



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DJHONY BARBOSA DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE COBALTO NA PIRÓLISE DE
RESÍDUO OLEOSO INDUSTRIAL E ÁCIDOS GRAXOS VISANDO A GERAÇÃO
DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

RECIFE

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DJHONY BARBOSA DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE COBALTO NA PIRÓLISE DE
RESÍDUO OLEOSO INDUSTRIAL E ÁCIDOS GRAXOS VISANDO A GERAÇÃO
DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

TCC apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador(a): José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Coorientador(a): Santiago Arias Henao

RECIFE

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Oliveira, Djhony Barbosa de .

Avaliação de catalisadores à base de cobalto na pirólise de resíduo oleoso industrial e ácidos graxos visando a geração de biocombustíveis / Djhony Barbosa de Oliveira. - Recife, 2023.

84 : il., tab.

Orientador(a): José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Coorientador(a): Santiago Arias Henao

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2023.

Inclui referências, apêndices.

1. Catalisadores à base de cobalto. 2. Desoxigenação. 3. Pirólise. 4. Óleo residual. 5. Ácidos graxos. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. (Orientação). II. Henao, Santiago Arias. (Coorientação). IV. Título.

660 CDD (22.ed.)

DJHONY BARBOSA DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE COBALTO NA PIRÓLISE DE
RESÍDUO OLEOSO INDUSTRIAL E ÁCIDOS GRAXOS VISANDO A GERAÇÃO
DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

TCC apresentado ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito para a obtenção
do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em 21 de setembro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 JOSE GERALDO DE ANDRADE PACHECO FILHO
Data: 21/11/2023 23:07:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 JOSE MARCOS FRANCISCO DA SILVA
Data: 22/11/2023 08:47:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 JUAN FELIPE GONZALEZ ALBA
Data: 22/11/2023 12:55:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profº. Dr. Juan Felipe González Alba (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A minha família por todo o apoio durante o meu processo de formação profissional.

Aos meus orientadores e professores por todos os ensinamentos e apoio durante o meu desenvolvimento no curso e no projeto de pesquisa.

Aos meus colegas por todas as formas de contribuição que me ajudaram a trilhar este caminho.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do **Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP**, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Em particular ao **PRH 30.1**, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Resíduos de refino de óleos vegetais são ricos em ácidos graxos, impróprios para consumo humano e animal, se tornando fortes candidatos como fonte alternativa de biomassa para geração de produtos alto valor agregado, dentre eles os biocombustíveis. A pirólise da biomassa é um método promissor para produção de biocombustíveis. Neste trabalho foram estudadas a pirólise catalítica e não catalítica de ácidos esteárico, oleico, linoleico e resíduo oleoso industrial usando catalisadores à base de cobalto, com o objetivo de avaliar a distribuição dos produtos e a eficiência dos catalisadores. Os catalisadores foram sintetizados a partir de um precursor hidróxido duplo lamelar e por impregnação em alumina. Na caracterização dos catalisadores, resultados similares foram analisados para o DRX, apresentando a forma de espinélio Co_3O_4 , e ambos os catalisadores foram identificados como materiais mesoporosos pela análise textural. Porém, para a análise de redução a temperatura programada, foram identificadas diferentes interações entre cobalto e alumínio em cada catalisador. A pirólise térmica e catalítica foi realizada a 500°C em micro reator. Para a pirólise catalítica, o óleo residual e os ácidos graxos foram impregnados nos catalisadores de acordo com a proporção de óleo : catalisador de 1:5. Na pirólise dos ácidos graxos, foram gerados principalmente hidrocarbonetos, especialmente alcenos e alcanos, e à medida que se aumentam as insaturações, produtos de cadeias menores são gerados, há maior aumento da conversão e geração de oxigenados, podendo estarem relacionadas principalmente com os mecanismos de reações de desoxigenação direta e indireta. Foram obtidas conversões muito superiores dos compostos modelos com o uso de catalisadores. A geração de hidrocarbonetos foi mais eficiente com o catalisador suportado para os todos os ácidos graxos. A pirólise catalítica do óleo residual resultou na geração de um maior teor de hidrocarbonetos e menor teor de oxigenados, em comparação a pirólise térmica. O catalisador de cobalto suportado em alumina apresentou um maior desempenho na geração de hidrocarbonetos, CO_2 e na menor geração de oxigenados, comparado ao catalisador mássico óxido misto de Co-Al a partir do hidróxido duplo lamelar. A distribuição do número de carbonos na cadeia dos hidrocarbonetos gerada na pirólise do óleo residual foi mais uniforme quando comparada a dos ácidos graxos. Os hidrocarbonetos gerados em todos os casos

estudados foram principalmente alcenos, sendo sugerido posterior estudo da hidrogenação desses produtos para geração de biocombustíveis avançados.

Palavras-chave: Catalisadores à base de cobalto, desoxigenação, pirólise, óleo residual, ácidos graxos.

ABSTRACT

Residues from vegetable oil refining are rich in fatty acids, unsuitable for human and animal consumption, making them strong candidates as an alternative source of biomass for generating high-value-added products, including biofuels. Biomass pyrolysis is a promising method for producing biofuels. In this work, catalytic and non-catalytic pyrolysis of stearic, oleic, linoleic acids and industrial waste oil were studied using cobalt-based catalysts, with the aim of evaluating the distribution of the products and the efficiency of the catalysts. The catalysts were synthesized from a layered double hydroxide precursor and impregnation in alumina. In the characterization of the catalysts, similar results were found for XRD, presenting the form of spinel Co_3O_4 , and both catalysts were identified as mesoporous materials by textural analysis. However, for the analysis of programmed temperature reduction, different interactions between cobalt and aluminum were identified in each event. Thermal and catalytic pyrolysis was carried out at 500°C in a microreactor. For catalytic pyrolysis, the residual oil and fatty acids were impregnated in proportion of oil:catalyst of 1:5. In the pyrolysis of fatty acids, mainly hydrocarbons were generated, especially alkenes and alkanes, and as unsaturations increase, smaller chain products are generated, there is a greater increase in the conversion and generation of oxygenates, which may be mainly related to the mechanisms of direct and indirect deoxygenation reactions. Much higher conversions of model compounds were obtained with the use of catalysts. The hydrocarbon generation was more efficient with the supported catalyst for all fatty acids. The catalytic pyrolysis of the residual oil resulted in the generation of a higher hydrocarbon content and a lower oxygenate content, compared to thermal pyrolysis. The cobalt catalyst supported on alumina showed greater performance in the generation of hydrocarbons, CO_2 and lower generation of oxygenates, compared to the Co-Al mixed oxide mass catalyst from lamellar double hydroxide. The distribution of the number of carbons in the hydrocarbon chain generated in the pyrolysis of residual oil was more uniform when compared to that of fatty acids. The hydrocarbons generated in all cases studied were mainly alkenes, and further study of the hydrogenation of these products to generate advanced biofuels is suggested.

Keywords: Cobalt-based catalysts, deoxygenation, pyrolysis, residual oil, fatty acids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Total de emissões de CO ₂ relacionadas a energia de combustão e processos industriais ao longo dos anos entre 1900 e 2021.....	14
Figura 2 – Ácidos graxos mais comuns em óleos vegetais.....	18
Figura 3 – Mecanismo simplificado de pirólise térmica de triglicerídeos.....	22
Figura 4 – Mecanismo reacional da pirólise do ácido oleico.....	23
Figura 5 – Curvas TG e DTG para o precursor hidróxido duplo lamelