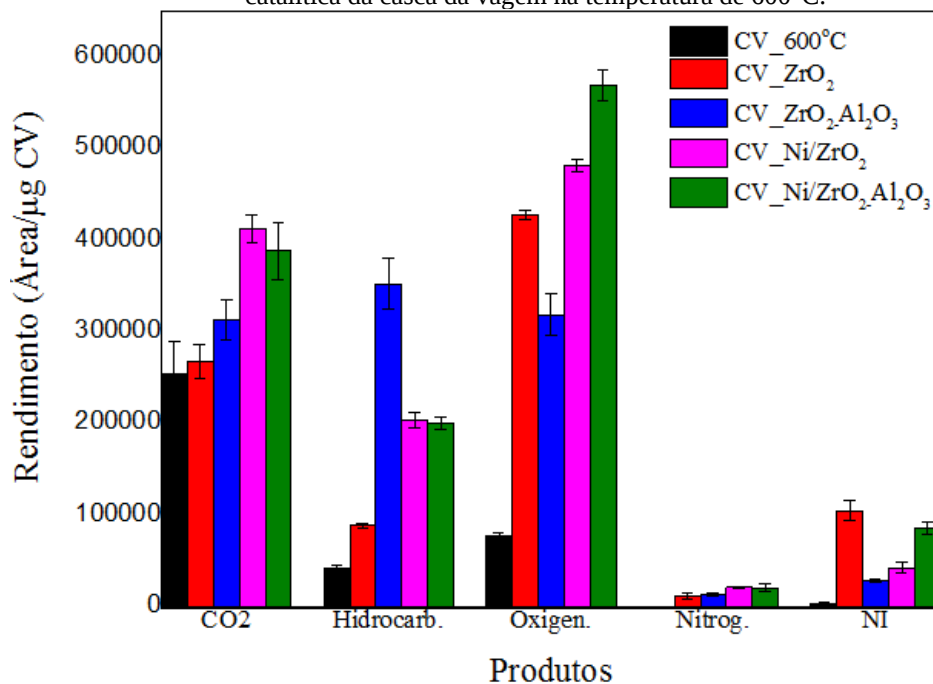
A pirólise catalítica das biomassas em estudo foi realizada com catalisadores à base de óxido de zircônio, onde foram testados o ZrO_2 puro, o óxido misto $ZrO_2-Al_2O_3$ e ambos contendo níquel suportado para avaliar a influência do óxido de alumínio e do níquel na atividade catalítica.

As tabelas com a identificação e os cromatogramas de íons totais da distribuição dos produtos principais obtidos durante pirólise catalítica na temperatura de 600°C das biomassas CV e TS constam nos apêndices S a HH deste trabalho. Os produtos obtidos a partir da pirólise catalítica das biomassas em estudo foram organizados em grupos e classificados em seis categorias: CO_2 , hidrocarbonetos, oxigenados, nitrogenados, sulfurados e produtos não identificados e comparados aos obtidos a partir da pirólise térmica a 600°C. A Figura 22 apresenta os rendimentos aos principais produtos obtidos a partir das pirólises catalíticas e térmica a 600°C da biomassa casca da vagem

A presença dos catalisadores usados na pirólise da biomassa CV eleva a formação de todos os tipos de compostos quando comparado com a pirólise térmica. O catalisador $Ni/ZrO_2-Al_2O_3$ é o que mais produz oxigenados, destacando-se ácido acético, acetaldeído,

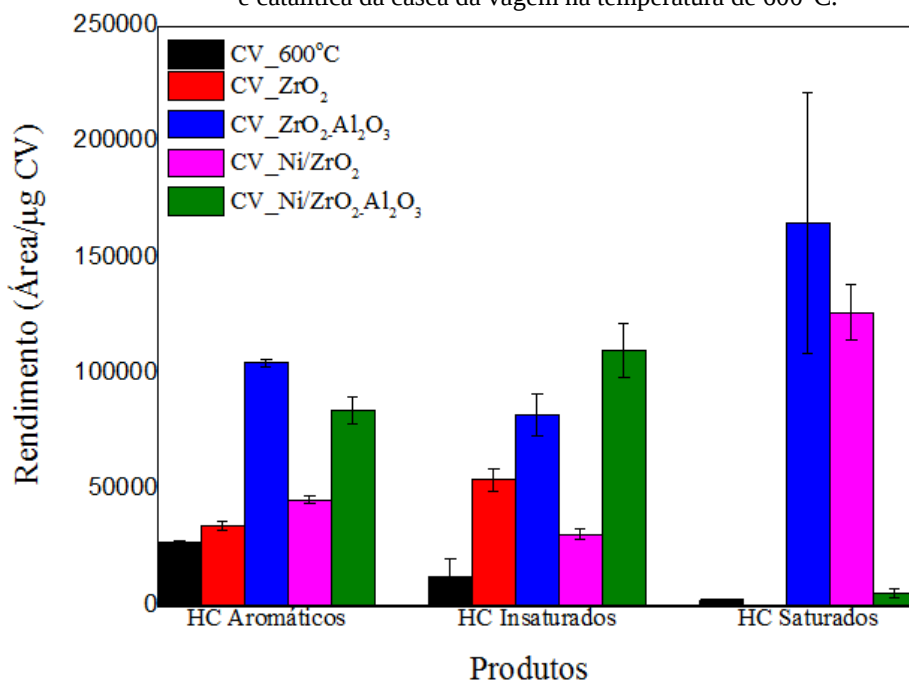
acetona, 2-butanona e fenol e o $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ o que apresenta menor rendimento a esses compostos, produzindo mais hidrocarbonetos, principalmente propano e butano.

Figura 23 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise térmica e catalítica da casca da vagem na temperatura de 600°C.



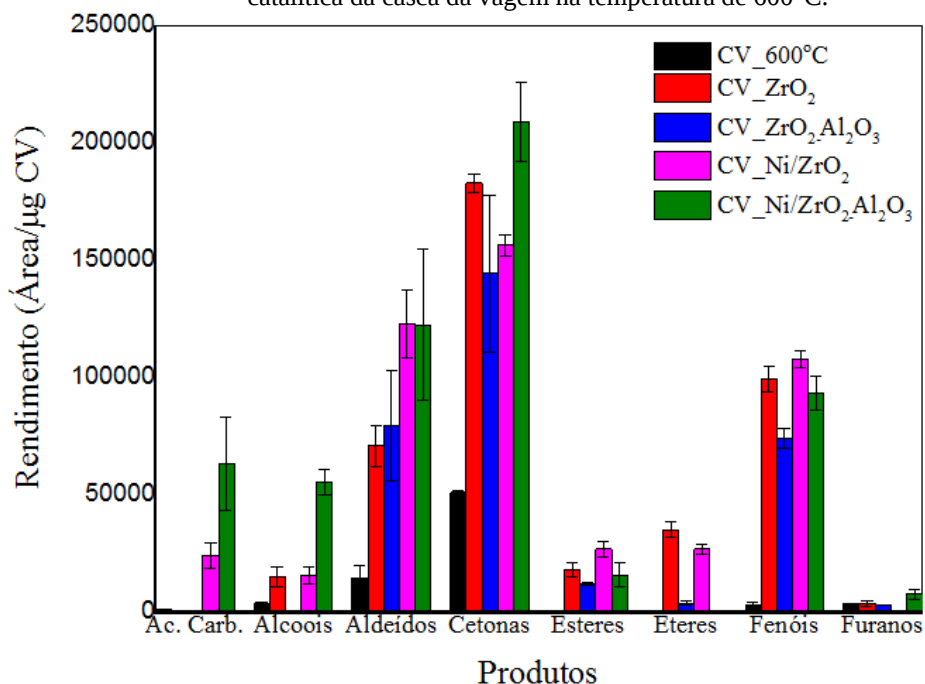
Todos os catalisadores aumentam o rendimento a aromáticos como benzeno e tolueno e insaturados, destacando-se olefinas com número de carbono entre 7 e 11. A produção dos saturados propano e butano é elevada consideravelmente com os catalisadores $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Ni/ZrO_2 e com os demais é praticamente nula. A formação de nitrogenados praticamente não é alterada pelos diferentes catalisadores. A Figura 23 apresenta os rendimentos dos tipos de hidrocarbonetos obtidos a partir das pirólises catalíticas e térmica a 600°C da biomassa casca da vagem.

Figura 24 - Rendimento dos hidrocarbonetos obtidos da pirólise térmica e catalítica da casca da vagem na temperatura de 600°C.



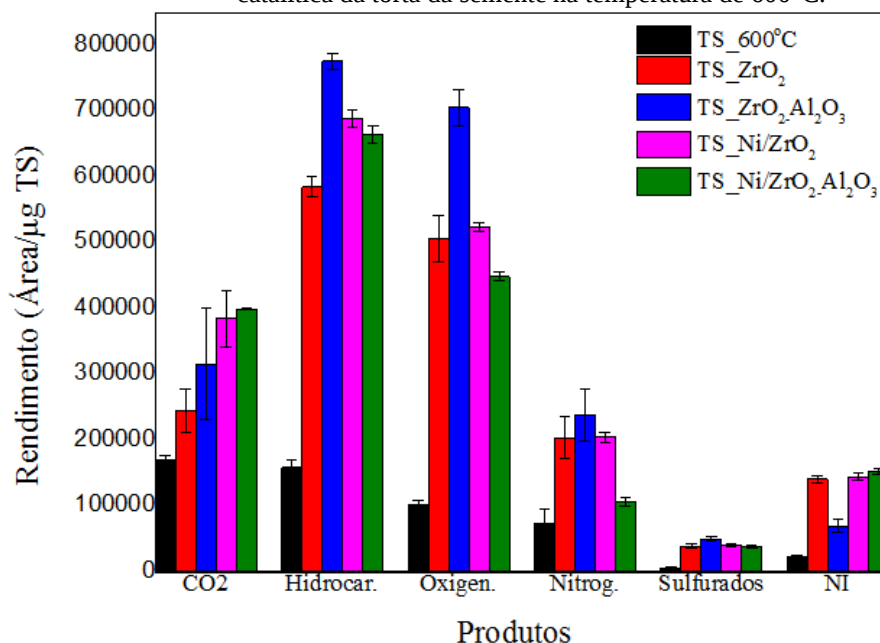
Dentre os oxigenados produzidos na pirólise catalítica, um maior rendimento a ácido carboxílico é observado para os catalisadores contendo níquel. Todos os catalisadores favorecem ao aumento do rendimento a aldeídos, cetonas, ésteres e fenóis. Com exceção do ZrO₂-Al₂O₃, um aumento na produção de álcool é observado na pirólise catalítica da CV, destacando os compostos etanol e 1-hexanol para o catalisador Ni/ZrO₂-Al₂O₃. O óxido de zircônio puro e contendo níquel produzem mais éteres, tais como etoxibenzeno e 1,2,3-trimetoxibenzeno. A Figura 24 apresenta os rendimentos aos compostos oxigenados obtidos a partir das pirólises catalíticas e térmica a 600°C da biomassa casca da vagem.

Figura 25 - Rendimento dos compostos oxigenados obtidos da pirólise catalítica da casca da vagem na temperatura de 600°C.



Para as pirólises catalíticas da biomassa torta da semente quando comparados aos resultados com a pirólise térmica a 600°C, foi observado que todos os catalisadores contribuíram para o aumento do rendimento todos os grupos de compostos. Destacando que para a biomassa TS a produção de hidrocarbonetos é superior a produção de oxigenados, ou seja, para todos os catalisadores a razão entre hidrocarbonetos e oxigenados é maior do que 1. A Figura 25 apresenta os rendimentos aos principais produtos obtidos a partir das pirólises catalíticas e térmica a 600°C da biomassa torta da semente.

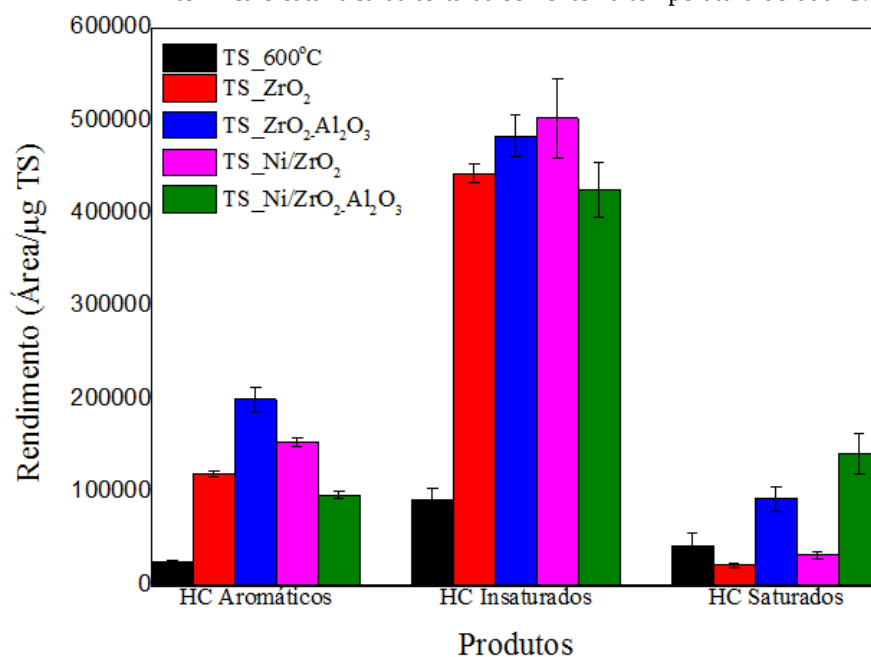
Figura 26 - Rendimentos dos compostos obtidos da pirólise térmica e catalítica da torta da semente na temperatura de 600°C.



A Figura 26 apresenta os rendimentos aos tipos de hidrocarbonetos obtidos a partir das pirólises catalíticas e térmica a 600°C da biomassa torta da semente.

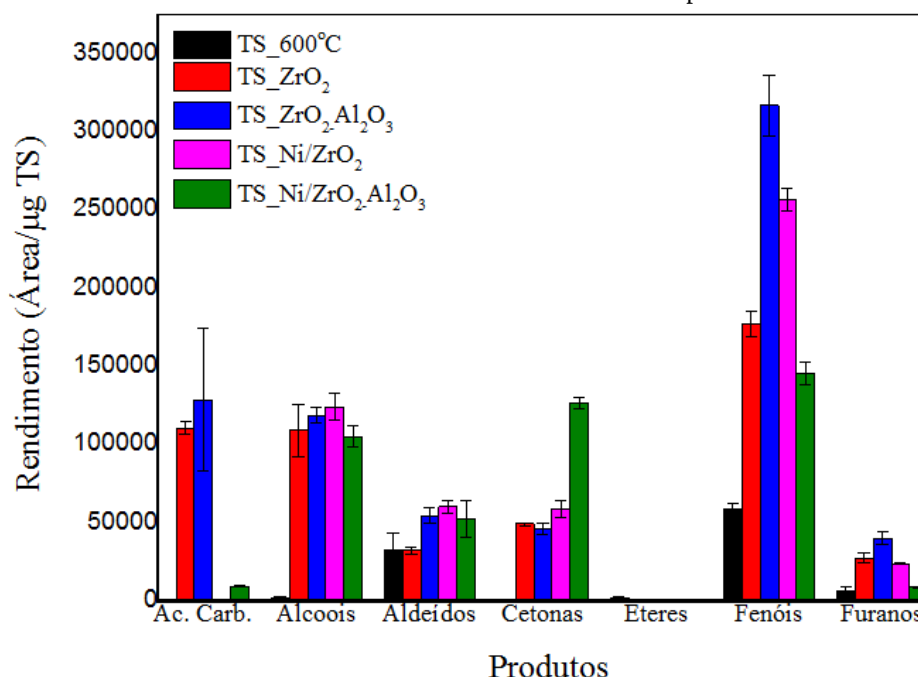
Todos os catalisadores favorecem a formação de hidrocarbonetos aromáticos, principalmente benzeno e tolueno e de forma bem mais significativa elevam o rendimento a insaturados destacando olefinas com número de carbono entre 4 e 19. Já um maior rendimento a saturados, como propano é observado para os catalisadores ZrO₂-Al₂O₃ e Ni/ZrO₂-Al₂O₃. O óxido misto sem o níquel foi o que apresentou maior rendimento a aromáticos, o que contém a incorporação do níquel aumentou o rendimento a saturados e o Ni/ZrO₂ destacou-se na produção de insaturados.

Figura 27 - Rendimento dos hidrocarbonetos obtidos da pirólise térmica e catalítica da torta da semente na temperatura de 600°C.



Todos os catalisadores promovem o aumento do rendimento a álcoois, cetonas, fenóis e furanos, destacando o Ni/ZrO₂-Al₂O₃ na produção de cetonas como 3-metil-2-pentanona e o ZrO₂-Al₂O₃ na formação de fenóis, como fenol e p-cresol. Com exceção do ZrO₂, os demais catalisadores produzem mais aldeídos. A produção de ácido butanóico é bastante elevada pelo uso dos catalisadores ZrO₂ e ZrO₂-Al₂O₃. A Figura 27 apresenta os rendimentos aos compostos oxigenados obtidos a partir das pirólises catalíticas e térmica a 600°C da biomassa torta da semente.

Figura 28 - Rendimento dos compostos oxigenados obtidos da pirólise térmica e catalítica da torta da semente na temperatura de 600°C.



Todos os catalisadores sintetizados interferem no rendimento a produtos, organizados em função do número de carbonos na cadeia, obtidos pelas pirólises térmicas das biomassas CV e TS como mostram as Figuras 28 e 29.

Na biomassa CV, a presença do catalisador ZrO₂ diminui a formação de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e aumenta os da faixa do querosene e diesel, já para os catalisadores ZrO₂-Al₂O₃ e Ni/ZrO₂ podemos considerar que estes favorecem as reações de craqueamento pois aumentam o rendimento a compostos na faixa da gasolina e diminuem na faixa do querosene sendo o Ni/ZrO₂ o mais efetivo para essas reações já que converte todos os hidrocarbonetos na faixa dos C₁₂+ (faixa do diesel) para cadeias menores. Isso deve-se provavelmente ao efeito do aumento de acidez provocado pela alumina no catalisador ZrO₂-Al₂O₃ e pela fase metálica para o Ni/ZrO₂. O catalisador Ni/ZrO₂-Al₂O₃ mostrou-se menos efetivo para o craqueamento já que a pirólise com esse catalisador apresenta um menor percentual de hidrocarbonetos menores e uma maior produção de C₁₂+ (faixa do diesel), evidenciando que o efeito da alumina com a fase metálica não é benéfico para obtenção de hidrocarbonetos mais leves. O aumento da energia de ativação para esses catalisadores na pirólise da biomassa CV pode ser atribuído a esses fatores: quebra de mais ligações para o caso do Ni/ZrO₂ e interações não satisfatórias entre o catalisador e a biomassa em função dos efeitos não sinérgicos da acidez promovida pela alumina e fase metálica para o Ni/ZrO₂-Al₂O₃, como também pode ser observado no trabalho de Penkova et al. (2011).

Na pirólise catalítica da biomassa TS todos os catalisadores apresentam comportamento semelhante, diminuindo a produção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e aumentando o rendimento na faixa do querosene e diesel quando comparado com a pirólise térmica. A presença da alumina promove uma acidez moderada nos catalisadores favorecendo a seletividade para destilados médios quando comparado, por exemplo, com as zeólitas em reações de craqueamento, como pode ser visto no estudo de Leydier et al. (2011). A presença do níquel como fase ativa suportado em óxidos metálicos também gera sítios ácidos com força mais fraca quando comparada a acidez das zeólitas, também observado no trabalho de Wong et al. (2016). É atribuído a força ácida moderada dos sítios ativos presentes nos catalisadores $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Ni/ZrO_2 testados na pirólise da biomassa TS uma melhor distribuição de hidrocarbonetos nas três faixas de interesse, ou seja gasolina, querosene e diesel. Para o catalisador $\text{Ni/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, como já explicado anteriormente, a presença da alumina e níquel diminuem a capacidade de craqueamento, aumentando, nesse caso a seletividade a hidrocarbonetos com números de carbonos na faixa do querosene e diesel, para essa biomassa os percentuais foram semelhantes nas três faixas analisadas. A presença maior de ácidos graxos insaturados de cadeias longas na biomassa TS, explica a produção dos seguintes principais compostos, dentro da faixa de gasolina e querosene: 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno e 1-deceno. Para os hidrocarbonetos mais pesados, além dos mencionados na pirólise térmica há a formação do 1-nonadeceno.

Figura 29 - Distribuição de hidrocarbonetos em função do número de carbono na faixa de gasolina, querosene e diesel a partir da pirólise catalítica da casca da vagem a 600°C.

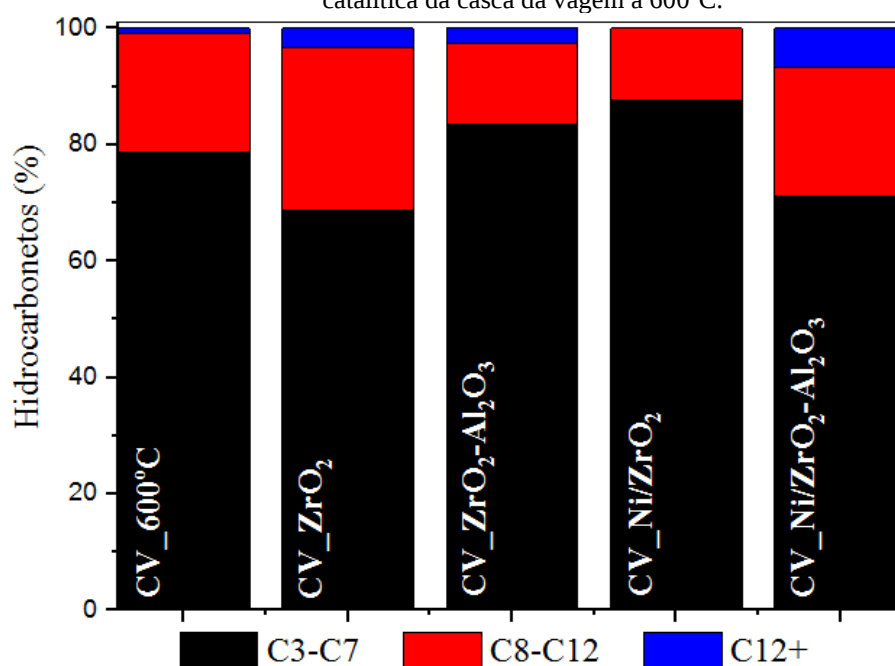
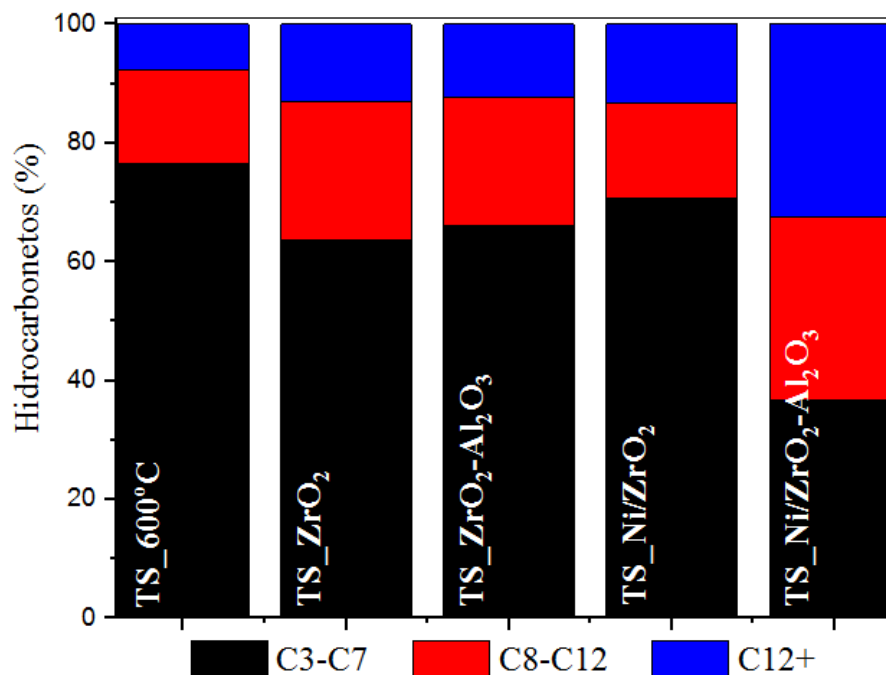


Figura 30 - Distribuição de hidrocarbonetos em função do número de carbono na faixa de gasolina, querosene e diesel a partir da pirólise catalítica da torta da semente a 600°C.



De forma geral a presença dos catalisadores sintetizados altera a distribuição dos produtos obtidos a partir do processo de pirólise das biomassas casca da vagem e torta da semente. Estes promovem uma degradação mais eficiente dos componentes lignocelulósicos como pode ser observado no aumento da produção de ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas e fenóis, além de compostos não identificados sendo um forte indicativo de reações de craqueamento mais eficientes, promovidas por catalisadores ácidos que facilitam a quebra das ligações C-C, esses resultados estão de acordo com os obtidos por Wang et al. (2021), o que explica o aumento expressivo de compostos oxigenados pela pirólise catalítica.

A diminuição das energias de ativação envolvidas nas pirólises catalíticas das biomassas comprovam a ação dos catalisadores nessas degradações. O aumento do rendimento a CO₂, observado na pirólise catalítica da biomassa CV e TS é atribuído a uma degradação mais efetiva da hemicelulose, já que esse componente lignocelulósico presente nas biomassas favorece a formação de gases como H₂, CO e CO₂ através do processo de pirólise, esse resultado corrobora com o trabalho realizado por Huang, Yu-Fong et al. (2015), além de comprovar o favorecimento às reações de descarboxilação que acompanham ao aumento da produção de hidrocarbonetos saturados, observado de forma bem evidenciada na pirólise catalítica da biomassa CV com os catalisadores ZrO₂-Al₂O₃ e Ni/ZrO₂ que apresentam maior rendimentos a CO₂ e saturados como propano e butano, este resultado está de acordo com outros estudos que apresentam a indicação de que ácidos carboxílicos saturados

favorecem a dessorção de CO₂ por descarboxilação produzindo hidrocarbonetos saturados (PRIECEL et al. 2011) como também com a informação de que hidrocarbonetos gerados a partir da descarboxilação de ácidos graxos geram compostos com números de carbono menor que a molécula original mais CO, CO₂, propano e butano (SMEJKAL, SMEJKALOVÁ e KUBICKA, 2009), além de ter sido publicado por Yakovlev et al. (2009) que catalisadores de níquel suportado em óxido de zircônio levam a desoxigenação de ácidos graxos por descarboxilação para produção de hidrocarbonetos mais leves.

Os catalisadores também facilitam o processo de descarbonilação, evidenciado pelo aumento da produção de insaturados tanto para a CV quanto para a TS, devendo-se à presença das olefinas com número de carbono variando entre 5 e 12. Este comportamento também é atribuído a acidez dos catalisadores, este resultado foi observado no estudo de Gong et al. (2011) que afirma que sítios ácidos moderados são muito eficientes para a produção de olefinas via craqueamento catalítico de biomassas. O rendimento a estes compostos é mais pronunciado na biomassa TS por esta apresentar muito mais ácidos graxos na sua composição. Os resultados obtidos mostram que os catalisadores são efetivos na desoxigenação dos ácidos graxos via descarboxilação e descarbonilação produzindo parafinas e olefinas como propano, butano, pentano, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno e deceno, como vistos nas tabelas de identificação de produtos e cromatogramas que estão dispostos nos anexos deste trabalho.

A inserção de átomos de metal estranho na rede inorgânica de óxidos metálicos é geralmente usada na prática para criar sítios ativos com diferentes funcionalidades. A adição da alumina no óxido de zircônio promove um aumento da acidez e área superficial, além de estabilizar a zircônia na fase tetragonal mais ativa cataliticamente (LI e CHEN, 2019). Para ambas as biomassas o catalisador ZrO₂-Al₂O₃ é o que apresenta maior atividade no processo de desoxigenação por apresentar um maior rendimento a hidrocarbonetos, o que leva a considerar que além da acidez a área superficial do catalisador favorece a esse processo.

Pelo fato do aumento expressivo ao rendimento a cetonas com poucos carbonos na cadeia, observado nos resultados desta pesquisa, pode-se considerar a possibilidade dos catalisadores promoverem reações de cetonização de acordo com a reação: $2 \text{RCOOH} \rightarrow (\text{R})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, promovendo, neste caso a desoxigenação parcial dos ácidos carboxílicos em cetonas com cadeias curtas, normalmente entre C3 e C9, que podem servir como produtos químicos de acordo com o estudo de Boekaerts e Sels (2021). Essa observação é fundamentada no rendimento a propanona, butanonas e pentanonas apresentado nos resultados das pirólises catalíticas das biomassas CV e TS, destacando, nesse caso, a ação do

catalisador Ni/ZrO₂-Al₂O₃ evidenciando que, para esse processo, além da área superficial existe também a influência do metal suportado. Resultados semelhantes a estes, foram observados por Pulido et al. (2013) em que foi apresentado que o óxido de zircônio foi testado no processo de descarboxilação cetônica com elevado rendimento a cetonas.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho apresentou a síntese, a caracterização e a avaliação de catalisadores de zircônio contendo alumínio e/ou níquel na pirólise térmica e catalítica da casca da vagem e torta da semente da biomassa lignocelulósica *Moringa Oleífera Lam.*

5.1 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados alcançados, foi possível apresentar as seguintes conclusões:

A caracterização das biomassas casca da vagem e torta da semente da *Moringa oleífera Lam* quanto à análise imediata revela que as mesmas apresentam potencial para a produção de bio-óleo por apresentarem elevados teores de voláteis. Os baixos valores encontrados, para ambas biomassas, quanto ao teor de cinzas, umidade e carbono fixo confirmam a compatibilidade com os valores obtidos para outras biomassas estudadas utilizadas como matérias-primas para produção de bio-óleo.

O óxido de zircônio sintetizado apresentou estrutura cristalina monoclinica. Não houve a cristalização do óxido de alumínio, a presença de alumínio levou à cristalização da zircônia na fase tetragonal. A incorporação do níquel não modificou as estruturas do óxido de zircônio como também do óxido misto zircônio-alumínio. Todos os materiais podem ser considerados como mesoporosos, tendo maior área aqueles que contêm alumínio.

Valores diferentes de energias de ativação envolvidas na degradação térmica das biomassas casca da vagem e torta da semente são devido às diferentes composições relacionadas aos teores de extrativos, celulose, hemicelulose e lignina das biomassas. Os catalisadores favorecem a degradação da matriz lignocelulósica pois diminuem os valores da energia de ativação para tal processo, com exceção dos catalisadores contendo níquel suportado na degradação catalítica da biomassa casca da vagem da *Moringa*.

A temperatura não afeta a distribuição dos produtos obtidos na pirólise da casca da vagem da *moringa* de forma muito significativa. O aumento da temperatura favorece a formação de hidrocarbonetos e oxigenados e de forma mais significativa o aumento da formação de compostos nitrogenados na pirólise térmica da biomassa torta da semente da *moringa*. A presença dos catalisadores sintetizados altera a distribuição dos produtos obtidos a partir do processo de pirólise das biomassas. Os catalisadores degradam de forma mais eficiente os componentes lignocelulósicos contribuindo para o aumento do rendimento a

diferentes classes de oxigenados, tais como: ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois e fenóis.

A produção de hidrocarbonetos é mais evidenciada na biomassa torta da semente por essa apresentar mais ácidos graxos, conforme observado pelo alto teor de extativos. A utilização de todos os catalisadores sintetizados favorece aos processos de desoxigenação, evidenciado pelo aumento significativo na produção de hidrocarbonetos durante a pirólise catalítica para as duas biomassas. Sendo o $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ o mais seletivo a estes compostos, comportamento esse atribuído a sua maior acidez e área superficial. São produzidos predominante hidrocarbonetos com número de carbono na faixa da gasolina e querosene.

5.2 SUGESTÕES

Na sucessão do presente trabalho surgiram alguns questionamentos que se mostraram interessantes para uma abordagem mais detalhada. Em seguida, são referidos aqueles que poderão vir a ser objeto de estudo futuramente:

- Realizar a caracterização elementar das biomassas em estudo;
- Determinar a acidez dos catalisadores;
- Variar a razão molar zircônio/alumínio nos catalisadores;
- Variar a razão biomassa/catalisador;
- Realizar estudos cinéticos para a análise de energia de ativação utilizando diferentes modelos;

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, B.; SYED MUHAMMAD, S. A. F. AD; SHOKRAVI, Z.; ISMAIL, S.; KASSIM, K. A.; MAHMOOD, A. N.; AZIZ, M. M. A. Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, n. February, p. 37–50, 2019.
- ALALWAN, H. A.; ALMINSHID, A. H.; ALJAAFARI, H. A. S. Promising evolution of biofuel generations. Subject review. **Renewable Energy Focus**, v. 28, n. March 2019, p. 127–139, 2019.
- ALMEIDA, C. M. T. Conversão de ácidos graxos modelos de óleos vegetais para produção de biocombustíveis sobre catalisadores MoO₃/HZSM-5 micro-mesoporosos. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2020.
- ALVAREZ, J.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; SANTAMARIA, L.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Improving bio-oil properties through the fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and waste tyres. **Waste Management**, v. 85, p. 385–395, 2019.
- ALVES, J. L. F.; SILVA, J. C. G. DA; MUMBACH, G. D.; DOMENICO, M. DI; SILVA FILHO, V. F. DA; SENA, R. F. DE; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Insights into the bioenergy potential of jackfruit wastes considering their physicochemical properties, bioenergy indicators, combustion behaviors, and emission characteristics. **Renewable Energy**, v. 155, p. 1328–1338, 2020.
- ALVES, J. L. F.; SILVA, J. C. G. DA; SILVA FILHO, V. F. DA; ALVES, R. F.; AHMAD, MUHAMMAD SAJJAD; AHMAD, MUHAMMAD SARFRAZ; GALDINO, W. V. DE A.; SENA, R. F. DE. Bioenergy potential of red macroalgae *Gelidium floridanum* by pyrolysis: Evaluation of kinetic triplet and thermodynamics parameters. **Bioresource Technology**, v. 291, n. June, p. 121892, 2019.
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; AGUADO, R.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Biomass oxidative flash pyrolysis: Autothermal operation, yields and product properties. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 2, p. 1353–1362, 2012.
- ANDRADE, J.; IHA, K.; ROCCO, J. A. F. F.; FRANCO, G. P.; SUZUKI, N.; SUÁREZ-IHA, M. E. V. Determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica para propelentes BS e BD. **Eclética Química**, v. 32, n. 3, p. 45–50, 2007.
- ARDIYANTI, A. R.; BYKOVA, M. V.; KHROMOVA, S. A.; YIN, W.; VENDERBOSCH, R. H.; YAKOVLEV, V. A.; HEERES, H. J. Ni-Based Catalysts for the Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 3, p. 1544–1554, 2016.
- ARON, N. S. M.; KHOO, K. S.; CHEW, K. W.; SHOW, P. L.; CHEN, W. H.; NGUYEN, T. H. P. Sustainability of the four generations of biofuels – A review. **International Journal of Energy Research**, v. 44, n. 12, p. 9266–9282, 2020.
- ARTEAGA-PÉREZ, L. E.; JIMÉNEZ, R.; GROB, N.; GÓMEZ, O.; ROMERO, R.; RONSSE, F. Catalytic upgrading of biomass-derived vapors on carbon aerogel-supported Ni: Effect of temperature, metal cluster size and catalyst-to-biomass ratio. **Fuel Processing**

Technology, v. 178, n. March, p. 251–261, 2018.

ASADIERAGHI, M.; ASHRI WAN DAUD, W. M.; ABBAS, H. F. Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: A review. **RSC Advances**, v. 5, n. 28, p. 22234–22255, 2015.

ASOMANING, J.; MUSSONE, P.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of polyunsaturated fatty acids. **Fuel Processing Technology**, v. 120, p. 89–95, 2014.

BALASUNDRAM, V.; IBRAHIM, N.; KASMANI, R. M.; ISHA, R.; HAMID, M. K. A.; HASBULLAH, H.; ALI, R. R. Catalytic upgrading of sugarcane bagasse pyrolysis vapours over rare earth metal (Ce) loaded HZSM-5: Effect of catalyst to biomass ratio on the organic compounds in pyrolysis oil. **Applied Energy**, v. 220, n. March, p. 787–799, 2018.

BAMDAD, H.; HAWBOLDT, K.; MACQUARRIE, S. A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. October 2016, p. 1705–1720, 2018.

BANG, S.; HONG, E.; BAEK, S. W.; SHIN, C. H. Effect of acidity on Ni catalysts supported on P-modified Al₂O₃ for dry reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 303, p. 100–105, 2018.

BERROCAL, G. P.; SILVA, A. L. M. D.; ASSAF, J. M.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M. DO C. Novel supports for nickel-based catalysts for the partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, v. 149, n. 3–4, p. 240–247, 2010.

BHATTACHARYA, A. Uma revisão das características toquímicas e farmacológicas de Moringa oleifera. **Journal of Pharmacy & BioAllied Sciences**, v. 10, p. 181–191, 2019.

BOEKAERTS, B.; SELS, B. F. Catalytic advancements in carboxylic acid ketonization and its perspectives on biomass valorisation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 283, n. July 2020, p. 119607, 2021.

BORGES, A. C. P.; SILVA, M. S.; ALVES, C. T.; TORRES, E. A. Renewable energy : a contextualization of the biomass as power supply. **REDE - Revista Eletrônica do PRODEMA**, v. 10, n. 2, p. 23–36, 2016.

BRAGA, R. M.; COSTA, T. R.; FREITAS, J. C. O.; BARROS, J. M. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 117, n. 3, p. 1341–1348, 2014.

BRAGA, R. M.; QUEIROGA, T. S.; CALIXTO, G. Q.; ALMEIDA, H. N.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; FREITAS, J. C. O.; CURBELO, F. D. S. The energetic characterization of pineapple crown leaves. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 23, p. 18987–18993, 2015.

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

BU, Q.; LEI, H.; REN, S.; WANG, L.; HOLLADAY, J.; ZHANG, Q.; TANG, J.; RUAN, R. Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 13, p. 7004–7007, 2011.

CAI, J.; XU, D.; DONG, Z.; YU, X.; YANG, Y.; BANKS, S. W.; BRIDGWATER, A. V. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. October 2017, p. 2705–2715, 2018.

CALLÉ, F. R.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. 1. ed., Livro - Editora UNICAMP. Brasil, 2005.

CASH, D. W. Choices on the road to the clean energy future. **Energy Research and Social Science**, v. 35, n. November 2017, p. 224–226, 2018.

CHARISIOU, N. D.; PAPAGERIDIS, K. N.; SIAKAVELAS, G.; TZOUNIS, L.; KOUSI, K.; BAKER, M. A.; HINDER, S. J.; SEBASTIAN, V.; POLYCHRONOPOULOU, K.; GOULA, M. A. Glycerol Steam Reforming for Hydrogen Production over Nickel Supported on Alumina, Zirconia and Silica Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 60, n. 15–16, p. 1226–1250, 2017.

CHEN, J.; TYAGI, R. D.; LI, J.; ZHANG, X.; DROGUI, P.; SUN, F. Economic assessment of biodiesel production from wastewater sludge. **Bioresource Technology**, v. 253, n. November 2017, p. 41–48, 2018.

CHEN, X.; CHE, Q.; LI, S.; LIU, Z.; YANG, H.; CHEN, Y.; WANG, X.; SHAO, J.; CHEN, H. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. **Fuel Processing Technology**, v. 196, n. May, p. 106180, 2019a.

CHEN, X.; CHEN, Y.; YANG, H.; WANG, X.; CHE, Q.; CHEN, W.; CHEN, H. Catalytic fast pyrolysis of biomass: Selective deoxygenation to balance the quality and yield of bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 273, n. November 2018, p. 153–158, 2019b.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.

CIZEIKIENE, D.; JUODEIKIENE, G.; DAMASIUS, J. Use of wheat straw biomass in production of L-lactic acid applying biocatalysis and combined lactic acid bacteria strains belonging to the genus *Lactobacillus*. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 15, n. June, p. 185–191, 2018.

CONTO, D. DE; SILVESTRE, W. P.; BALDASSO, C.; GODINHO, M. Bioresource Technology Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 153–160, 2016.

COOPER, J.; KAVANAGH, J.; RAZMJOU, A.; CHEN, V.; LESLIE, G. Treatment and resource recovery options for first and second generation bioethanol spentwash – A review. **Chemosphere**, v. 241, p. 124975, 2020.

DAHDAH, E.; ESTEPHANE, J.; GENNEQUIN, C.; ABOUKAI, A. ScienceDirect Zirconia supported nickel catalysts for glycerol steam reforming : Effect of zirconia structure on the catalytic performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 5, n. 45, p. 4457–4467, 2019.

DAI, L.; ZHOU, N.; LI, H.; DENG, W.; CHENG, Y.; WANG, Y.; LIU, Y.; COBB, K.; LEI, H.; CHEN, P.; RUAN, R. Recent advances in improving lignocellulosic biomass-based bio-oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 149, n. March, p. 104845, 2020.

DAOUIDIS, P.; MARVIN, W. A.; RANGARAJAN, S.; TORRES, A. I. Engineering Biomass Conversion Processes: A Systems Perspective. **AIChE Journal**, v. 59, n. 1, p. 3–18, 2013.

DAYTON, D. C.; CARPENTER, J. R.; KATARIA, A.; PETERS, J. E.; BARBEE, D.; MANTE, O. D.; GUPTA, R. Design and operation of a pilot-scale catalytic biomass pyrolysis unit. **Green Chemistry**, v. 17, n. 9, p. 4680–4689, 2015.

DEELEN, T. W. V.; MEJÍA, C. H.; JONG, K. P. D. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. **Nature Catalysis**, v. 2, p. 955–970, 2019.

DEMICHELIS, F.; LAGHEZZA, M.; CHIAPPERO, M.; FIORE, S. Technical, economic and environmental assesment of bioethanol biorefinery from waste biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 277, p. 124111, 2020.

DEMIRBAS, M. F. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. **Applied Energy**, v. 86, n. SUPPL. 1, p. S151–S161, 2009.

DENARDIN, F. G.; VALENÇA, G. P. Synthesis of diethyl carbonate from ethanol and CO₂ over ZrO₂ catalysts. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, n. 0123456789, 2020.

DHYANI, V.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Bioresource Technology Thermal decomposition kinetics of sorghum straw via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 245, n. July, p. 1122–1129, 2017.

DOYLE, C. D. Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, n. 15, p. 285–292, 1961.

DOYLE, C. D. Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data. **Nature Publishing Group**, v. 207, n. 4994, p. 290–291, 1965.

DRIEMEIER, C.; OLIVEIRA, M. M.; MENDES, F. M.; GÓMEZ, E. O. Characterization of sugarcane bagasse powders. **Powder Technology**, v. 214, n. 1, p. 111–116, 2011.

DUTTA, S. Catalytic materials that improve selectivity of biomass conversions. **The Royal Society of Chemistry**, v. 2, p. 12575–12593, 2012.

EDER, L. V.; FILIMONOVA, I. V.; PROVORNAYA, I. V.; NEMOV, V. Y. The current state of the petroleum industry and the problems of the development of the Russian economy.

IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, v. 84, n. 1, p. 1–6, 2017.

FAHMY, T. A.; FAHMY, Y.; MOBARAK, F.; EL-SAKHAWY, M.; ABOU-ZEID, R. E. Biomass pyrolysis: past, present, and future. **Environment, Development and Sustainability**, n. 22, p. 17–32, 2020.

FERREIRA, N.L. Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2014.

FISHER, H. W. **Moringa oleifera – mágica, mito ou milagre**. 2. ed., Livro – Editora Futurama. SP, Brasil 2018.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 70, n. 6, p. 487–523, 1966.

FONTES, M. DO S. B.; MELO, D. M. A.; FONTES, L. A. O.; BRAGA, R. M.; COSTA, C. C.; MARTINELLI, A. E. Ex situ catalytic biomass pyrolysis using mesoporous Ti-MCM-41. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 6, p. 5983–5989, 2019.

GAUTAM, N.; CHAURASIA, A. Study on kinetics and bio-oil production from rice husk, rice straw, bamboo, sugarcane bagasse and neem bark in a fixed-bed pyrolysis process. **Energy**, v. 190, p. 116434, 2020.

GHORBANNEZHAD, P.; FIROUZABADI, M. D.; GHASEMIAN, A.; DE WILD, P. J.; HEERES, H. J. Sugarcane bagasse ex-situ catalytic fast pyrolysis for the production of Benzene, Toluene and Xylenes (BTX). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 131, n. February, p.1-8, 2018.

GÓMEZ, N.; BANKS, S. W.; NOWAKOWSKI, D. J.; ROSAS, J. G.; CARA, J.; SÁNCHEZ, M. E.; BRIDGWATER, A. V. Effect of temperature on product performance of a high ash biomass during fast pyrolysis and its bio-oil storage evaluation. **Fuel Processing Technology**, v. 172, n. July 2017, p. 97–105, 2018.

GONG, F.; YANG, Z.; HONG, C.; HUANG, W.; NING, S.; ZHANG, Z.; XU, Y.; LI, Q. Selective conversion of bio-oil to light olefins: Controlling catalytic cracking for maximum olefins. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9247–9254, 2011.

GOPALAKRISHNAN, L.; DORIYA, K.; KUMAR, D. S. Moringa oleifera: A review on nutritive importance and its medicinal application. **Food Science and Human Wellness**, v. 5, n. 2, p. 49–56, 2016.

GOUSI, M.; ANDRIOPOULOU, C.; BOURIKAS, K.; LADAS, S. Green diesel production over nickel-alumina co-precipitated catalysts. **Applied Catalysis A, General**, v. 536, p. 45–56, 2017.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MAURO, E. DI; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina.

Quimica Nova, v. 33, n. 4, p. 781–786, 2010.

GUPTA, S.; MONDAL, P.; BORUGADDA, V. B.; DALAI, A. K. Advances in upgradation of pyrolysis bio-oil and biochar towards improvement in bio-refinery economics: A comprehensive review. **Environmental Technology and Innovation**, v. 21, p. 101276, 2021.

HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, n. June, p. 116937, 2020.

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

HERNÁNDEZ, E.; GARCÍA, A.; LÓPEZ, M.; PULS, J.; PARAJÓ, J. C.; MARTÍN, C. Dilute sulphuric acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of Moringa oleifera empty pods. **Industrial Crops & Products**, v. 44, p. 227–231, 2013.

HOANG, A. T.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; CARLUCCI, A. P.; ÖLÇER, A. I.; LE, A. T.; GHASSEMI, A. Rice bran oil-based biodiesel as a promising renewable fuel alternative to petrodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, n. August, 2021.

HU, X.; GHOLIZADEH, M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 39, p. 109–143, 2019.

HUANG, J. B.; LIU, C.; TONG, H.; LI, W. M.; WU, D. Theoretical studies on pyrolysis mechanism of O-acetyl-xylopyranose. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 41, n. 3, p. 285–293, 2013.

HUANG, YU-FONG; CHIUEH, P.; KUAN, W.; LO, S. Effects of lignocellulosic composition and microwave power level on the gaseous product of microwave pyrolysis. **Energy**, v. 89, p. 974–981, 2015.

HUANG, YINBIN; WEI, L.; JULSON, J.; GAO, Y.; ZHAO, X. Converting pine sawdust to advanced biofuel over HZSM-5 using a two-stage catalytic pyrolysis reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 111, p. 148–155, 2015.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006.

IMRAN, A.; BRAMER, E. A.; SESHAN, K.; BREM, G. An overview of catalysts in biomass pyrolysis for production of biofuels. **Biofuel Research Journal**, v. 20, p. 872–885, 2018.

JAFARINEJAD, S. Control and treatment of sulfur compounds specially sulfur oxides (SO_x) emissions from the petroleum industry: A review. **Chemistry International**, v. 2, n. 4, p. 242–253, 2016.

JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. **Thermochimica Acta**, v. 498, n. 1–2, p. 61–66, 2010.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, n. January, p. 945–967, 2017.

KAUR, R.; GERA, P.; KUMAR, M.; BHASKAR, T. Bioresource Technology Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 250, n. September 2017, p. 422–428, 2018.

KELKAR, S.; SAFFRON, C. M.; ANDREASSI, K.; LI, Z.; MURKUTE, A.; MILLER, D. J.; PINNAVAIA, T. J.; KRIEGER, R. M. A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174–175, p. 85–95, 2015.

KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **National Bureau of Standards**, v. 303, n. 5, p. 1702–1706, 1957.

KIVEVELE, T. T.; MBARAWA, M. M. Evaluation of the Oxidation Stability of Biodiesel Produced from *Moringa oleifera* Oil. **American Chemical Society**, v. 11, p. 5416–5421, 2013.

KOIKE, M. K.; KOCHI, A. K.; PINTO, D. Y. G. Use of moringa oleifera seeds in water treatment. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, v. 114, n. 6, p. 1038–1039, 2020.

KUMAR, D. H.; SETHIAIAH, K.; REDDY, A. V. R.; LEE, S. M. Optimization of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder Citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 3, p. 1077–1086, 2012.

KUMAR, M.; KUMAR, S.; UPADHYAY, S. N.; MISHRA, P. K. Bioresource Technology Analysis of thermal degradation of banana (*Musa balbisiana*) trunk biomass waste using iso-conversional models. **Bioresource Technology**, v. 310, n. February, p. 123393, 2020.

KUMAR, M.; SABBARWAL, S.; MISHRA, P. K.; UPADHYAY, S. N. Thermal degradation kinetics of sugarcane leaves (*Saccharum officinarum* L) using thermo-gravimetric and differential scanning calorimetric studies. **Bioresource Technology**, v. 279, n. November 2018, p. 262–270, 2019.

KUNAVAR, M.; ANŽLOVAR, A.; ŽAGAR, E. The fast and effective isolation of nanocellulose from selected cellulosic feedstocks. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 251–258, 2016.

LAVERNE, J. A.; DRISCOLL, M. S.; AL-SHEIKHLY, M. Radiation stability of lignocellulosic material components. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 171, n. January, p. 108716, 2020.

LEONG, W. H.; LIM, J. W.; LAM, M. K.; UEMURA, Y.; HO, Y. C. Third generation biofuels: A nutritional perspective in enhancing microbial lipid production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, n. April, p. 950–961, 2018.

LEYDIER, F.; CHIZALLET, C.; CHAUMONNOT, A.; DIGNE, M.; SOYER, E.; QUOINEAUD, A. A.; COSTA, D.; RAYBAUD, P. Brønsted acidity of amorphous silica-alumina: The molecular rules of proton transfer. **Journal of Catalysis**, v. 284, n. 2, p. 215–229, 2011.

LI, K.; CHEN, K. of over Zr-Al Catalysts : E ff ect of Catalysts : Effect of Reaction Medium. 2019.

LI, P.; SAKURAGI, K.; MAKINO, H. Extraction techniques in sustainable biofuel production: A concise review. **Fuel Processing Technology**, v. 193, n. May, p. 295–303, 2019.

LIANG, J.; SHAN, G.; SUN, Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Critical role of zeolite catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, n. March 2020, p. 110707, 2021.

LIANG, S.; GUO, F.; DU, S.; TIAN, B.; DONG, Y.; JIA, X. Synthesis of Sargassum char-supported Ni-Fe nanoparticles and its application in tar cracking during biomass pyrolysis. **Fuel**, v. 275, n. April, p. 117923, 2020.

LIAO, J.; YANG, Z.; QIU, S.; PENG, Q.; LI, Z.; ZHANG, J. The correlation between tetragonal phase and the undulated metal/oxide interface in the oxide films of zirconium alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 524, p. 101–110, 2019.

LIU, J.; FAN, K.; TIAN, W.; LIU, C.; RONG, L. Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe / Al₂O₃ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 23, p. 17731–17737, 2012.

LU, Q.; ZHANG, Z. B.; WANG, X. Q.; DONG, C. Q.; LIU, Y. Q. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors using ordered mesoporous ZrO₂, TiO₂ and SiO₂. **Energy Procedia**, v. 61, n. 801, p. 1937–1941, 2014.

LUANNA, K.; CATUNDA, M.; AGUIAR, E. M. DE; JÚNIOR, V. L.; ANIMAL, P.; ANIMAL, P.; NUTRIÇÃO, L. DE. Moringa oleifera : an alternative forage of multiple uses for the Brazilian semiarid Moringa oleifera : uma alternativa forrageira de múltiplos usos para o semiárido brasileiro. **Científica**, v. 45, n. 4, p. 437–442, 2017.

MA, Z. F.; AHMAD, J.; ZHANG, H.; KHAN, I.; MUHAMMAD, S. Evaluation of phytochemical and medicinal properties of Moringa (Moringa oleifera) as a potential functional food. **South African Journal of Botany**, v. 129, p. 40–46, 2020.

MACHADO, G.; LEON, S.; SANTOS, F.; LOUREGA, R.; DULLIUS, J.; MOLLMANN, M. E.; EICHLER, P. Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. **Natural Resources**, v. 7, p. 115–129, 2016.

MACIEL, S. T. A.; REIS, J. H. C.; SILVA, G. F. DA; SANTOS FREITAS, L. DOS. Bio-oil production from Moringa oleifera Lam. residue through fixed-bed pyrolysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, n. 0123456789, 2020.

MAGALHÃES, E. R. B.; FONSECA DE MENEZES, N. N.; SILVA, F. L.; ALVES

GARRIDO, J. W.; ANGÉLICA DOS SANTOS BEZERRA SOUSA, M.; SANTOS, E. S. DOS. Effect of oil extraction on the composition, structure, and coagulant effect of *Moringa oleifera* seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, 2021.

MAHADEVAN, R.; ADHIKARI, S.; SHAKYA, R.; WANG, K.; DAYTON, D.; LEHRICH, M.; TAYLOR, S. E. Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals on in-Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: A Microreactor Study. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 4, p. 3045–3056, 2016.

MANYÀ, J. J. Pyrolysis for biochar purposes: A review to establish current knowledge gaps and research needs. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 15, p. 7939–7954, 2012.

MARTINEZ, C. L. M.; ROCHA, E. P. A.; CARNEIRO, A. C. O.; GOMES, F. J. B.; RIBAS, L. A. R.; VAKKILAINEN, E.; CARDOSO, M. Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, n. April 2018, p. 68–76, 2019.

MELERO, J. A.; CLAVERO, M. M.; CALLEJA, G.; GARCÍA, A.; MIRAVALLÉS, R.; GALINDO, T. Production of biofuels via the catalytic cracking of mixtures of crude vegetable oils and nonedible animal fats with vacuum gas oil. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 1, p. 707–717, 2010.

MENEZES, R.; MACIELY, D.; SILVA, B. Qualidade pós-colheita da moringa (*moringa oleifera* lam) utilizada na forma in natura e seca. **Revista GEINTEC**, v. 3, p. 113–120, 2012.

MOHAN, M.; BANERJEE, T.; GOUD, V. V. Bioresource Technology Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment. **Bioresource Technology**, v. 191, p. 244–252, 2015.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. DE F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para Análise Lignocelulósica. **Embrapa Algodão/Documentos 236**, v. Documentos, n. 1, p. 54, 2010.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; GOLDBERG, N. M.; LIMA, I. M.; LAIRD, D. A.; HICKS, K. B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis 5. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 1, p. 67–74, 2010.

NAM, H. VAN; VIET, D. Q.; TAM, T. T.; THO, V. D. S. Chemical composition of pyrolysis oil through thermal decomposition of sugarcane biomass. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 770–778, 2020.

NAM, N. H.; ANH, K. D.; TRUC, L. G. T.; HA, T. A.; HA, V. T. T. Pyrolysis of cashew nut shell: A parametric study. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 506–511, 2020.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed., Livro - Editora Imprensa Universitária. CE, Brasil 2014.

NGUYEN, L. N.; NGUYEN, A. Q.; JOHIR, M. A. H.; GUO, W.; NGO, H. H.; CHAVES, A. V.; NGHIEM, L. D. Application of rumen and anaerobic sludge microbes for bio harvesting from lignocellulosic biomass. **Chemosphere**, v. 228, p. 702–708, 2019.

NO, S. Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation , heat and power generation — A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 1108–1125, 2014.

NOLTE, M. W.; SHANKS, B. H. A Perspective on Catalytic Strategies for Deoxygenation in Biomass Pyrolysis. **Energy Technology**, v. 5, n. 1, p. 7–18, 2017.

NUNES, V.; MOSQUETTA, R.; MARIA, N.; COELHO, M.; NUNES, J.; CRAVO, K.; PIETRO, D.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E. Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS. **Talanta**, v. 80, p. 1133–1138, 2010.

ODETOYE, T. E.; ABU BAKAR, M. S.; TITILOYE, J. O. Pyrolysis and characterization of *Jatropha curcas* shell and seed coat. **Nigerian Journal of Technological Development**, v. 16, n. 2, p. 71, 2019.

ORTEGA, J. V; RENEHAN, A. M.; LIBERATORE, M. W.; HERRING, A. M. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Physical and chemical characteristics of aging pyrolysis oils produced from hardwood and softwood feedstocks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 190–198, 2011.

OSMONT, A.; CATOIRE, L.; GÖKALP, I.; SWIHART, M. T. Thermochemistry of C - C and C - H bond breaking in fatty acid methyl esters. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2027–2032, 2007.

OSORIO, J.; CHEJNE, F. Bio-Oil Production in Fluidized Bed Reactor at Pilot Plant from Sugarcane Bagasse by Catalytic Fast Pyrolysis. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 1, p. 187–195, 2019.

OUNAS, A.; ABOULKAS, A.; EL, K.; BACAOUI, A.; YAACOUBI, A. Bioresource Technology Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 24, p. 11234–11238, 2011.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, 1965.

PACHÓN, E. R.; MANDADE, P.; GNANSOUNOU, E. Conversion of vine shoots into bioethanol and chemicals: Prospective LCA of biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 303, n. November 2019, 2020.

PADAYACHEE, B.; BAIJNATH, H. An updated comprehensive review of the medicinal, phytochemical and pharmacological properties of *Moringa oleifera*. **South African Journal of Botany**, v. 129, p. 304–316, 2020.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487–494, 2005.

PENKOVA, A.; BOBADILLA, L.; IVANOVA, S.; DOMÍNGUEZ, M. I.; ROMERO-SARRIA, F.; ROGER, A. C.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Hydrogen production

by methanol steam reforming on NiSn/MgO-Al₂O₃ catalysts: The role of MgO addition. **Applied Catalysis A: General**, v. 392, n. 1–2, p. 184–191, 2011.

PEREIRA, F. S. G.; SILVA, A. M. R. B. DA; GALVÃO, C. C.; LIMA, V. F. DE; MONTENEGRO, L. G. L. DE A.; LIMA-FILHO, N. M. DE; SILVA, V. L. DE. Moringa oleifera as Sustainable Source for Energetic Biomass Moringa oleifera as Sustainable Source for Energetic Biomass. **International Journal of Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 177–185, 2015.

PEREIRA, F. S. G.; SOBRAL, A. D. DE; SILVA, A. M. R. B. DA; ROCHA, M. A. G. DA. Moringa oleifera: A promising agricultural crop and of social inclusion for Brazil and semi-Arid regions for the production of energetic biomass (biodiesel and briquettes). **Oilseeds and fats, Crops and Lipids**, v. 25, n. 1, p. 1–11, 2018.

PERSOON, H.; YANG, W. Catalytic pyrolysis of demineralized lignocellulosic biomass. **Fuel**, v. 252, n. February, p. 200–209, 2019.

POLETO, M.; ORNAGHI JÚNIOR, H. L.; ZATTERA, A. J. Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6105–6119, 2014.

PRIECEL, P.; ČAPEK, L.; KUBIČKA, D.; HOMOLA, F.; RYŠÁNEK, P.; POUZAR, M. The role of alumina support in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts. **Catalysis Today**, v. 176, n. 1, p. 409–412, 2011.

PULIDO, A.; OLIVER-TOMAS, B.; RENZ, M.; BORONAT, M.; CORMA, A. Ketonic decarboxylation reaction mechanism: A combined experimental and DFT study. **ChemSusChem**, v. 6, n. 1, p. 141–151, 2013.

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

RAIKWAR, D.; MAJUMDAR, S.; SHEE, D. Synergistic effect of Ni-Co alloying on hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni-Co/Al₂O₃ catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 499, n. June 2020, p. 111290, 2021.

RAMALINGAM, S.; MAHALAKSHMI, N. V. Influence of Moringa oleifera biodiesel-diesel-hexanol and biodiesel-diesel-ethanol blends on compression ignition engine performance, combustion and emission characteristics. **RSC Advances**, v. 10, n. 8, p. 4274–4285, 2020.

RESENDE, K. A.; BRAGA, A. H.; NORONHA, F. B.; HORI, C. E. Hydrodeoxygenation of phenol over Ni/Ce_{1-x}Nb_xO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, n. December 2018, p. 100–113, 2019.

RIBEIRO, C.; FÉLIX, D. O.; FÉLIX, A.; JÚNIOR, D. A.; FRET, R.; BRANDÃO, S. T. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Revista Matéria**, v. 22, n. supl. 1, p. e11915, 2017.

RONY, A. H.; KONG, L.; LU, W.; DEJAM, M.; ADIDHARMA, H.; GASEM, K. A. M.; ZHENG, Y.; NORTON, U.; FAN, M. Kinetics, thermodynamics, and physical characterization of corn stover (Zea mays) for solar biomass pyrolysis potential analysis.

Bioresource Technology, v. 284, n. January, p. 466–473, 2019.

RUPPERT, A. M.; NIEWIADOMSKI, M.; GRAMS, J.; KWAPIŃSKI, W. Optimization of Ni/ZrO₂ catalytic performance in thermochemical cellulose conversion for enhanced hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 85–90, 2014.

SALADINI, F.; PATRIZI, N.; PULSELLI, F. M.; MARCHETTINI, N.; BASTIANONI, S. Guidelines for energy evaluation of first, second and third generation biofuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, n. September 2015, p. 221–227, 2016.

SALAHDELDEEN, M.; AROUA, M. K.; MARIOD, A. A.; FOON, S.; ABDELRAHMAN, M. A. An evaluation of Moringa peregrina seeds as a source for bio-fuel. **Industrial Crops & Products**, v. 61, p. 49–61, 2014.

SANTAMARIA, L.; ARREGI, A.; ALVAREZ, J.; ARTETXE, M.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Performance of a Ni/ZrO₂ catalyst in the steam reforming of the volatiles derived from biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 136, n. September, p. 222–231, 2018.

SANTAMARIA, L.; ARTETXE, M.; LOPEZ, G.; CORTAZAR, M.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Effect of CeO₂ and MgO promoters on the performance of a Ni / Al₂ O₃ catalyst in the steam reforming of biomass pyrolysis volatiles. **Fuel Processing Technology**, v. 198, n. September 2019, p. 106223, 2020.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. DE; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARAES, 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, M. R.; ARIAS, S.; PADILHA, J. F.; CARNEIRO, M. C. N.; SALES, E. A.; PACHECO, J. G. A.; FRÉTY, R. Catalytic cracking of palmitic and oleic acids pre-adsorbed on γ -alumina. **Catalysis Today**, v. 344, n. May 2018, p. 234–239, 2020.

SANTOS, V. O.; QUEIROZ, L. S.; ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C. P.; GUIMARÃES, M. N.; CARLOS, E. F.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. DE. Bioresource Technology Reports Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, n. August, p. 100553, 2020.

SARAEIAN, A.; NOLTE, M. W.; SHANKS, B. H. Deoxygenation of biomass pyrolysis vapors: Improving clarity on the fate of carbon. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 104, n. September 2018, p. 262–280, 2019.

SARTOVA, K.; OMURZAK, E.; KAMBAROVA, G.; DZHUMAEV, I.; BORKOEV, B.; ABDULLAEVA, Z. Activated carbon obtained from the cotton processing wastes. **Diamond and Related Materials**, v. 91, n. November 2018, p. 90–97, 2019.

SCHOUBROECK, S. VAN; DAEL, M. VAN; PASSEL, S. VAN; MALINA, R. A review of sustainability indicators for biobased chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. June, p. 115–126, 2018.

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

SILVA, A. D. P.; ANDRADE, A. M. DE; JÚNIOR, A. F. D. Investigating the use of wastes from the processing of eucalyptus wood for the compacted solid fuels production. **Revista Matéria**, v. 25, n. 3, 2020.

SILVA, A. R. G. DA; GIULIANO, A.; ERRICO, M.; RONG, B. G.; BARLETTA, D. Economic value and environmental impact analysis of lignocellulosic ethanol production: assessment of different pretreatment processes. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 21, n. 3, p. 637–654, 2019.

SILVA, J. P. V DA; SERRA, T. M.; GOSSMANN, M.; WOLF, C. R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Moringa oleifera oil: Studies of characterization and biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 10, p. 1527–1530, 2010.

SINGH, Y. D.; MAHANTA, P.; BORA, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. **Renewable Energy**, v. 103, p. 490–500, 2017.

SMEJKAL, Q.; SMEJKALOVÁ, L.; KUBIČKA, D. Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, n. 1, p. 155–160, 2009.

STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments : a comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, p. 163–176, 2003.

SUKYAI, P.; ANONGJANYA, P.; BUNYAHWUTHAKUL, N.; KONGSIN, K.; HARNKARNSUJARIT, N.; SUKATTA, U.; SOTHORNVIT, R.; CHOLLAKUP, R. Effect of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse on whey protein isolate-based films. **Food Research International**, v. 107, n. February, p. 528–535, 2018.

SUN, R. C.; SUN, X. F.; MA, X. H. Effect of ultrasound on the structural and physiochemical properties of organosolv soluble hemicelluloses from wheat straw. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, p. 95–101, 2002.

SURIAPPARAO, D. V.; VINU, R. Effects of Biomass Particle Size on Slow Pyrolysis Kinetics and Fast Pyrolysis Product Distribution. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 3, p. 465–477, 2018.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. 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.

VELDEN, M. VAN DE; 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, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COSTA, A. G. N. Biomassa : uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, p. 105–212, 2014.

VYAZOVKIN, S. Evaluation of Activation Energy of Thermally Stimulated Solid-State Reactions under Arbitrary Variation of Temperature. **Journal of Computational Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 393–402, 1997.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. Thermochimica Acta ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011.

WAN, S.; ZHENG, N.; ZHANG, J.; WANG, J. Biomass and Bioenergy Role of neutral extractives and inherent active minerals in pyrolysis of agricultural crop residues and bio-oil formations. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, n. January, p. 53–62, 2019.

WANG, J. ZHAO, B.; ZHU, D.; HUANG, F.; ZHANG, W.; YANG, H.; CHEN, L.; GUAN, H.; SUN, L.; YANG, S.; XU, D.; YAN, B. Mechanism on catalytic cracking tar with CaO-based catalysts for hydrogen-rich gas by DFT and experiments. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 9, p. 6522–6531, 2021.

WANG, L.; LI, D.; KOIKE, M.; KOSO, S.; NAKAGAWA, Y.; XU, Y.; TOMISHIGE, K. Applied Catalysis A : General Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas. **Applied Catalysis A: General** v. 392, p. 248–255, 2011.

WANG, M. J.; HUANG, Y. F.; CHIUEH, P. T.; KUAN, W. H.; LO, S. L. Microwave-induced torrefaction of rice husk and sugarcane residues. **Energy**, v. 37, n. 1, p. 177–184, 2012.

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.

WANG, T.; LI, Y.; JIN, L.; WANG, D.; HU, H. Steam Catalytic Cracking of Coal Tar over Iron-Containing Mixed Metal Oxides. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, p. 702–708, 2019.

WANG, T.; ZHANG, R.; SU, W.; LU, Q.; DONG, C. Study on pyrolysis characteristics of red pepper stalks to analyze the changes of pyrolytic behaviors from xylophyta to herbage. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 330–333, 2016.

WANG, YISHUANG; CHEN, M.; LI, X.; YANG, Z.; LIANG, T.; ZHOU, Z.; CAO, Y. Hydrogen production via steam reforming of ethylene glycol over Attapulgite supported nickel catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 45, p. 20438–20450, 2018a.

WANG, Y.; LIU, C.; WANG, H.; KARIM, A. M.; SUN, J. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. **The Royal Society of Chemistry**, v. 43, n. 22, 2014.

WANG, Y.; ZENG, Z.; TIAN, X.; DAI, L.; JIANG, L.; ZHANG, S.; WU, Q.; WEN, P.; FU,

G.; LIU, Y.; RUAN, R. Production of bio-oil from agricultural waste by using a continuous fast microwave pyrolysis system. **Bioresource Technology**, v. 269, n. July, p. 162–168, 2018b.

WANJUN, T.; CUNXIN, W.; DONGHUA, C. An investigation of the pyrolysis kinetics of some aliphatic amino acids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, p. 49–53, 2006.

WONG, S.; NGADI, N.; TUAN ABDULLAH, T. A.; INUWA, I. M. Catalytic Cracking of LDPE Dissolved in Benzene Using Nickel-Impregnated Zeolites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 9, p. 2543–2555, 2016.

XING, R.; DAGLE, V. L.; FLAKE, M.; KOVARIK, L.; ALBRECHT, K. O.; DESHMANE, C.; DAGLE, R. A. Steam reforming of fast pyrolysis-derived aqueous phase oxygenates over Co, Ni, and Rh metals supported on MgAl₂O₄. **Catalysis Today**, v. 269, p. 166–174, 2016.

XU, F.; LI, Y. **Sustainable energy technologies & sustainable chemical processes**. 1. ed., Encyclopedia of Sustainable Technologies. Pages 197-204 - Editor in Chief: Martin A. Abraham. United States, 2017

XU, J.; LONG, F.; JIANG, J.; LI, F.; ZHAI, Q.; WANG, F.; LIU, P.; LI, J. Integrated catalytic conversion of waste triglycerides to liquid hydrocarbons for aviation biofuels. **Journal of Cleaner Production**, v. 222, p. 784–792, 2019.

XU, X.; LI, Z.; JIANG, E. Torrefaction performance of camellia shell under pyrolysis gas atmosphere. **Bioresource Technology**, v. 284, n. January, p. 178–187, 2019.

YAKOVLEV, V. A.; KHROMOVA, S. A.; SHERSTYUK, O. V.; DUNDICH, V. O.; ERMAKOV, D. Y.; NOVOPASHINA, V. M.; LEBEDEV, M. Y.; BULAVCHENKO, O.; PARMON, V. N. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. **Catalysis Today**, v. 144, p. 362–366, 2009.

YAMAGUCHI, T. Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support. **Catalysis Today**, v. 20, n. 2, p. 199–217, 1994.

YANG, H.; JI, G.; CLOUGH, P. T.; XU, X.; ZHAO, M. Kinetics of catalytic biomass pyrolysis using Ni-based functional materials. **Fuel Processing Technology**, v. 195, n. July, p. 106145, 2019.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

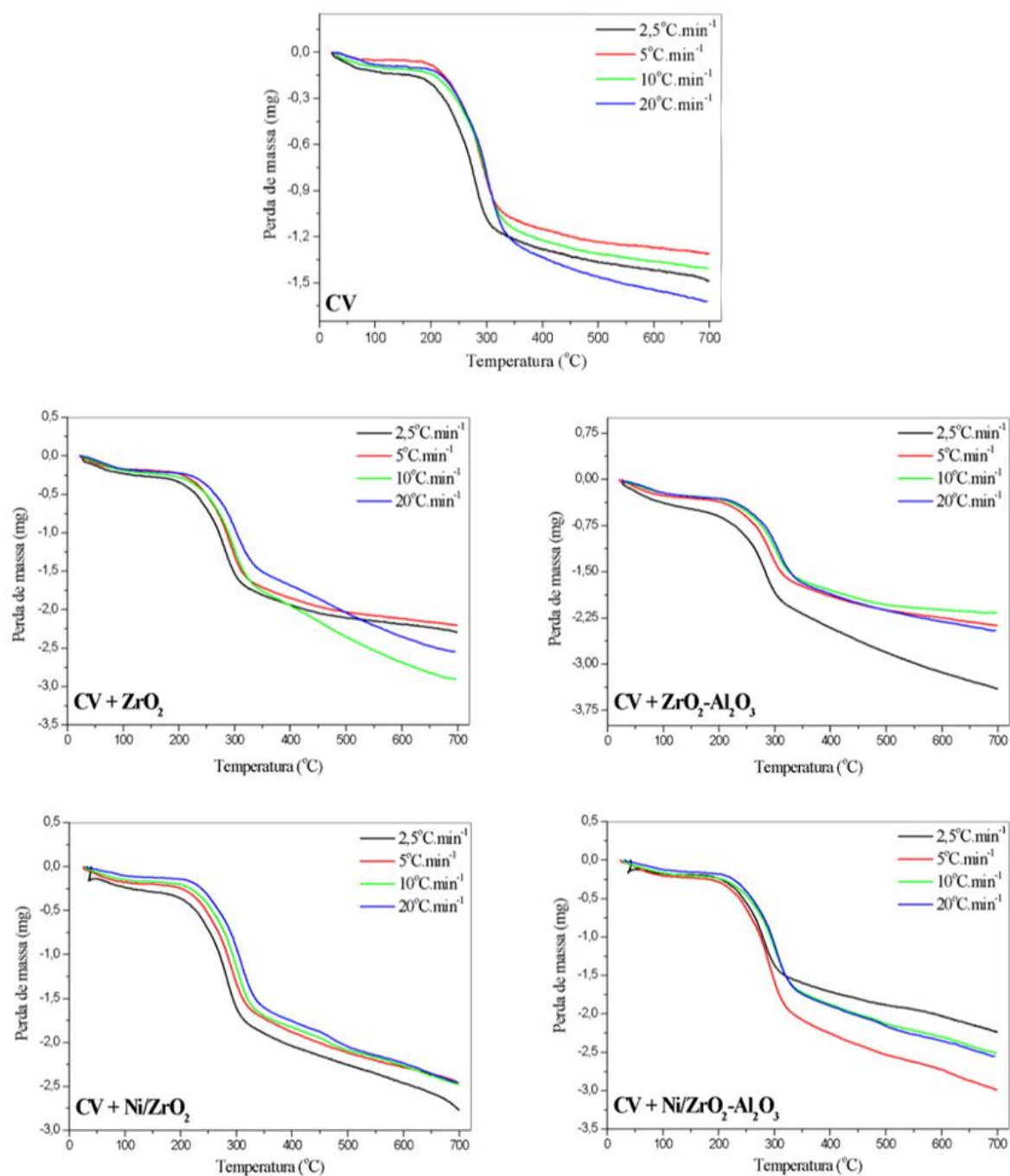
YANG, S.; CHEN, L.; SUN, L.; XIE, X.; ZHAO, B.; SI, H.; ZHANG, X.; HUA, D. Novel Ni e Al nanosheet catalyst with homogeneously embedded nickel nanoparticles for hydrogen-rich syngas production from biomass pyrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 2, p. 1762–1776, 2020.

YAO, S.; LI, X.; CHENG, H.; ZHANG, C.; BIAN, Y.; JIANG, X.; SONG, Y. Resource utilization of a typical vegetable waste as biochars in removing phthalate acid esters from

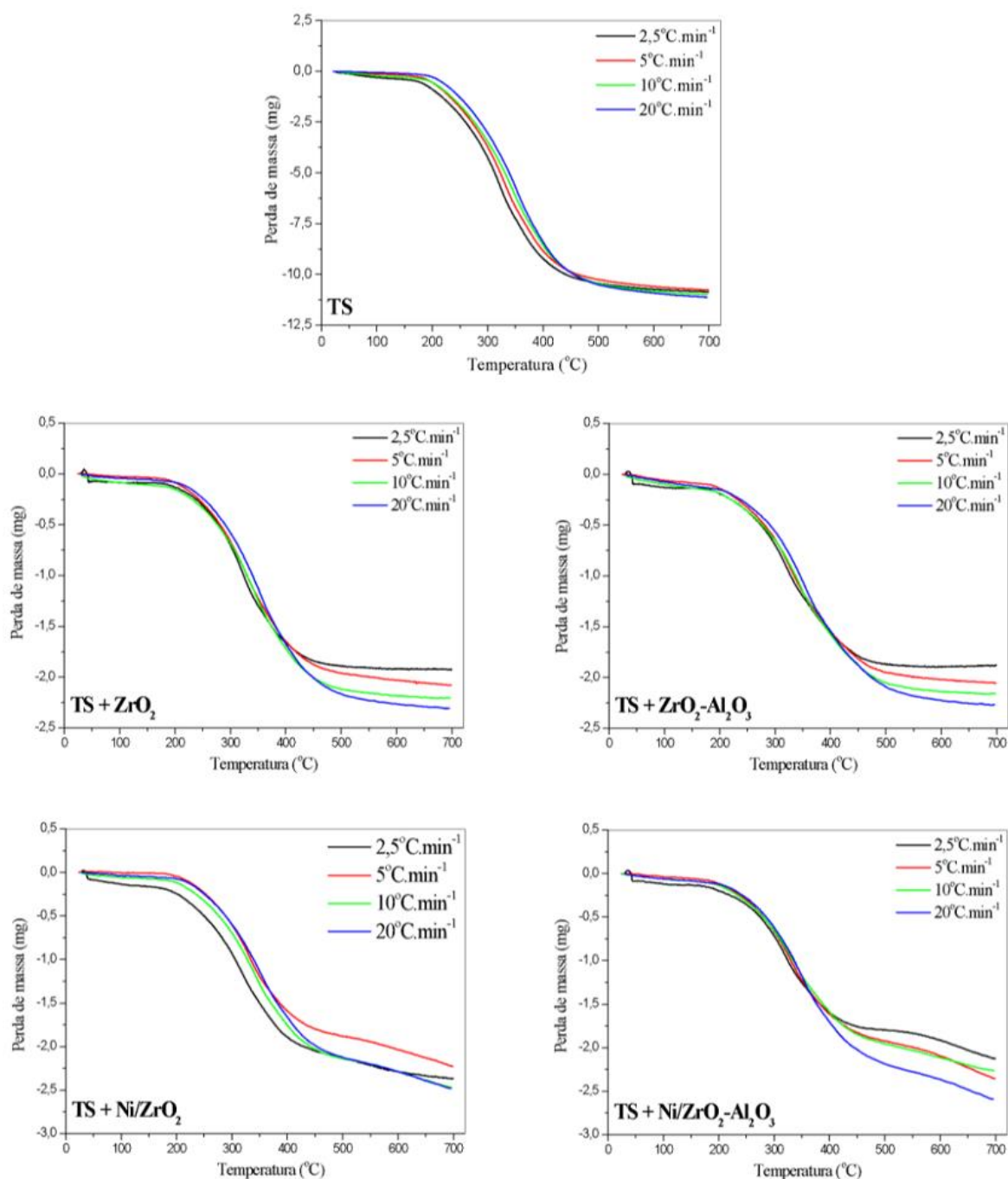
- water: A sorption case study. **Bioresource Technology**, v. 293, n. 71, p. 122081, 2019.
- ZHANG, B.; ZHONG, Z.; LI, T.; XUE, Z.; RUAN, R. Bio-oil production from sequential two-step microwave-assisted catalytic fast pyrolysis of water hyacinth using Ce-doped γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composite mesoporous catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, n. March, p. 143–150, 2018.
- ZHANG, F.; MEERBEEK, B. VAN; VLEUGELS, J. Importance of tetragonal phase in high-translucent partially stabilized zirconia for dental restorations. **Dental Materials**, v. 36, n. 4, p. 491–500, 2020.
- ZHANG, X.; NGUYEN, D.; PAICE, M. G.; TSANG, A.; RENAUD, S. Degradation of wood extractives in thermo-mechanical pulp by soybean lipoxygenase. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, p. 866–873, 2007.
- ZHANG, X.; WANG, T.; MA, L.; ZHANG, Q.; JIANG, T. Bioresource Technology Hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 306–311, 2013.
- ZHAO, H.; LI, J.; ZHANG, X. Fundamental understanding of distracted oxygen delignification efficiency by dissolved lignin during biorefinery process of eucalyptus. **Bioresource Technology**, v. 258, n. January, p. 1–4, 2018.
- ZHAO, M.; ZAKI, M.; JI, G.; YANG, X.; VUPPALADADIYAM, A. K.; SONG, Y.; RAHEEM, A.; LI, J.; WANG, W. Alkali metal bifunctional catalyst-sorbents enabled biomass pyrolysis for enhanced hydrogen production. **Renewable Energy**, v. 148, p. 168–175, 2020.
- ZHAO, T.; CHEN, Z.; LIN, X.; REN, Z.; LI, B.; ZHANG, Y. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, n. September 2017, p. 164–170, 2018.
- ZHENG, YIXING; SUN, H.; ZHANG, Y.; WU, J. Evaluation of the adaptability, productivity, and leaf powder quality of eight *Moringa oleifera* cultivars introduced to a dry-hot climate of Southwest China. **Industrial Crops and Products**, v. 128, n. September 2018, p. 199–205, 2019.
- ZHENG, YUNWU; TAO, L.; YANG, X.; HUANG, Y.; LIU, C.; ZHENG, Z. Comparative study on pyrolysis and catalytic pyrolysis upgrading of biomass model compounds: Thermochemical behaviors, kinetics, and aromatic hydrocarbon formation. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 5, p. 1348–1363, 2019.
- ZHONG, M.; ZHAI, J.; XU, Y.; JIN, L.; YE, Y.; HU, H.; MA, F.; FAN, X. Catalytic cracking of coal-tar model compounds over $\text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ and Ni-Ce/ Al_2O_3 catalysts under steam atmosphere. **Fuel**, v. 263, n. September 2019, p. 116763, 2020.
- ZHOU, C.; XIA, X.; LIN, C.; TONG, D.; BELTRAMINI, J. Chem Soc Rev Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. **The Royal Society of Chemistry**, v. 40, p. 5588–5617, 2011.
- ZHOU, L.; SANTOMAURO, F.; FAN, J.; MACQUARRIE, D.; CLARK, J.; CHUCK, C. J.; BUDARIN, V. Fast microwave-assisted acidolysis: A new biorefinery approach for the zero-

waste utilisation of lignocellulosic biomass to produce high quality lignin and fermentable saccharides. **Faraday Discussions**, v. 202, p. 351–370, 2017.

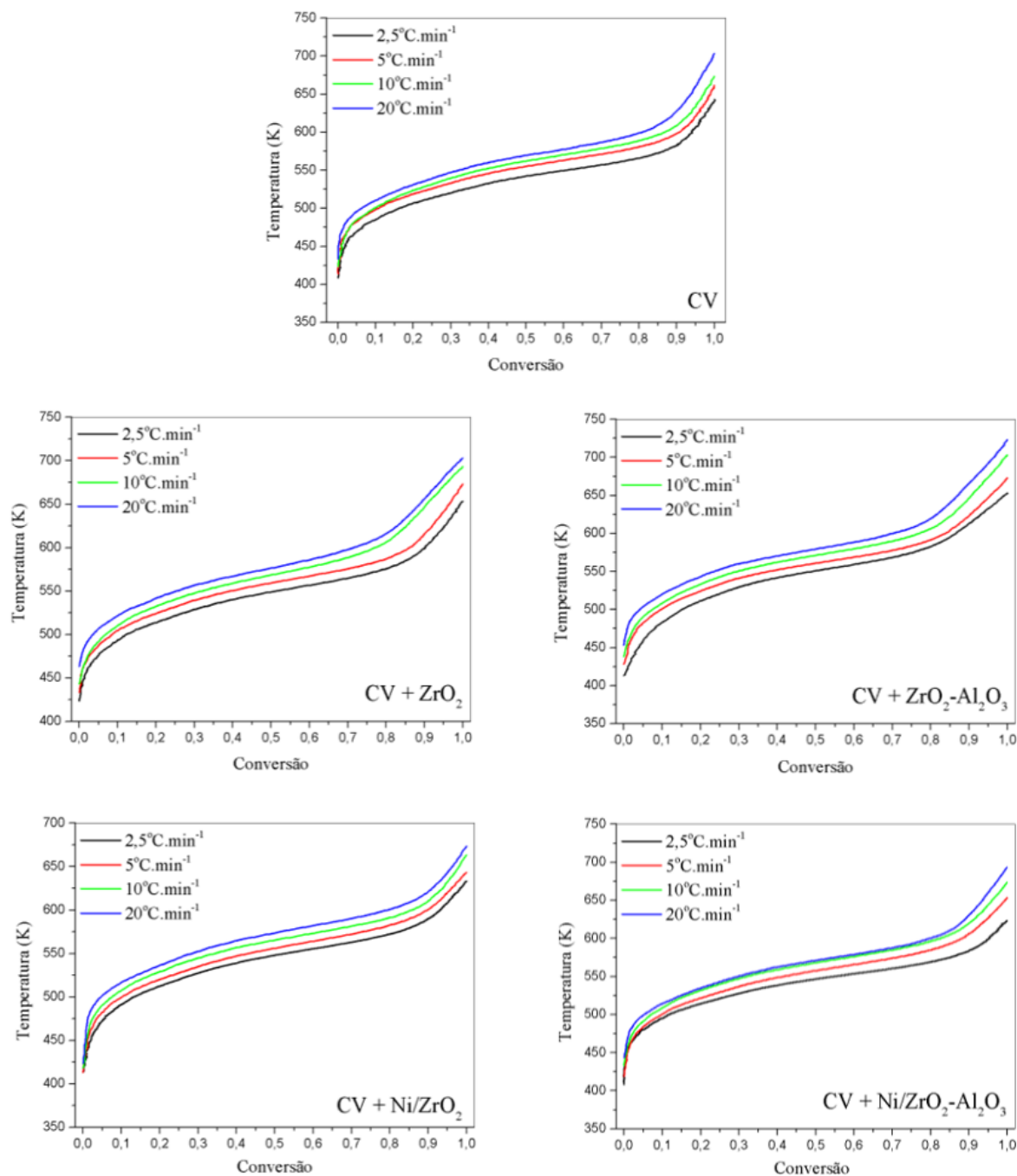
APÊNDICE A - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA BIOMASSA CV PURA E COM CATALISADORES



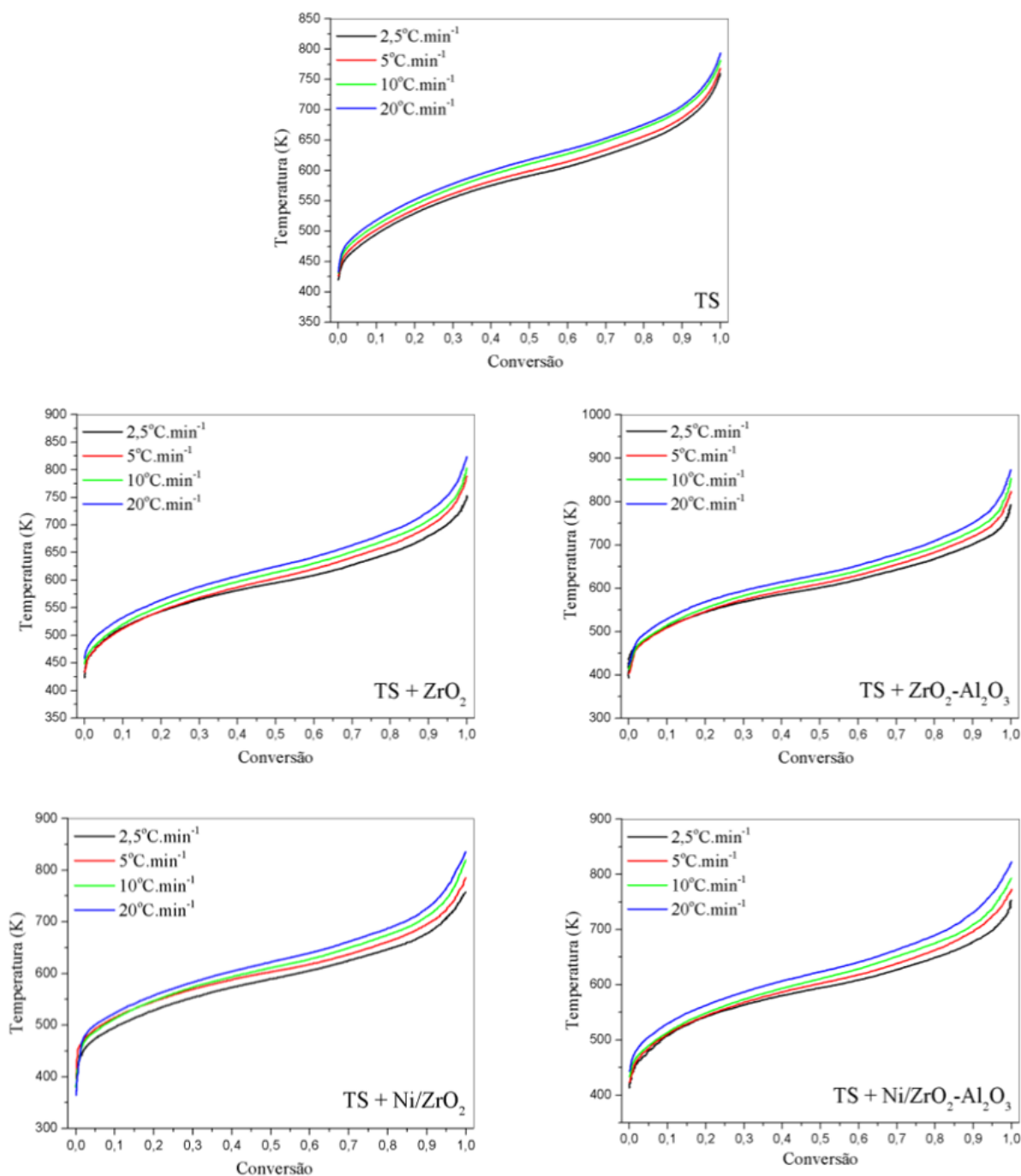
APÊNDICE B - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA BIOMASSA TS PURA E COM CATALISADORES



APÊNDICE C - CURVAS DE CONVERSÃO EM FUNÇÃO TEMPERATURA A DIFERENTES TAXAS DE AQUECIMENTO DA BIOMASSA CV PURA E COM CATALISADORES



APÊNDICE D - CURVAS DE CONVERSÃO EM FUNÇÃO TEMPERATURA A DIFERENTES TAXAS DE AQUECIMENTO DA BIOMASSA TS PURA E COM CATALISADORES



**APÊNDICE E - PARÂMETROS CINÉTICOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E
CATALÍTICA DA BIOMASSA CV**

Amostra	Conversão (α)	R²	Ea (kJ.mol⁻¹)
Casca da vagem (CV)	0,05	0,90855	149
	0,1	0,90213	163
	0,2	0,94328	180
	0,3	0,95766	177
	0,4	0,95457	179
	0,5	0,95979	184
	0,6	0,94911	184
	0,7	0,95557	179
	0,8	0,97041	170
	0,9	0,98893	135
	Média		170
CV + ZrO ₂	0,05	0,95192	135
	0,1	0,97484	152
	0,2	0,99428	166
	0,3	0,9949	176
	0,4	0,99202	189
	0,5	0,99191	189
	0,6	0,99313	179
	0,7	0,99241	164
	0,8	0,97465	134
	0,9	0,94279	102
	Média		159
CV + ZrO ₂ - Al ₂ O ₃	0,05	0,91176	84
	0,1	0,94843	112
	0,2	0,98576	143
	0,3	0,99373	161
	0,4	0,99313	176
	0,5	0,99442	181
	0,6	0,99612	182
	0,7	0,9966	175
	0,8	0,98677	154
	0,9	0,97294	120
	Média		149
CV + Ni/ZrO ₂	0,05	0,99568	136
	0,1	0,99972	165
	0,2	0,99835	187
	0,3	0,99611	189
	0,4	0,9978	190
	0,5	0,99861	199
	0,6	0,99958	200
	0,7	0,99889	201
	0,8	0,99764	200
	0,9	0,99945	194
	Média		186

Continua

Continuação APÊNDICE E.

CV +Ni/ZrO ₂ - Al ₂ O ₃	0,05	0,97055	201
	0,1	0,98834	210
	0,2	0,94681	204
	0,3	0,93789	195
	0,4	0,93652	193
	0,5	0,919	194
	0,6	0,90737	191
	0,7	0,89625	182
	0,8	0,90356	167
	0,9	0,94388	126
		Média	186

**APÊNDICE F - PARÂMETROS CINÉTICOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E
CATALÍTICA DA BIOMASSA TS**

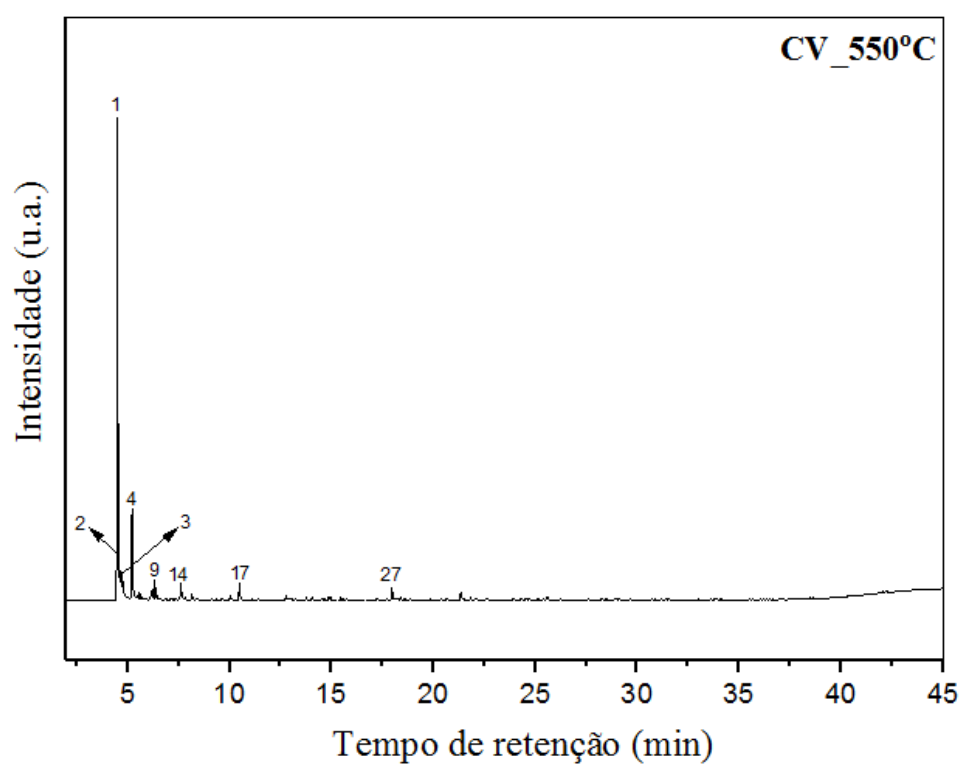
Amostra	Conversão (α)	R²	Ea (kJ.mol⁻¹)
Torta da semente (TS)	0,05	-	-
	0,1	-	-
	0,2	-	-
	0,3	0,99244	224
	0,4	0,9898	226
	0,5	0,98389	216
	0,6	0,97803	215
	0,7	0,96829	229
	0,8	0,9609	239
	0,9	0,95981	261
		Média	230
TS + ZrO ₂	0,05	-	-
	0,1	-	-
	0,2	-	-
	0,3	0,94648	222
	0,4	0,97657	217
	0,5	0,99712	205
	0,6	0,9984	195
	0,7	0,99304	194
	0,8	0,99607	191
	0,9	0,99164	188
		Média	202
TS + ZrO ₂ - Al ₂ O ₃	0,05	-	-
	0,1	-	-
	0,2	-	-
	0,3	0,96203	206
	0,4	0,98596	205
	0,5	0,99567	203
	0,6	0,99886	204
	0,7	0,99967	202
	0,8	0,99543	192
	0,9	0,99468	180
		Média	199
TS + Ni/ZrO ₂	0,05	-	-
	0,1	-	-
	0,2	-	-
	0,3	0,90904	179
	0,4	0,94811	186
	0,5	0,98203	187
	0,6	0,99723	187
	0,7	0,99945	186
	0,8	0,99764	182
	0,9	0,99474	166
		Média	182

Continua

Continuação APÊNDICE F.

TS + Ni/ZrO ₂ - Al ₂ O ₃	0,05	-	-
	0,1	-	-
	0,2	-	-
	0,3	0,90157	224
	0,4	0,95082	215
	0,5	0,98726	209
	0,6	0,99798	196
	0,7	0,99981	188
	0,8	0,9989	181
	0,9	0,98909	157
		Média	196

**APÊNDICE G - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA CASCA DA
VAGEM A 550°C**



**APÊNDICE H - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA
CASCA DA VAGEM 550°C**

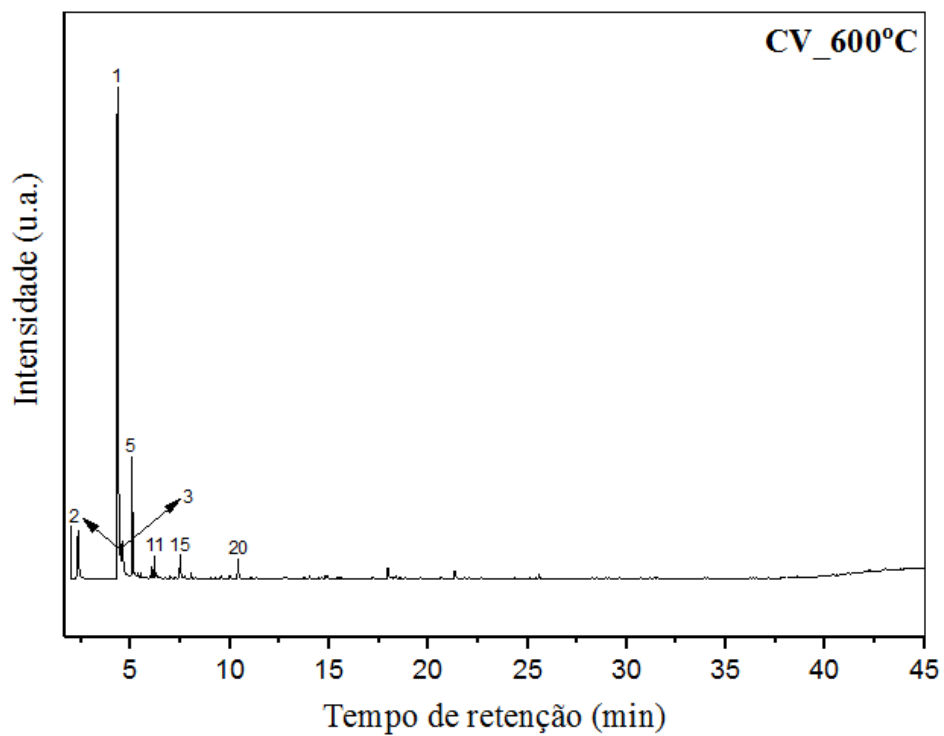
Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,488	Dióxido de carbono	70,74%
2	4,667	1,3-Butadiyne	1,05%
3	4,731	Acetaldeído	1,50%
4	5,221	Acetona	11,41%
5	5,523	Ácido acético, metiléster	0,38%
6	5,642	3-Penten-1-ino, (Z) -	0,44%
7	6,175	Ácido acético	0,49%
8	6,207	1-Buteno, 3-metil	0,90%
9	6,333	2-Butanona	1,94%
10	6,430	Furano, 2-metil-	0,60%
11	7,121	1,3,5, Hexatrieno	0,10%
12	7,162	1,3-Hexadien-5-ino	0,14%
13	7,389	3-Hexen-1-ol	0,06%
14	7,642	Benzeno	2,52%
15	8,182	1-Pentanol, 2-metil	0,55%
16	10,080	Ciclopenteno	0,37%
17	10,499	Tolueno	1,89%
18	11,121	1-Octeno	0,16%
19	11,401	Octano	0,14%
20	12,820	2-Ciclopenten-1-ona	0,35%
21	13,775	Etilbenzeno	0,21%
22	14,051	Benzeno, 1,3-dimetil-	0,28%
23	14,643	1-Noneno	0,13%
24	14,861	Estireno	0,19%
25	15,457	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	0,26%
26	15,612	Etanona, 1- (2-furanil) -	0,19%
27	17,964	Fenol	1,10%
28	18,289	1-Decene	0,08%
29	18,589	Decano	0,08%
30	18,866	Benzofurano	0,10%
31	21,341	Acetofenona	0,49%
32	21,817	1-Undecene	0,10%
33	22,065	Undecano	0,07%
34	22,842	Benzofurano, 2-metil-	0,04%
35	25,144	1-Dodecene	0,10%
36	25,395	Dodecano	0,10%
37	25,588	Naftaleno	0,42%

Continua

Continuação APÊNDICE H.

38	28,265	1-Trideceno	0,09%
39	28,487	Tridecano	0,08%
40	31,189	1-Tetradeceno	0,10%

**APÊNDICE I - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA CASCA DA
VAGEM A 600°C**



**APÊNDICE J - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA
CASCA DA VAGEM 600°C**

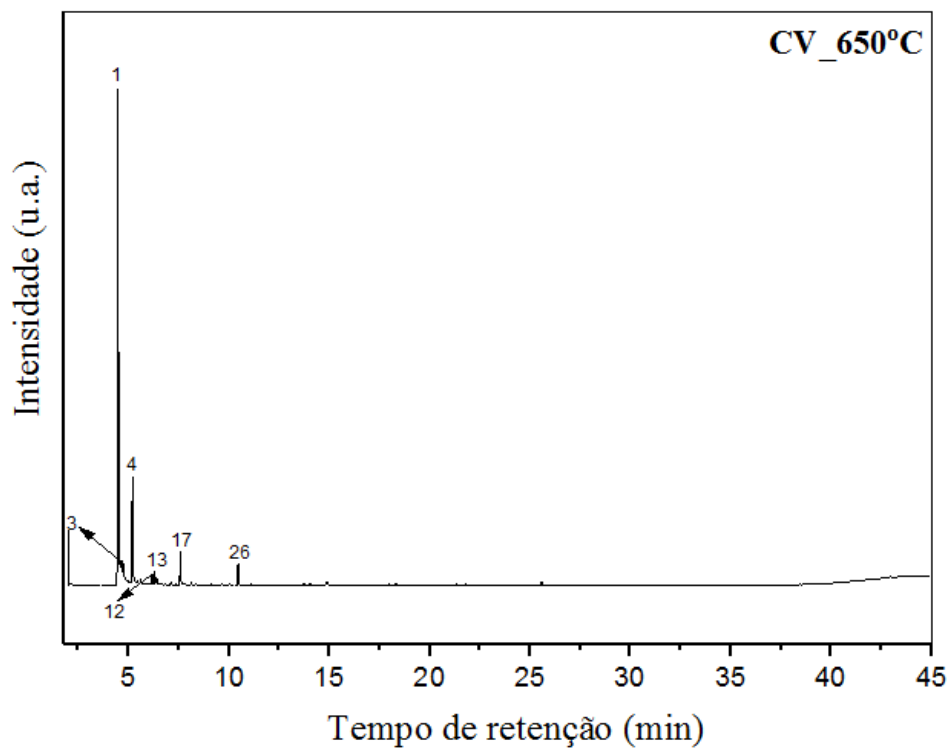
Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,330	Dióxido de carbono	68,54%
2	4,507	1,3-Butadino	2,35%
3	4,571	Acetaldeído	3,97%
4	4,815	Etanol	0,23%
5	5,067	Acetona	10,58%
6	5,343	1,3-Pentadieno	0,07%
7	5,494	1,3-Ciclopentadieno	0,44%
8	5,688	Ciclopenteno	0,11%
9	5,983	Ácido acético	0,16%
10	6,066	3-Buten-2-ona	0,98%
11	6,194	2-Butanona	1,54%
12	6,294	Furano, 2-metil-	0,60%
13	6,457	Furano, 3-metil-	0,13%
14	6,997	1,5-Hexadien-3-ino	0,26%
15	7,488	Benzeno	3,08%
16	7,712	3-Penten-2-ona	0,26%
17	8,048	1-pentanol, 2-metil-	0,48%
18	8,273	Hexano, 3-metil-	0,14%
19	9,544	3-Metil-6-hepten-1-ol	0,16%
20	10,404	Tolueno	2,07%
21	11,046	1-Octeno	0,13%
22	11,330	Octano	0,11%
23	13,723	Etilbenzeno	0,21%
24	14,005	Benzeno, 1,3-dimetil-	0,33%
25	14,610	1-Nonene	0,14%
26	14,823	Estireno	0,35%
27	14,913	p-xileno	0,16%
28	15,432	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	0,10%
29	15,580	1,2 dimetil benzeno	0,08%
30	17,945	Fenol	0,79%
31	18,269	1-Decene	0,12%
32	18,566	Decano	0,07%
33	18,632	Benzeno, 1,2,4-trimetil-	0,04%
34	18,845	Benzofurano	0,16%
35	19,578	Benzeno, 1-metoxi-4-metil-	0,04%
36	21,342	Acetofenona	0,15%
37	22,076	Undecane	0,06%

Continua

Continuação APÊNDICE J.

38	22,852	Benzofurano, 2-metil-	0,07%
39	24,320	Benzeno, butil-	0,06%
40	25,133	1-Dodecene	0,05%
41	25,383	Dodecano	0,04%
42	25,580	Naftaleno	0,43%
43	27,613	Benzeno, pentil-	0,03%
44	28,255	1-Trideceno	0,04%
45	28,479	Tridecano	0,06%
46	29,092	Naftaleno, 2-metil-	0,05%

**APÊNDICE K - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA CASCA DA
VAGEM A 650°C**



**APÊNDICE L - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA
CASCA DA VAGEM A 650°C**

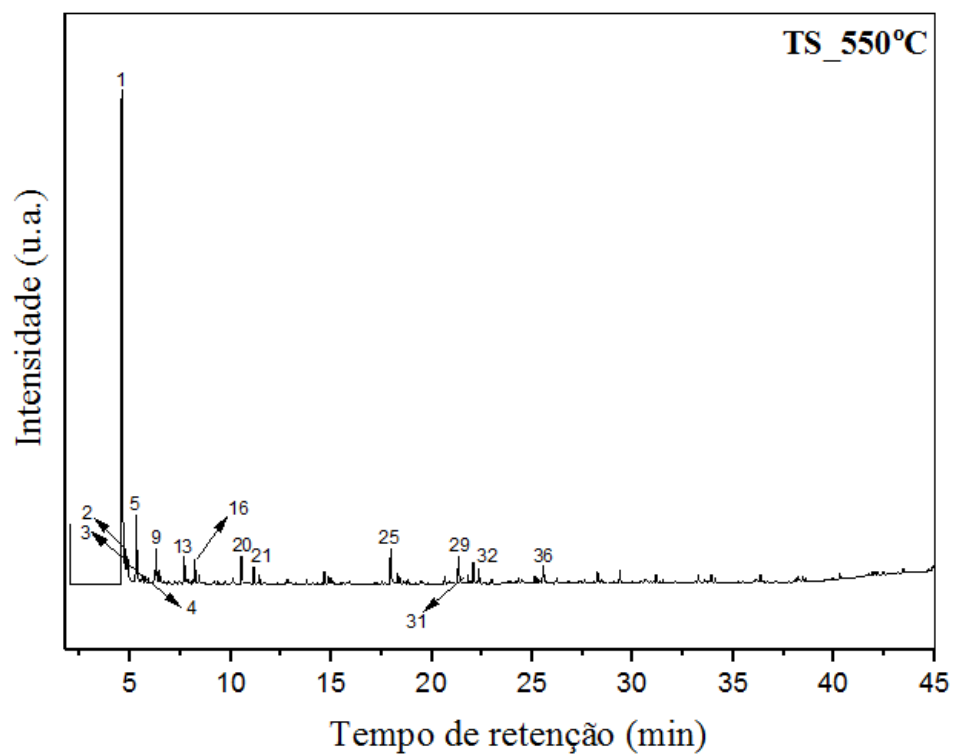
Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,459	Dióxido de carbono	69,18%
2	4,634	1,3-Butadiyne	0,96%
3	4,703	Acetaldeído	2,43%
4	5,185	Acetona	10,03%
5	5,301	1,3-Pentadieno, (Z) -	0,51%
6	5,397	2-Metil-1-buteno	0,30%
7	5,461	Isopreno	0,21%
8	5,474	Ácido acético, metiléster	0,23%
9	5,591	1,3-Ciclopentadieno	0,53%
10	5,781	Ciclopenteno	0,13%
11	6,055	3-Pentin-1-ol	0,19%
12	6,156	3-Buten-2-um	1,06%
13	6,282	2-Butanona	1,52%
14	6,383	Furano, 2-metil-	0,62%
15	6,562	Furano, 3-metil-	0,06%
16	7,099	1,3-Hexadien-5-ino	0,30%
17	7,572	Benzeno	3,17%
18	7,749	1,3-Ciclohexadieno	0,03%
19	7,807	3-Penten-2-ona	0,15%
20	8,133	1-Pentanol, 2-etil-	0,47%
21	9,126	2-Vinilfurano	0,05%
22	9,289	3-Buten-2-ona, 3-metil-	0,06%
23	9,311	Propanal, 2-metil-	0,04%
24	9,597	3-Metil-6-hepten-1-in-3-ol	0,23%
25	10,026	3- (2-propenil) ciclopenteno	0,25%
26	10,442	Tolueno	2,27%
27	11,076	1-Octeno	0,13%
28	11,372	Octano	0,04%
29	13,751	Etilbenzeno	0,23%
30	14,030	Benzeno, 1,3-dimetil-	0,36%
31	14,491	2-Vinilfurano	0,06%
32	14,616	1-Nonene	0,12%
33	14,831	Estireno	0,36%
34	14,919	p-Xileno	0,31%
35	15,442	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	0,09%
36	15,594	Etanona, 1- (2-furanil) -	0,07%
37	17,940	Fenol	0,71%
38	18,275	1-Decene	0,04%

Continua

Continuação APÊNDICE L

36	18,386	Benzonitrila	0,21%
40	18,851	Benzofurano	0,23%
41	20,627	Indene	0,14%
42	21,340	Acetofenona	0,64%
43	21,801	1-Undeceno	0,11%
44	22,665	Benzofurano, 7-metil-	0,06%
45	22,825	Benzofurano, 2-metil-	0,10%
46	24,298	Benzeno, pentil-	0,15%
47	25,563	Naftaleno	0,47%
48	28,239	Tridecene	0,09%
49	28,466	Tridecano	0,03%
50	29,632	Naftaleno, 1-pentil-	0,06%
51	31,165	1-Decanol	0,06%
52	31,366	Tetradecano	0,03%
53	31,528	Bibenzeno	0,12%

**APÊNDICE M - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA TORTA
DA SEMENTE A 550°C**



APÊNDICE N - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA

TORTA DA SEMENTE A 550°C

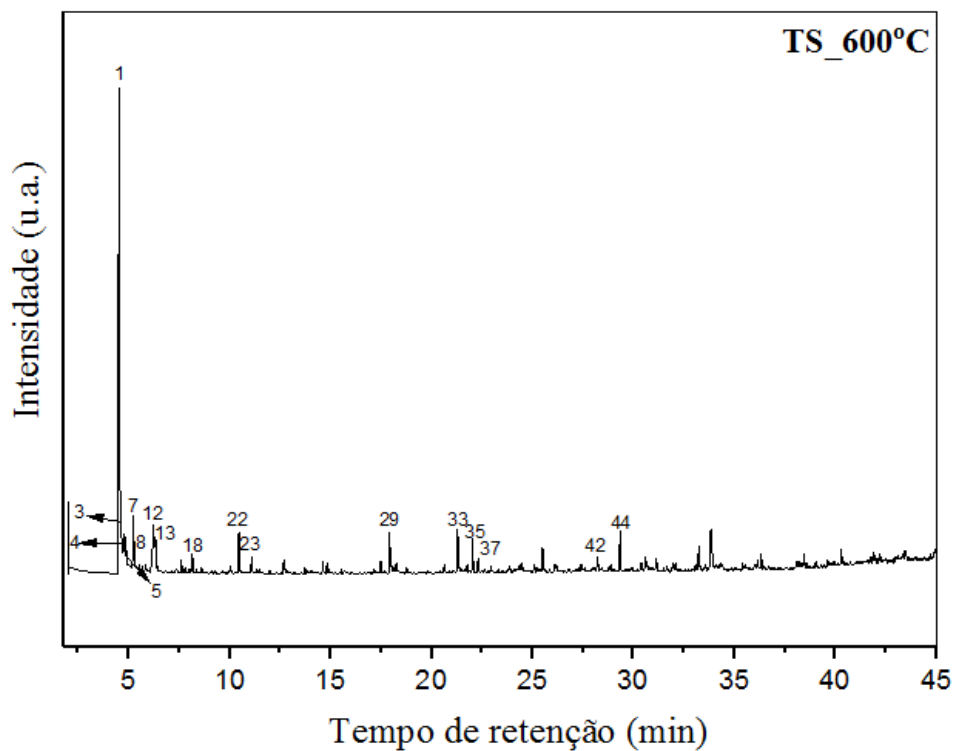
Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,583	Dióxido de carbono	52,60%
2	4,765	1,3-Butadino	1,12%
3	4,832	Acetaldeído	1,10%
4	4,861	1-Buteno	1,11%
5	5,300	Isobutano	6,66%
6	5,600	1-Butanol, 2-metileno-, acetato	0,63%
7	5,724	1,3 Ciclopentadieno	0,53%
8	5,912	Ciclopenteno	0,40%
9	6,280	1-Hexene	3,18%
10	6,408	2-Pentanona, 3-metil-	0,94%
11	6,502	Furano, 2-metil-	0,49%
12	7,419	1,3-Pentadieno, 3-metil-, (Z) -	0,19%
13	7,671	Benzeno	3,14%
14	7,848	1,3-Ciclohexadieno	0,33%
15	8,089	Ciclohexeno	0,24%
16	8,215	1-Hepteno	1,73%
17	8,419	Heptano	0,60%
18	9,688	Ciclopropano, trimetilmetileno-	0,18%
19	10,098	Pirrole	0,55%
20	10,520	Tolueno	2,29%
21	11,144	1-Octeno	1,37%
22	11,419	Octano	0,58%
23	14,656	1-Nonene	0,94%
24	14,874	Estireno	0,28%
25	17,959	Fenol	3,45%
26	18,289	1-Decene	0,70%
27	18,381	Benzonitrila	0,37%
28	20,647	Fenol, 2-metil-	0,65%
29	21,326	p-Cresol	3,40%
30	21,808	1-Undecene	0,65%
31	22,073	Fenol, 2-metoxi-	1,56%
32	22,343	Nonanal	1,14%
33	24,313	Benzeno, pentil-	0,74%
34	25,126	1-Dodecene	0,52%
35	25,258	2-Decanone	0,27%
36	25,549	Creosol	1,54%
37	28,245	1-Trideceno	0,89%

Continua

Continuação APÊNDICE N.

38	29,355	2-Metoxi-4-vinilfenol	0,80%
39	31,166	1-Tetradeceno	0,68%
40	33,261	Fenol, 2-metoxi-3 (2-propenil)	0,35%
41	33,908	1-Pentadeceno	0,57%
42	36,354	1-Tetradecanol	0,52%

**APÊNDICE O - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA TORTA DA
SEMENTE A 600°C**



**APÊNDICE P - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA
TORTA DA SEMENTE A 600°C**

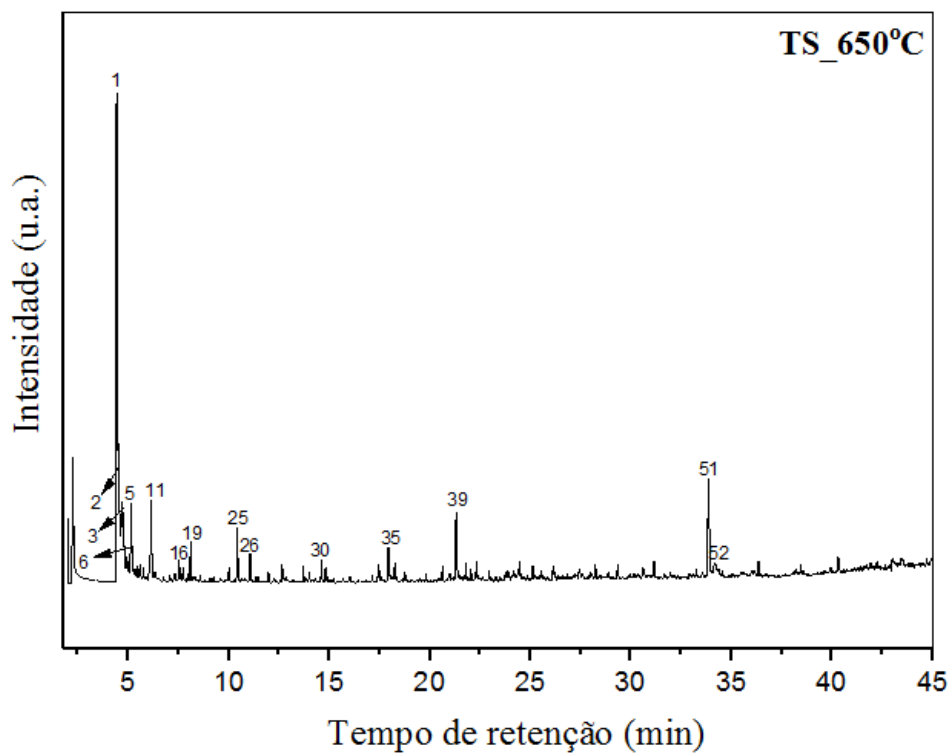
Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,424	Dióxido de carbono	38,94%
2	4,507	Formamidoxima	4,54%
3	4,705	1-Buteno	4,14%
4	4,748	Acetaldeído	2,52%
5	4,866	Metanotiol	1,41%
6	4,932	Hidrogenisocianato	0,34%
7	5,144	Butano, 2-metil-	2,64%
8	5,226	Isobutano	1,95%
9	5,518	1-Butino, 3-metil-	0,23%
10	5,653	1,3-Ciclopentadieno	0,52%
11	5,835	Ciclopenteno	0,47%
12	6,212	1-Hexene	4,58%
13	6,320	Furano, 2-metil-	1,43%
14	7,371	3-Hexen-1-ol	0,51%
15	7,519	2,4-Hexadino	0,32%
16	7,606	Benzeno	0,77%
17	7,956	Ciclohexeno	0,23%
18	8,089	1-Hepteno	1,46%
19	8,296	Heptano	0,17%
20	8,564	2-Ciclopenten-1-ona, 3 metil	0,23%
21	9,999	Pirrole	0,70%
22	10,414	Tolueno	2,57%
23	11,048	1-Octeno	1,15%
24	11,360	Octano	0,12%
25	12,680	Furfural	0,36%
26	14,608	1-Noneno	0,84%
27	14,823	Estireno	0,54%
28	17,478	Pirazol-4-carboxaldeído, 1-metil-	0,73%
29	17,928	Fenol	2,30%
30	17,975	Benzeno, propoxi-	0,24%
31	18,255	1-Decene	0,25%
32	18,759	Octanal	0,56%
33	21,285	p-Cresol	3,88%
34	21,771	1-Decene	0,65%
35	22,025	Fenol, 2-metoxi-	1,29%
36	22,051	Fenol, 4-metoxi	0,47%
37	22,309	Nonanal	1,04%

Continua

Continuação APÊNDICE P.

38	22,954	2-Undecino	0,56%
39	25,101	1-Dodecene	0,43%
40	25,497	Creosol	0,65%
41	28,221	Silano, trimetil (4-metil-3-penten-1-inil) -	0,35%
42	29,335	2-Metoxi-4-vinilfenol	2,32%
43	30,377	Fenol, 2,6-dimetoxi	0,28%
44	30,605	Eugenol	1,17%
45	31,150	1-Tetradeceno	0,85%
46	33,245	Fenol, 2-metoxi-3- (2-propenil) -	0,76%
47	33,850	Benzeneacetonitrila, 4-hidroxi-	6,48%
48	36,348	1-Pentadeceno	0,81%
49	38,452	1-Nonadecene	0,26%

**APÊNDICE Q - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA TORTA
DA SEMENTE A 650°C**



APÊNDICE R - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA BIOMASSA
TORTA DA SEMENTE A 650°C

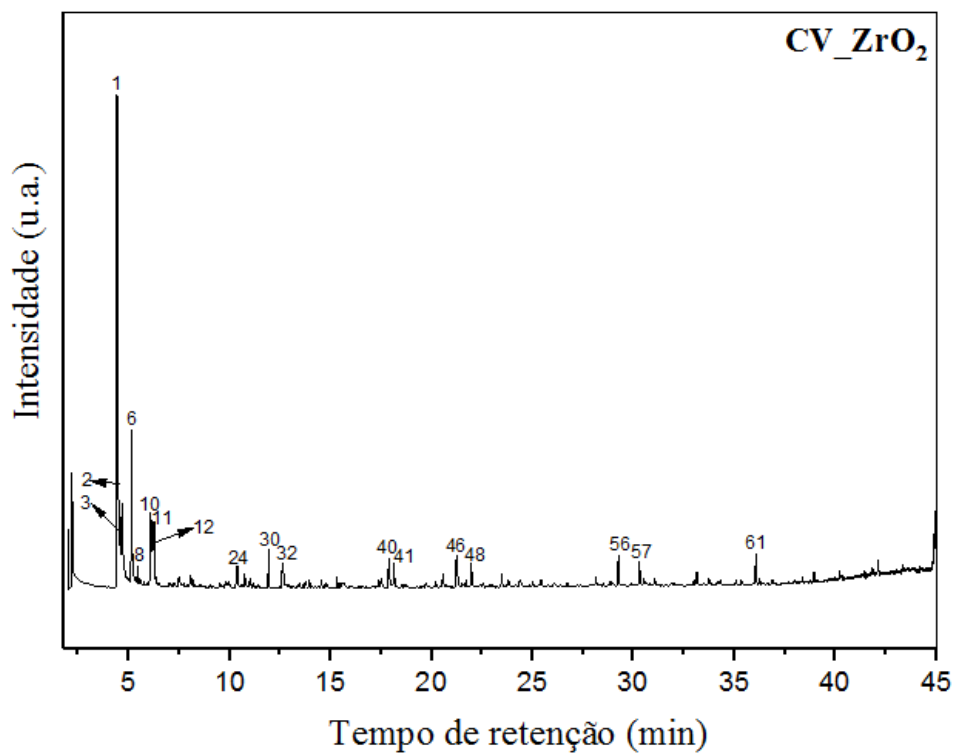
Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,534	Dióxido de carbono	38,16%
2	4,621	Isobutilenoepóxido	5,49%
3	4,813	1-Buteno	5,35%
4	5,031	Hidrogenisocianato	0,84%
5	5,140	1-Propanol, 2-metil	2,38%
6	5,244	1-Propeno-1-um	2,05%
7	5,426	1,3-Pentadieno	0,26%
8	5,530	Isopreno	0,25%
9	5,689	1,3-Ciclopentadieno	0,84%
10	5,857	Ciclopenteno	0,52%
11	6,232	1-Hexene	4,67%
12	6,459	Furano, 2-metil-	0,20%
13	7,138	1,3,5-Hexatrieno	0,13%
14	7,310	1-Pentino, 4-metil-	0,33%
15	7,396	3, Hexan-1-ol	0,28%
16	7,619	Benzeno	1,25%
17	7,798	1,3-Ciclohexadieno	0,77%
18	8,040	Ciclohexeno	0,22%
19	8,168	1-Hepteno	1,89%
20	8,374	Heptano	0,14%
21	8,646	Furano, 2,5-dimetil-	0,18%
22	9,135	1,5-Heptadieno, (E) -	0,13%
23	9,307	Propano, 2-nitro-	0,12%
24	10,052	Pirrole	0,68%
25	10,477	Tolueno	3,15%
26	11,102	1-Octeno	1,58%
27	12,664	Furfural	0,34%
28	13,714	o-Xileno	0,33%
29	13,996	Etilbenzeno	0,21%
30	14,605	1-Nonene	1,09%
31	14,814	Biciclo	0,33%
32	14,833	Estireno	0,37%
33	17,467	Pirazol-4-carboxaldeído, 1-metil-	0,27%
34	17,477	1-Propanona, 1- (5-metil-2-furanil) -	0,21%
35	17,944	Fenol	1,90%
36	18,267	1-Decene	0,92%
37	18,775	Octanal	0,53%
		Ácido carbâmico, metil-, 3-metilfenil	
38	20,630	Éster	0,44%

Continua

Continuação APÊNDICE R.

39	21,309	p-Cresol	4,25%
40	21,791	1-Undecene	0,79%
41	22,324	Nonanal	0,82%
42	24,155	1,12-Tridecadieno	0,22%
43	24,466	Fenol, 4-etil-	0,91%
44	25,109	1-Dodecene	0,59%
45	26,131	Benzofurano, 2,3-dihidro-	0,83%
46	26,218	5-Dodecine	0,30%
47	27,436	Ácido Nonanóico	0,87%
48	28,231	1-Trideceno	0,63%
49	30,599	Formiato cis-1-hidroxi-2-indanil	0,41%
50	31,164	1-Tetradeceno	0,84%
51	33,866	Benzeneacetonitrila, 4-hidroxi-	7,73%
52	34,213	,beta,-D-Glucopiranoze, 1,6-anidro-	1,13%
53	36,346	1-Tetradecanol	0,32%
54	38,461	1-Pentadeceno	0,54%

**APÊNDICE S - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA CASCA
DA VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR ZrO_2 A
600°C**



**APÊNDICE T - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA
CASCA DA VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR ZRO₂ A 600°**

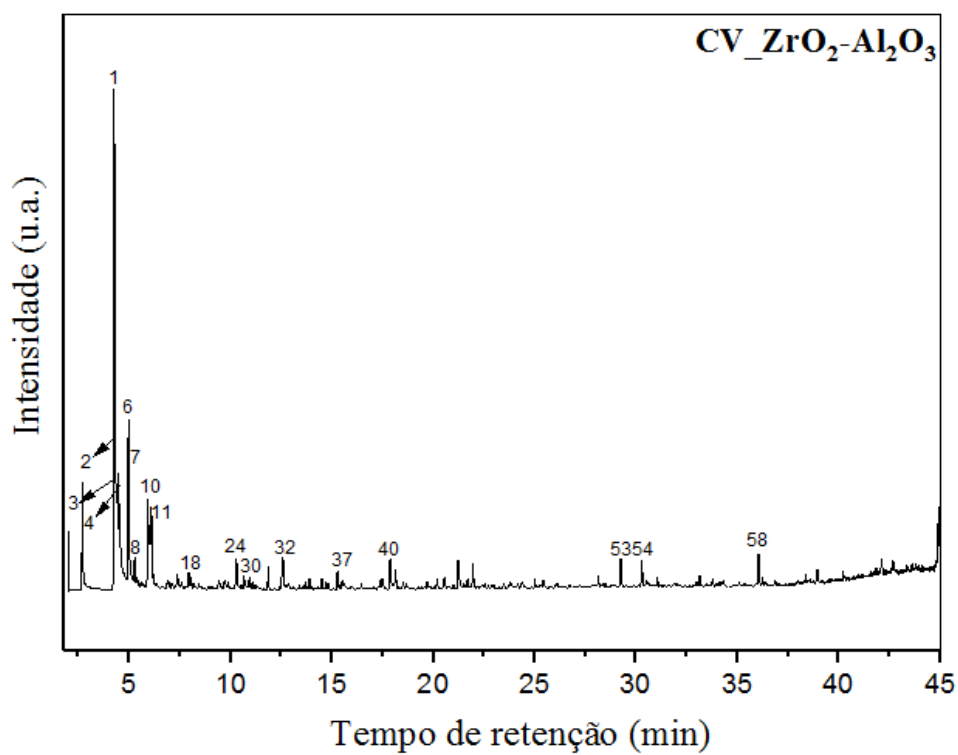
Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,349	Dióxido de carbono	32,79%
2	4,522	1,3-Butadino	2,62%
3	4,587	Acetaldeído	7,53%
4	4,870	Metilamina, N, N-dimetil-	1,36%
5	5,025	Butano, 2-metil-	0,15%
6	5,131	Acetona	7,95%
7	5,195	1,3-Pentadieno, (Z) -	0,39%
8	5,367	Ácido acético, metiléster	1,23%
9	5,488	1,3-Ciclopentadieno	0,54%
10	6,023	2-Pentanona	5,11%
11	6,179	2-Butanona	4,40%
12	6,223	2-Hidroxi-3-pentanona	1,76%
13	6,340	Furano, 2-metil-	0,24%
14	7,227	2-Butenal	0,15%
15	7,407	2-Propanona, 1-hidroxi-	0,68%
16	7,491	5-Hexen-2-ona	0,38%
17	8,060	1-Hepteno	0,83%
18	8,172	2,3-Pentanodiona	0,39%
19	9,519	1,4-Hexadieno, 3,3,5-trimetil-	0,15%
20	9,805	Ciclobutano, 1,2-bis (metileno) -	0,57%
21	9,963	1-Butino, 3,3-dimetil-	0,37%
22	10,288	1,2-Etanodiol, monoacetato	0,46%
23	10,330	Ácido acético, metiléster	0,31%
24	10,374	Tolueno	1,47%
25	10,737	Pentanal	0,91%
26	10,930	Ácido propanoico, 2-oxo-, metiléster	0,20%
27	10,973	2-Octeno	0,25%
28	11,007	1-Pentanol, 2-metil-	0,33%
29	11,152	Ciclopentanona	0,12%
30	11,928	4,4'-bi-4H-Pirano, 2,2 ', 6,6'-tetraquis (1,1-dimetiletil) -4,4'-dimetil-	1,09%
31	12,600	4-Metil-2H-pirano	0,88%
32	12,640	2-Ciclopenten-1-one	1,42%
33	13,753	2-Propanona, 1-acetiloxi	0,39%
34	13,940	Benzeno, 1,3-dimetil	0,46%
35	14,538	1-Nonene	0,42%
36	15,313	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	0,57%
37	15,629	6-Hidroxi-2,6-di-hidropiran-3-ona	0,56%
38	17,397	2-Furancarboxaldeído, 5-metil-	0,19%

Continua

Continuação APÊNDICE T.

39	17,506	Ciclohexano, 1-etenil-2-metil-, trans-	0,62%
40	17,879	Fenol	2,05%
41	18,132	Pentasiloxano, dodecametil-	0,48%
42	18,520	Pentasiloxano, dodecametil-	0,08%
43	19,698	2-Ciclopenten-1-ona, 2-hidroxi-3-metil-	0,34%
44	20,188	Biciclo [2,2,2] octano	0,18%
45	20,553	p-Cresol	0,82%
46	21,225	Benzeno, 1-etoxi-4-metil-	2,47%
47	21,692	1-Undecene	0,27%
48	21,953	Mequinol	1,66%
49	23,504	2,4-Diidroxibenzaldeído, derivado 2TMS	0,19%
50	23,807	Fenol, 3,4-dimetil-	0,64%
51	24,378	1,3-Ciclopentadieno, 5,5-dimetil-2-etil-	0,38%
52	25,015	1-Dodecene	0,18%
53	25,427	Creosol	0,49%
54	26,054	4-Etoxiestireno	0,52%
55	28,139	Ácido 5-clorovalérico, heptadeciléster	0,53%
56	29,236	Fenol, 5-etenil-2-metoxi-	1,94%
57	30,284	Fenol, 2,6-dimetoxi-	1,92%
58	30,502	Eugenol	0,46%
59	32,971	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	0,23%
60	33,154	Fenol, 2-metoxi-4- (2-propenil) -, acetato	0,96%
61	36,051	2C-E	1,34%
62	36,060	Fenol, 4-etenil-2,6-dimetoxi-	0,64%
63	36,263	1-Pentadeceno	0,32%
64	38,384	1-Octadecanol	0,14%
65	38,940	2- (2,5-dimetoxi-4-propilfenil) etanamina	0,59%

**APÊNDICE U - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA CASCA
DA VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR ZrO_2 -
 Al_2O_3 A $600^\circ C$**



**APÊNDICE V - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA
CASCA DA VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR $ZrO_2-Al_2O_3$ A 600°C**

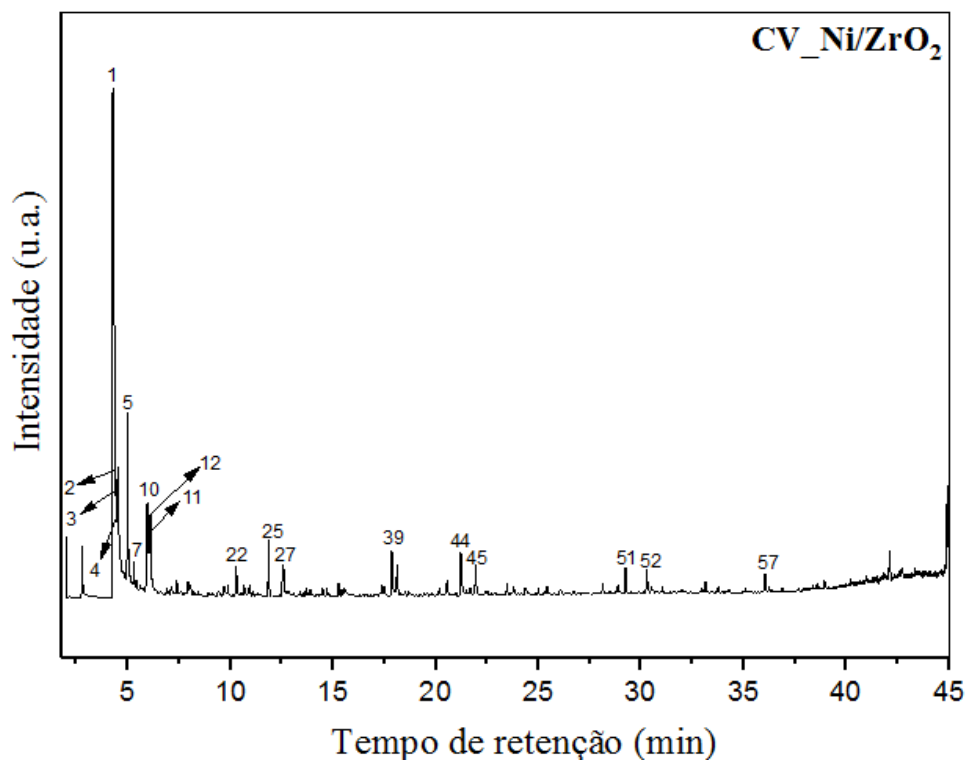
Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,233	Dióxido de carbono	37,93%
2	4,402	1,3-Butadiyne	3,46%
3	4,472	Propano	5,11%
4	4,509	Acetaldeído	4,40%
5	4,780	Metilamina, N, N-dimetil-	1,55%
6	4,955	Butano	4,71%
7	4,992	Acetona	4,91%
8	5,295	Ácido acético, metiléster	1,51%
9	5,418	1,3-Ciclopentadieno	0,59%
10	5,954	2-Pentanona	6,17%
11	6,101	2-Butanona	4,04%
12	6,213	Furano, 2-metil-	0,41%
13	6,910	1,3,5-Hexatrieno, (Z) -	0,37%
14	6,995	1,3-Ciclopentadieno, 1-metil-	0,13%
15	7,350	5-Hexen-2-ona	0,35%
16	7,393	Benzeno	0,51%
17	7,606	1-Buteno, 2,3-dimetil-	0,36%
18	7,962	1-Hepteno	1,01%
19	8,070	2,3-Pentanodiona	0,35%
20	9,431	1,2-Ciclononadieno	0,19%
21	9,447	3-Hepten-1-yne, (E) -	0,18%
22	9,729	Ciclobutano, 1,2-bis (metileno) -	0,55%
23	9,883	1-Butino, 3,3-dimetil-	0,40%
24	10,300	Tolueno	2,07%
25	10,676	Pentanal, 2,3-dimetil-	0,59%
26	10,931	2,4-Dimetil-1-hepteno	0,28%
27	10,945	1-Nonene	0,24%
28	11,084	2-Pentenal	0,28%
29	11,229	Decano	0,06%
30	11,871	4,4'-bi-4H-pirano, 2,2', 6,6'-tetraquis	0,98%
31	12,545	4-Metil-2H-pirano	0,76%
32	12,583	2-Ciclopenten-1-one	1,49%
33	13,716	2-Propanona, 1-acetiloxi	0,29%
34	13,900	Benzeno, 1,3-dimetil	0,56%
35	14,499	Ciclopropano, 1-heptil-2-metil-	0,45%
36	14,705	1,3,5,7-Ciclooctatetraeno	0,13%
37	15,271	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	0,83%

Continua

Continuação APÊNDICE V.

38	17,371	2-Furancarboxaldeído, 5-metil-	0,14%
39	17,482	Ciclohexano, 1-etenil-2-metil	0,53%
40	17,861	Fenol	1,49%
41	18,115	2,4-Diidroxiacetofenona, derivado 2TMS	0,37%
42	18,155	2-Undeceno, (Z) -	0,12%
43	20,181	Biciclo [2,2,2] octano	0,42%
44	20,552	p-Cresol	0,51%
45	20,986	Fenol, 2 metoxi	0,92%
46	21,223	Benzeno, 1-etoxi-4-metil-	0,16%
47	21,226	Benzeno, 1-etoxi-4-metil-	0,09%
48	21,691	1-Undecene	0,80%
49	21,953	4-metoxifenol, éter isopropílico	0,90%
50	25,012	1-Dodecene	0,32%
51	28,132	1-Trideceno	0,17%
52	28,139	Ciclodecano, metil-	0,22%
53	29,246	2-Metoxi-4-vinilfenol	1,02%
54	30,289	Fenol, 2,6-dimetoxi-	1,11%
55	31,056	1-Pentadeceno	0,33%
56	33,143	3- Metoxifenol	0,26%
57	33,799	Cetene	0,14%
58	36,051	Fenol, 4-etenil-2,6-dimetoxi	1,20%
59	36,257	1-Heptadeceno	0,14%
60	38,941	(E) -2,6-Dimetoxi-4- (prop-1-en-1-il) fenol	0,47%

**APÊNDICE W - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA CASCA DA
VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR NI/ZRO₂ A 600°C**



**APÊNDICE X - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA
CASCA DA VAGEM COM A ADIÇÃO DO CATALISADOR NI/ZRO₂ A 600°C**

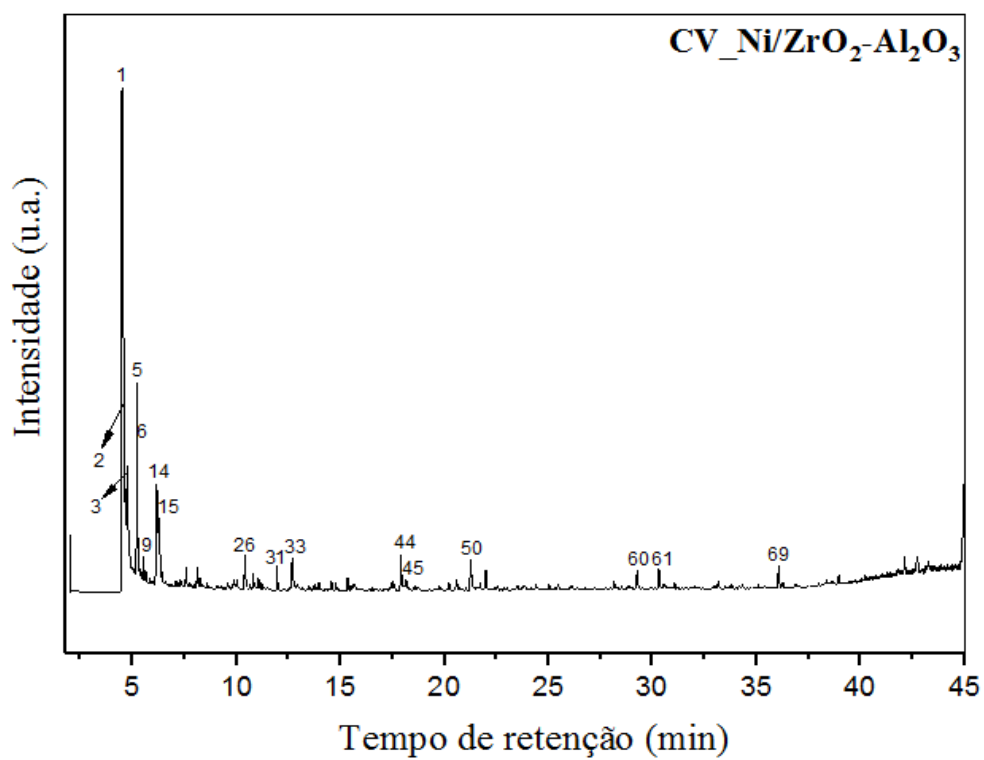
Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,226	Dióxido de carbono	37,21%
2	4,398	1,3-Butadiyne	3,65%
3	4,465	Acetaldeído	10,36%
4	4,748	Metilamina, N, N-dimetil-	1,84%
5	4,947	Butano	7,77%
6	5,075	1-Butino, 3-metil-	0,87%
7	5,252	Ácido acético, metiléster	1,59%
8	5,373	1,3-Ciclopentadieno	0,63%
9	5,565	1-Hexino	0,14%
10	5,917	2-Pentanona	4,02%
11	6,076	2-Butanona	3,80%
12	6,117	1-Hidroxi-2-butanona	1,07%
13	6,157	Ácido acético	1,39%
14	6,200	2-Ciclopenten-1-one	0,18%
15	7,078	2,3-Dimetil-1-hexeno	0,25%
16	7,350	Benzeno	0,63%
17	7,928	1-Hexanol, 3-metil	0,63%
18	8,043	2,3-Pentanodiona	0,46%
19	9,708	Ciclobutano, 1,2-bis (metileno) -	0,60%
20	9,870	1-Butino, 3,3-dimetil-	0,34%
21	10,241	1,2-Etanodiol, monoacetato	0,40%
22	10,275	Tolueno	1,21%
23	10,650	Heptanal, 2-metil-	0,74%
24	10,924	1-Octeno, 4-metil-	0,50%
25	11,863	1,2-Bis (trimetilsilil) benzeno	1,25%
26	12,537	4-Metil-2H-pirano	0,84%
27	12,576	2-Ciclopenten-1-one	1,31%
28	13,386	2-Heptanona, 3-metil-	0,26%
29	13,705	2-Propanona, 1-acetiloxi	0,40%
30	13,893	Benzeno, 1,3-dimetil	0,33%
31	14,498	1-Nonene	0,31%
32	14,698	1,3,5,7-Ciclooctatetraeno	0,11%
33	15,280	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	0,51%
34	15,434	Etanona, 1-2 (furanil) cetona	0,24%
35	15,586	Ácido 2-propenóico, éster 4-metilpentil	0,40%
36	17,364	2-Furancarboxaldeído, 5-metil-	0,14%
37	17,374	4-(2-propin-1-iloxi) fenol	0,22%

Continua

Continuação APÊNDICE X.

38	17,484	Ciclohexano, 1-etenil-2-metil-, trans-	0,42%
39	17,865	Fenol	1,93%
40	18,111	1-[2,4-Bis(trimetilsiloxi)fenil]-propan-1-ona	0,47%
41	19,705	2-Ciclopenten-1-ona, 2-hidroxi-3-metil-	0,20%
42	20,192	Biciclo	0,29%
43	20,561	p-Cresol	0,56%
44	21,233	Benzeno, 1-etoxi-4-metil-	2,19%
45	21,961	Mequinol	1,17%
46	23,809	Fenol, 3,4-dimetil-	0,17%
47	25,433	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3,4,5-tetrametil-	0,14%
48	25,441	Creosol	0,17%
49	28,136	Naftaleno, decahidro-1-pentadecil-5-Isopropil-3,3-dimetil-2-metileno-2,3-di-hidrofurano	0,14%
50	28,151	di-hidrofurano	0,18%
51	29,256	2-Metoxi-4-vinilfenol	1,21%
52	30,299	Fenol, 2,6-dimetoxi	1,32%
53	30,516	Eugenol	0,13%
54	32,991	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	0,15%
55	33,158	trans-isoeugenol	0,53%
56	35,093	Benzeno, 1,2,3-trimetoxi-5-metil-	0,13%
57	36,066	Fenol, 4-etenil-2,6-dimetoxi	1,25%
58	36,892	(E) -2,6-Dimetoxi-4-fenol	0,13%
59	38,959	Fenol, 2,6-dimetoxi-4- (2-propenil) -	0,54%

**APÊNDICE Y - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA CASCA DA
VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR NI/ZRO₂-AL₂O₃
A 600°C**



**APÊNDICE Z - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA
CASCA DA VAGEM COM ADIÇÃO DO CATALISADOR NI/ZRO₂-AL₂O₃ A 600°C**

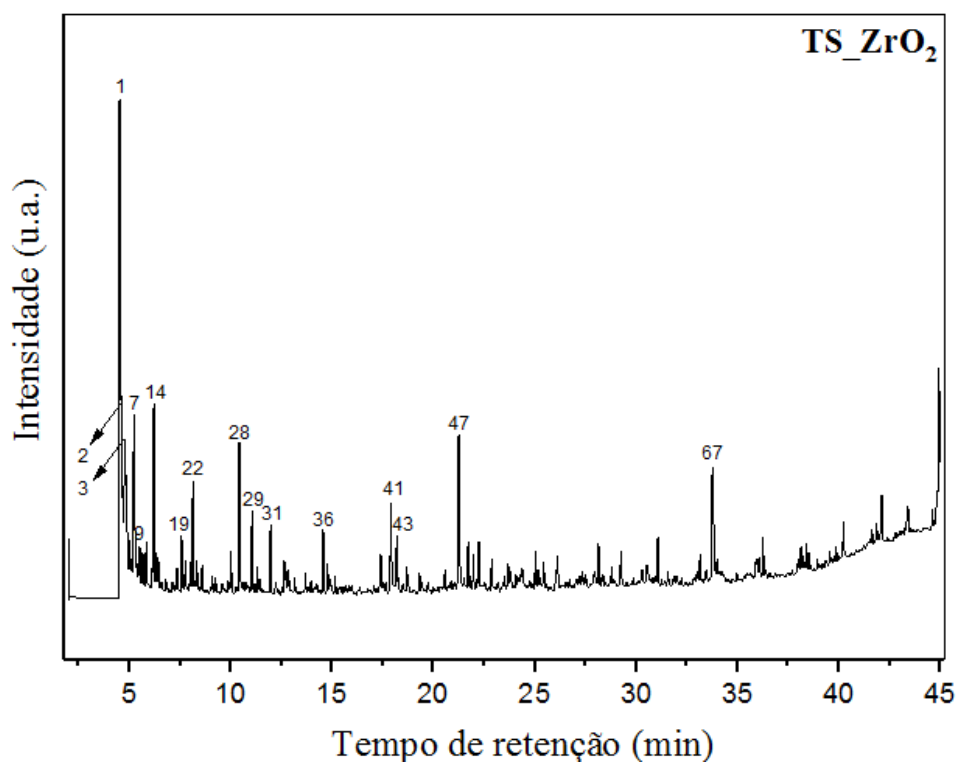
Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,495	Dióxido de carbono	32,34%
2	4,665	1,3-Butadiyne	3,61%
3	4,732	Acetaldeído	9,44%
4	4,985	Etanol	0,43%
5	5,018	Metilamina, N, N-dimetil-	1,69%
6	5,206	Acetona	7,95%
7	5,315	1-Butino, 3-metil-	1,34%
8	5,412	Ciclopropano, 1,1-dimetil-	0,49%
9	5,505	Ácido acético, metiléster	1,33%
10	5,624	1,3-Ciclopentadieno	0,93%
11	5,811	1-Hexyne	0,36%
12	5,863	Ácido propanóico, 2,3-dihidroxi-	0,28%
13	5,944	Furano, 2,5-dihidro-	0,28%
14	6,156	2-Butanona, 3-metil	5,27%
15	6,296	Ácido acético	4,73%
16	6,408	Furano, 2-metil-	0,65%
17	6,563	2-Hexyne	0,30%
18	7,088	1,3-Ciclohexadieno	0,09%
19	7,305	2,3-Dimetil-1-hexeno	0,31%
20	7,568	Benzeno	0,93%
21	8,116	1-Hexanol, 3-metil-	0,91%
22	8,232	2,3-Pentanodiona	0,35%
23	9,567	1,5-Heptadieno, 3,4-dimetil-	0,09%
24	9,867	Ciclobutano, 1,2-bis (metileno) -	0,46%
25	10,012	1-Butino, 3,3-dimetil-	0,37%
26	10,417	Tolueno	1,74%
27	10,789	Heptanal, 2-metil-	0,79%
28	10,980	Ciclopentano, 1,2,3-trimetil-	0,30%
29	11,047	1-Pentanol, 2-metil	0,57%
30	11,200	Ciclopentanona	0,08%
31	11,953	1,2-Benzisotiazol-3-amina	1,39%
32	12,640	4-metil-2H-pirano	0,64%
33	12,683	2-Cyclopenten-1-one	1,35%
34	13,791	2-propanona, 1-acetiloxi	0,34%
35	13,965	Benzeno, 1,3-dimetil	0,40%
36	14,562	1-Nonene	0,43%
37	14,775	1,3,5,7-Ciclooctatetraeno	0,32%

Continua

Continuação APÊNDICE Z.

38	15,345	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	0,51%
39	15,501	Ciclopenteno, 1,2,3-trimetil-	0,09%
40	15,661	1,5-Hexadieno, 3-metil-	0,27%
41	15,669	2(5H)-Furanona	0,22%
42	17,425	2-Furancarboxaldeído, 5-metil-	0,09%
43	17,543	Ciclohexano, 1-etenil-2-metil-, trans-	0,51%
44	17,899	Fenol	1,96%
45	18,146	Pentasiloxano, dodecametil-	1,02%
46	19,580	3-Undeceno, 6-metil-, (E) -	0,25%
47	19,745	1,3-Ciclopentanodiona, 2-metil	0,09%
48	20,223	4-Decine	0,11%
49	20,587	p-Cresol	0,55%
50	21,253	Benzeno, 1-etoxi-4-metil-	1,75%
51	21,713	1-Undecene	0,28%
52	21,982	Mequinol	0,98%
53	23,508	Ácido 2,6-dihidroxibenzoico	0,27%
54	23,822	Fenol, 3,4-dimetil-	0,38%
55	25,028	1-Dodecene	0,36%
56	25,455	Creosol	0,37%
57	26,114	Ftalano	0,19%
58	28,150	Ciclohexano, 2,4-diisopropil-	0,38%
59	28,891	Ciclohexasiloxano, dodecametil-	0,20%
60	29,258	2-Metoxi-4-vinilfenol	1,11%
61	30,301	Fenol, 2,6-dimetoxi-	1,09%
62	30,517	Eugenol	0,33%
63	31,063	1-Pentadeceno	0,20%
64	32,227	Benzeno, 2-metil-1,4-bis (1-metiletil) -	0,19%
65	32,995	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	0,21%
66	33,160	trans-Isoeugenol	0,53%
67	33,810	Cetene	0,22%
68	34,333	6-Metoxi-3-metilbenzofurano	0,25%
69	36,067	Fenol, 4-etenil-2,6-dimetoxi-	1,22%
70	38,958	Fenol, 2,6-dimetoxi-4- (2-propenil) -	0,51%

**APÊNDICE AA - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA TORTA
DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO CATALISADOR ZrO_2 A
600°C**



**APÊNDICE BB - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA
BIOMASSA TORTA DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO CATALISADOR ZRO₂ A
600°C**

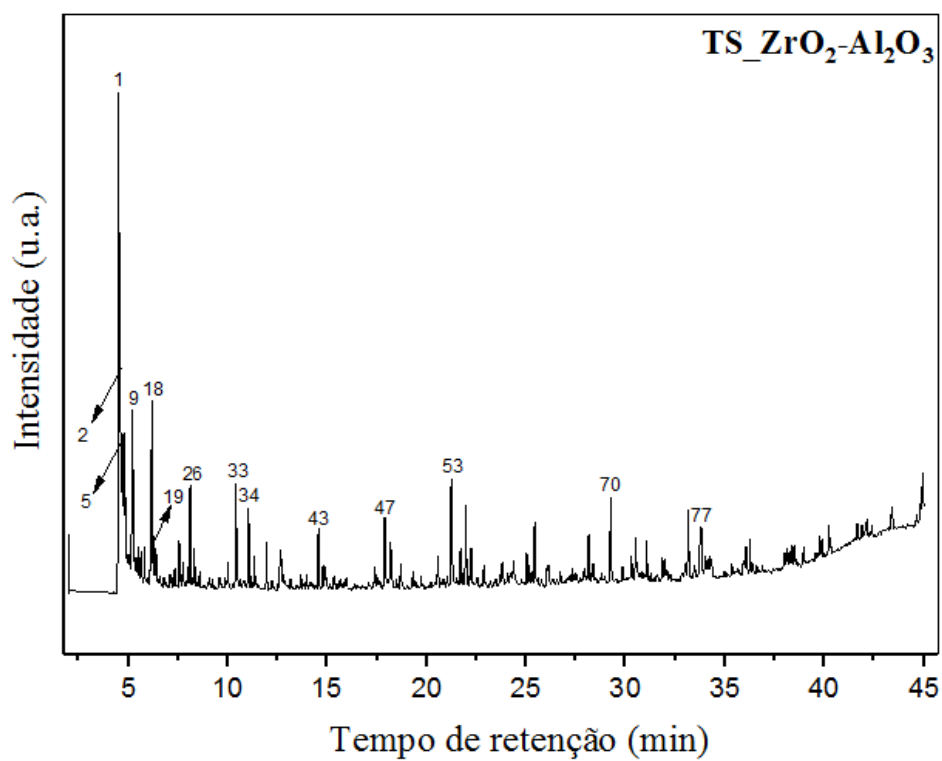
Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,507	Dióxido de carbono	14,88%
2	4,587	Ácido Butanóico	6,74%
3	4,786	1-Buteno	5,64%
4	4,866	Metanotiol	2,39%
5	5,005	Hidrogenisocianato	1,74%
6	5,100	Butano, 2-metil-	0,27%
7	5,212	1-Butanol, 3-metil-	5,33%
8	5,339	1,3 Pentadieno	0,36%
9	5,494	1-butino, 3-metil-	1,07%
10	5,612	Dissulfeto de carbono	0,49%
11	5,647	Biciclo -7-5-eno-2-carbonitrila	0,51%
12	5,823	Ciclopenteno	0,86%
13	6,080	Ciclopropano, 1-propenil-	0,45%
14	6,195	1-Hexene	4,60%
15	6,313	2-pentanona, 3-metil-	0,73%
16	6,415	Furano, 2-metil-	0,65%
17	6,760	2-Hexino	0,19%
18	7,312	4-Hexen-1-ol	0,53%
19	7,533	Benzeno	1,26%
20	7,727	1,3,5-Hexatrieno, (Z) -	0,76%
21	7,963	Ciclohexano	0,55%
22	8,092	1-hepteno	2,28%
23	8,295	Heptano	0,55%
24	8,556	2-Ciclopenten-1-ona, 3 metil	0,51%
25	9,040	1,5-heptadieno, (E) -	0,37%
26	9,825	Piridina	0,26%
27	10,002	Pirrole	0,92%
28	10,413	Tolueno	3,52%
29	11,042	1-Octeno	1,53%
30	11,317	Octano	0,41%
31	11,955	4,4'-bi-4H-pirano, 2,2 ', 6,6'-tetraquis	1,35%
32	12,631	Furfural	0,78%
33	12,685	Furano, 3-metil-	0,28%
34	12,803	1H-pirrol, 3-metil-	0,53%
35	13,676	Etilbenzeno	0,18%
36	14,554	1-Nonene	1,38%
37	14,762	Estireno	0,65%

Continua

Continuação APÊNDICE BB.

38	14,854	Octano,2,4,6-trimetil	0,19%
39	15,149	Cicloocteno, (Z) -	0,47%
40	17,394	Pirazol-4-carboxaldeído, 1-metil-	0,79%
41	17,887	Fenol	2,40%
42	18,140	2,5-Diidroxiacetofenona	0,30%
43	18,185	1-Decene	1,25%
44	18,686	Octanal	0,43%
45	19,305	Cicloheptanona	0,43%
46	20,564	Fenol, 2-metil-	0,57%
47	21,240	p-Cresol	5,27%
48	21,705	Ciclopropano, nonil-	0,89%
49	21,969	Fenol, 2-metoxi-	0,56%
50	22,236	Nonanal	0,76%
51	22,871	5-Undecino	0,66%
52	23,681	Benzilnitrila	0,76%
53	23,797	Fenol, 2,5-dimetil-	0,21%
54	25,026	1-Dodecene	0,76%
55	25,153	2-Decanone	0,44%
56	25,433	Fenol, 4-metoxi-3-metil-	0,54%
57	26,050	Benzofurano, 2,3-dihidro-	0,46%
58	26,120	8-dodecenol	0,78%
59	27,348	Ácido tridecanóico	0,20%
60	28,143	1-Trideceno	0,86%
61	28,785	Indole	0,44%
62	29,248	2-Metoxi-4-vinilfenol	0,56%
63	31,064	1-Tetradeceno	0,95%
64	31,570	Indol, 3-metil-	0,39%
65	33,020	Ciclopenteno, 1-octil-	0,09%
66	33,151	Fenol, 2-metoxi-4- (1-propenil) -, (Z) -	0,51%
67	33,771	Benzeneacetonnitrila, 4-hidroxi-	7,14%
68	35,911	1,3-Tetradeceno	0,45%
69	35,966	Ciclododeceno	0,30%
70	36,061	Fenol, 4-etenil-2,6-dimetoxi-	0,32%
71	36,263	1-pentadeceno	0,74%
72	38,013	1,7-hexadecadieno	0,20%
73	38,136	8-Heptadeceno	0,78%
74	38,230	1-Octadeceno	0,34%
75	38,383	1-Nonadecene	0,56%
76	38,506	Heneicosano	0,17%
77	39,359	1,4-diazabíciclo [4,3,0] 3-metil	0,22%
78	39,556	Benzofuro, pirimidin-4(3H)-ona	0,23%
79	39,874	Oxirano, hexadecil-	0,12%

**APÊNDICE CC - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA TORTA
DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO CATALISADOR ZrO_2 -
 Al_2O_3 A $600^\circ C$**



**APÊNDICE DD - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA
BIOMASSA TORTA DA SEMENTE COM
ADIÇÃO DO CATALISADOR $ZrO_2-AL_2O_3$ A 600°C**

Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,504	Dióxido de carbono	18,21%
2	4,588	Ácido butanóico	3,68%
3	4,670	1,3-Butadieno	1,04%
4	4,741	Propano	1,17%
5	4,774	1-Buteno	4,85%
6	4,854	Metanotiol	2,86%
7	5,019	Hidrogenisocianato	1,54%
8	5,085	Butano, 2-metil-	0,28%
9	5,209	1-Butanol, 2-etil-	6,21%
10	5,329	1,3-Pentadieno, (Z) -	0,87%
11	5,425	2-Buteno, 2-metil	0,21%
12	5,492	1-Butino, 3-metil-	1,51%
13	5,637	1,3-Ciclopentadieno	0,70%
14	5,648	Dissulfeto de carbono	0,71%
15	5,822	Ciclopenteno	1,02%
16	5,942	Furano, 2,3-dihidro-	0,23%
17	6,070	Ciclopropano, 1-propenil-	0,45%
18	6,185	1-Hexene	4,37%
19	6,306	2-Pentanona, 3-metil-	1,06%
20	6,408	Furano, 2-metil-	0,74%
21	6,570	2-Hexyne	0,38%
22	7,337	4-Hexen-1-ol	0,64%
23	7,556	Benzeno	1,18%
24	7,747	1,3,5-Hexatrieno, (Z) -	0,62%
25	7,982	Ciclohexeno	0,39%
26	8,113	1-Hepteno	1,99%
27	8,226	2,3-Pentanodiona	0,09%
28	8,317	Heptano	0,72%
29	8,584	2-Ciclopenten-1-ona, 3 metil	0,28%
30	9,071	1,5-Heptadieno, (E) -	0,23%
31	9,820	Piridina	0,25%
32	10,002	Pirrole	0,80%
33	10,413	Tolueno	3,77%
34	11,044	1-Octeno	1,48%
35	11,321	Octano	0,51%
36	11,954	4,4'-bi-4H-pirano, 2,2-4,4'-dimetil-	0,66%
37	12,636	Furfural	0,65%

Continua

Continuação APÊNDICE DD.

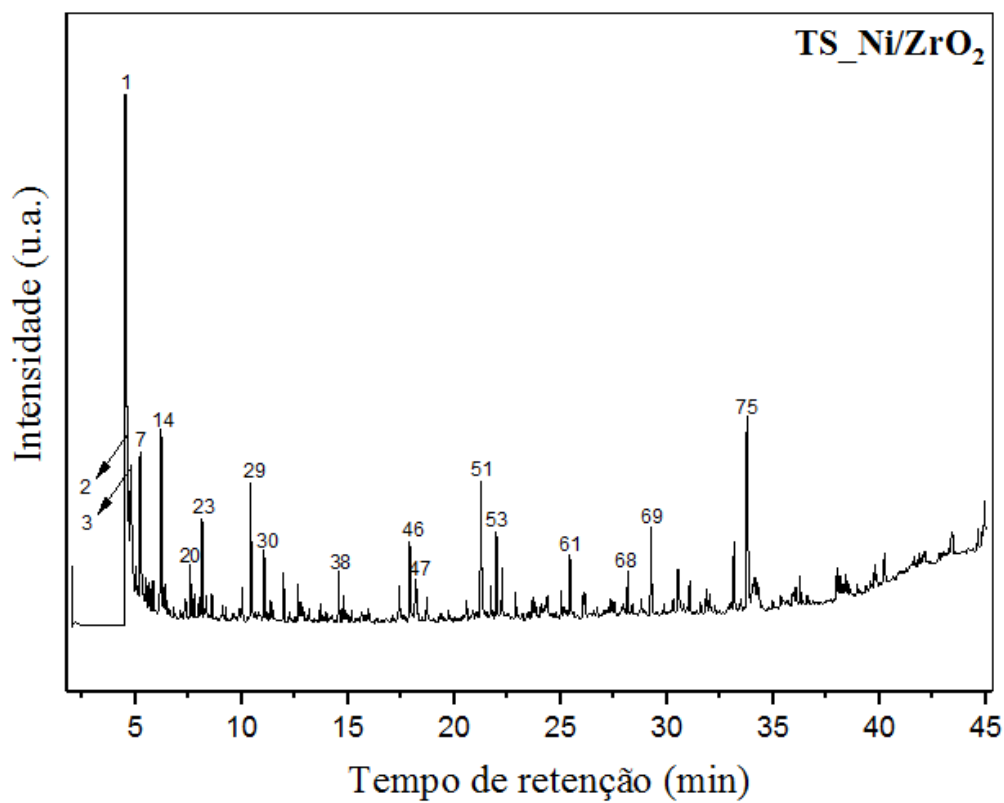
38	12,694	Furano, 3-metil-	0,57%
39	12,803	1H-pirrol, 3-metil-	0,40%
40	13,149	Pirazina	0,22%
41	13,679	Etilbenzeno	0,17%
42	13,964	o-Xileno	0,16%
43	14,557	1-Nonene	1,22%
44	14,765	Estireno	0,61%
45	14,857	Nonane	0,45%
46	17,395	Pirazol-4-carboxaldeído, 1-metil-	0,58%
47	17,886	Fenol	1,99%
48	18,188	1-Decene	0,97%
49	18,272	Benzonitrila	0,16%
50	18,690	Octanal	0,57%
51	19,308	Cicloheptanona	0,20%
52	20,563	Fenol, 2-metil-	0,66%
53	21,240	p-Cresol	4,40%
54	21,707	Ciclopropano, nonil-	0,73%
55	21,967	Fenol, 2-metoxi-	0,90%
56	22,239	Nonanal	0,57%
57	22,873	5-Undecino	0,30%
58	23,683	Benzilnitrila	0,48%
59	23,798	Fenol, 2,5-dimetil-	0,59%
60	24,375	Fenol, 4-etil-	0,53%
61	25,027	1-Dodecene	0,68%
62	25,153	2-Decanone	0,47%
63	25,281	Dodecane	0,20%
64	25,430	Fenol, 4-metoxi-3-metil-	0,84%
65	26,055	Benzofurano, 2,3-dihidro-	0,27%
66	26,122	6-Dodecine	0,63%
67	28,147	1-Trideceno	0,92%
68	28,373	Etil 2 - [(4-metilfenil) amino] propanoato	0,18%
69	28,785	Indole	0,27%
70	29,249	2-metoxi-4-vinilfenol	1,03%
71	30,294	Fenol, 2,6-dimetoxi-	0,26%
72	30,510	Eugenol	0,76%
73	31,067	1-Tetradeceno	0,90%
74	31,569	Indol, 3-metil-	0,29%
75	31,851	Benzaldeído, 3-isopropoxi-4-metoxi-	0,36%
76	33,152	Fenol, 2-metoxi-4- (2-propenil) -, acetato	0,87%
77	33,763	Benzeneacetonnitrila, 4-hidroxi-	2,80%
78	33,992	Tetradecene	0,54%
79	35,912	Ciclododeceno	0,24%

Continua

Continuação APÊNDICE DD.

80	35,965	1,3-Tetradecadieno	0,24%
		Furano, 2,3-dihidro-2,2-dimetil-3- (1-	
81	36,044	metiletenil) -5- (1-metiletil) -	0,20%
82	36,062	Fenol, 4-etenil-2,6-dimetoxi-	0,42%
83	36,266	1-Pentadeceno	0,76%
84	37,993	2-Butanona, 4- (4-hidroxi-3-metoxifenil) -	0,29%
85	38,141	9-octadeceno, (E) -	0,64%
86	38,236	Ciclopentano, (2-hexiloctil) -	0,20%
87	38,385	1-Nonadecene	0,23%
88	38,508	Nonadecane	0,21%
89	39,771	Coniferilaldeído, 2-metilpropil éter	0,32%
90	39,873	Tridecano, 7-ciclohexil-	0,20%

**APÊNDICE EE - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA TORTA DA
SEMENTE COM ADIÇÃO DO CATALISADOR NI/ZRO₂ A
600°C**



**APÊNDICE FF - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA
BIOMASSA TORTA DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO CATALISADOR NI/ZRO₂ A**

600°C

Continua

Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,504	Dióxido de carbono	20,88%
2	4,672	1,3-Butadiyne	4,04%
3	4,781	1-Buteno	3,80%
4	4,861	Metanotiol	2,20%
5	5,002	Hidrogenisocianato	0,89%
6	5,090	Butano, 2-metil-	0,64%
7	5,209	1-Butanol, 3-metil-	5,61%
8	5,336	1-Butino, 3-metil-	0,89%
9	5,420	2-Penteno	0,40%
10	5,492	2-Pentyne	1,22%
11	5,644	1,3-Ciclopentadieno	1,34%
12	5,820	Ciclopenteno	1,03%
13	6,082	Ciclopropano, 1-propenil-	0,45%
14	6,194	1-Hexene	4,76%
15	6,312	2-Pentanona, 3-metil-	0,66%
16	6,412	Furano, 2-metil-	0,71%
17	6,521	2,4-Hexadieno	0,15%
18	6,733	2-Hexino	0,17%
19	7,289	4-Hexen-1-ol	0,56%
20	7,513	Benzeno	1,35%
21	7,700	1,3,5-Hexatrieno, (Z) -	0,58%
22	7,938	Ciclohexeno	0,41%
23	8,069	1-Hepteno	1,87%
24	8,272	Heptano	0,45%
25	8,537	2-Ciclopenten-1-ona, 3 metil	0,38%
26	9,029	1,5-Heptadieno, (E) -	0,16%
27	9,796	Piridina	0,42%
28	9,964	Pirrole	0,74%
29	10,377	Tolueno	2,72%
30	11,010	1-Octeno	1,46%
31	11,288	Octano	0,20%
32	11,398	Ácido 2-piperidinocarboxílico	0,20%
33	11,929	(1,1-dimetiletil) -4,4'-dimetil-	0,45%
34	12,605	Furfural	0,91%
35	12,779	1H-Pirrol, 3-metil-	0,41%
36	13,656	Etilbenzeno	0,18%
37	13,936	1,5-Decadiyne	0,13%

Continua

Continuação APÊNDICE FF.

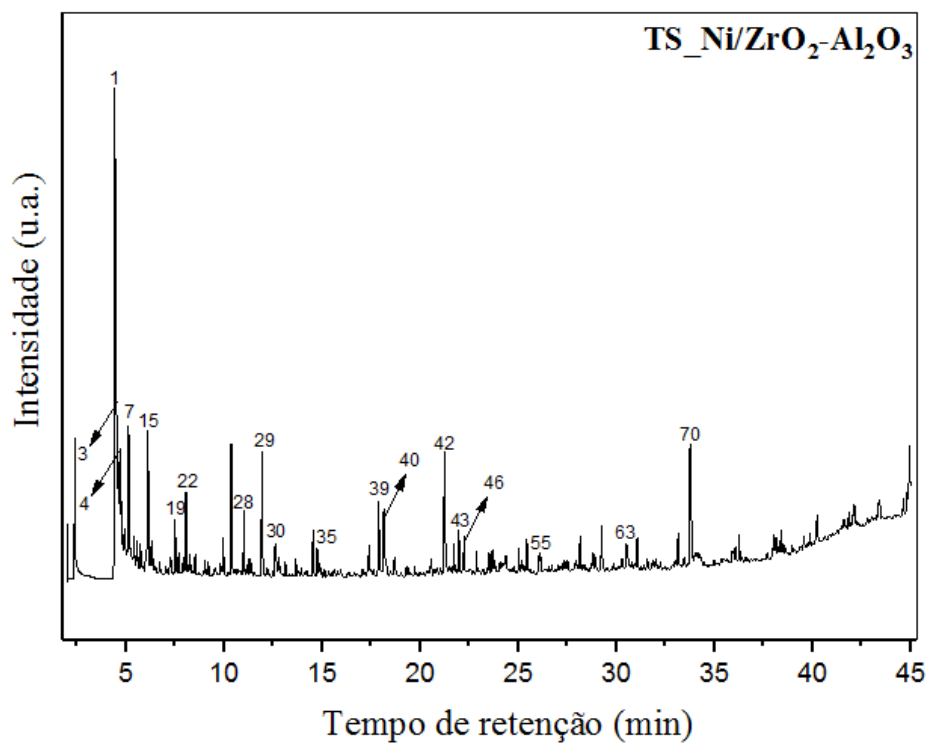
38	14,537	1-Nonene	1,09%
39	14,745	Estireno	0,59%
40	14,838	Octano, 2,4,6-trimetil-	0,07%
41	14,974	Heptanal	0,08%
42	15,132	Cicloocteno, (Z) -	0,12%
43	15,645	Ciclopentanona	0,18%
44	15,951	1,2-Ciclopentanodiona	0,21%
45	17,398	Pirazol-4-carboxaldeído, 1-metil-	0,92%
46	17,889	Fenol	1,86%
47	18,189	1-d=Decene	1,08%
48	18,689	Octanal	0,59%
49	19,301	Cicloheptanona	0,17%
50	20,557	Fenol, 2-metil-	0,47%
51	21,229	p-Cresol	3,58%
52	21,700	Ciclopropano, octil-	0,61%
53	21,960	Fenol, 2-metoxi-	1,27%
54	22,232	Nonanal	0,95%
55	22,866	5-Trideceno	0,47%
56	23,678	Benzilnitrila	0,56%
57	23,800	Fenol, 2,5-dimetil-	0,21%
58	24,374	Fenol, 4-etil-	0,20%
59	25,029	1-Trideceno	0,28%
60	25,149	2-Decanone	0,24%
61	25,428	Fenol, 4-metoxi-3-metil-	1,21%
62	26,047	Benzofurano, 2,3-dihidro-	0,60%
63	26,118	8-Dodecen-1-ol	0,57%
64	27,355	Ácido tetradecanóico	0,55%
65	27,495	Biciclo [6,4,0] dodeca-9,11-dieno	0,41%
66	28,141	1-Trideceno	0,40%
67	28,149	Acetaleído	0,43%
68	29,250	2-Metoxi-4-vinilfenol	1,46%
69	30,509	Eugenol	1,00%
70	31,066	1-Tetradeceno	0,72%
71	31,576	Indol, 3-metil-	0,37%
72	31,852	Benzaldeído, 3-hidroxi-4-metoxi-	0,34%
73	33,151	Eugenol	0,76%
74	33,159	Fenol, 2-metoxi-4- (1-propenil) -, (Z) -	0,38%
75	33,763	Benzeneacetonnitrila, 4-hidroxi-	6,43%
76	34,000	Tetradecano	0,91%
77	34,137	4- (t-butil) benzaldeído	0,72%
78	34,257	Acetato de 5-acetil-2-metoxifenil	0,36%
79	36,066	Fenol, 4-etenil-2,6-dimetoxi-	0,47%

Continua

Continuação APÊNDICE FF.

80	36,266	1-Pentadeceno	0,55%
81	38,006	Naftaleno	0,41%
82	38,013	1,7-Hexadecadieno	0,27%
83	38,131	Z-5-Nonadecene	0,65%
84	38,383	1-Nonadecene	0,52%
85	39,774	Fenol, 4- (3-hidroxi-1-propenil)	0,29%

**APÊNDICE GG - CROMATOGRAMA DE ÍON TOTAL DA
PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA TORTA
DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO CATALISADOR
NI/ZRO₂-AL₂O₃ A 600°C**



**APÊNDICE HH - PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA DA BIOMASSA
TORTA DA SEMENTE COM ADIÇÃO DO CATALISADOR NI/ZRO₂-AL₂O₃ A
600°C**

Sequência	Tempo de Retenção	Composto	Rendimento
1	4,246	Dióxido de carbono	24,33%
2	4,484	Propano	1,22%
3	4,525	1-Buteno	4,37%
4	4,605	Metanotiol	2,33%
5	4,749	Hidrogenisocianato	2,24%
6	4,995	Butano, 2-metil-	0,26%
7	5,116	1-Butanol, 3-metil-	5,04%
8	5,239	1-Butino, 3-metil-	0,68%
9	5,325	2-Penteno	0,14%
10	5,396	Propano, 1,3-dicloro-	0,91%
11	5,579	Biciclo [2,1,0] pentano	0,38%
12	5,728	Ciclopenteno	0,64%
13	5,991	Ciclopropano, 1-propenil-	0,24%
14	6,106	1-Hexene	0,17%
15	6,226	2-Pentanona, 3-metil-	3,87%
16	6,326	Furano, 2-metil-	0,54%
17	7,266	4-Hexen-1-ol	0,66%
18	7,487	Benzeno	0,47%
19	7,678	1,3,5-Hexatrieno, (Z) -	1,37%
20	7,914	Ciclohexeno	0,53%
21	8,047	1-Hepteno	0,18%
22	8,253	Heptano	1,63%
23	8,517	2-Ciclopenten-1-ona, 3 metil	0,42%
24	9,009	1,5-Heptadieno, (E) -	0,38%
25	9,771	Piridina	0,18%
26	9,948	Pirrole	0,48%
27	10,361	Tolueno	0,83%
28	10,994	1-Octeno	3,05%
29	11,921	4,4'-bi-4H-pirano, 2,2 ', -4,4'-Dimetil-	1,35%
30	12,594	Furfural	2,20%
31	12,655	1H-Pirrol, 3-metil-	0,79%
32	12,769	Biciclo [2,2,1] hept-2-eno, 1-metil-	0,40%
33	13,647	Etilbenzeno	0,49%
34	14,530	1-Nonene	0,17%
35	14,737	Estireno	1,03%

Continua

Continuação APÊNDICE HH

36	15,625	Ciclopentanona	0,68%
37	15,935	1,2-Ciclopentanodiona	0,17%
38	17,379	2- (1H-pirazol-3-il) acetaldeído	0,39%
39	17,872	Fenol	0,86%
40	18,135	3-Etoxi-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-trisiloxano	2,06%
41	20,554	Fenol, 2-metil-	0,99%
42	21,229	p-Cresol	0,45%
43	21,700	1-Decene	4,25%
44	21,783	1-Undecene	0,98%
45	21,942	Fenol, 2-metoxi-	0,28%
46	22,216	Nonanal	1,00%
47	22,851	5-Dodecine	0,85%
48	23,504	Ácido 2,6-dihidroxibenzoico	0,44%
49	23,677	Benzilnitrila	0,22%
50	23,781	Fenol, 2,5-dimetil-	0,80%
51	24,354	Fenol, 4-etil-	0,20%
52	25,012	1-Trideceno	0,43%
53	25,140	2-Decanone	0,60%
54	25,416	Fenol, 4-metoxi-3-metil-	0,46%
55	26,038	Benzofurano, 2,3-dihidro-	1,08%
56	26,108	8-Dodecen-1-ol	0,71%
57	27,357	Ácido Nonanóico	0,57%
58	27,486	Biciclo [6,4,0] dodeca-9,11-dieno	0,34%
59	28,133	1-Trideceno	0,45%
60	28,141	7-Tetradeceno	0,40%
61	28,772	Indole	0,38%
62	29,237	2-Metoxi-4-vinilfenol	0,27%
63	30,498	Eugenol	1,27%
64	31,057	1-Tetradeceno	0,98%
65	31,561	Indol, 3-metil-	0,40%
66	33,000	Ácido 3-decanóico	0,27%
67	33,143	Fenol, 2-metoxi-4- (1-propenil) -, (Z) -	0,23%
68	33,456	Biciclo [3,1,0] hexan-3-ol, 4-metileno	0,66%
69	33,766	Benzeneacetoneitrila, 4-hidroxi-	0,31%
70	33,985	Pentadeceno	6,54%
71	33,994	Hexadecano	0,24%
72	34,127	,beta,-D-Glucopiranoose, 1,6-anidro-	0,19%
73	34,248	Acetato de 5-acetil-2-metoxifenil	0,62%
74	34,254	Apocinina	0,29%
75	36,065	Fenol, 4-etenil-2,6-dimetoxi-	0,22%
76	36,264	1-Heptadeceno	0,52%

Continua

Continuação APÊNDICE HH

77	38,013	9-Octadecino	0,60%
78	38,122	1-Octadecino	0,75%
79	38,384	1-Nonadecene	0,80%
80	39,548	Benzofuro [3,2-d] pirimidin-4 (3H) -ona	0,62%
81	52,356	2-Pentino	0,20%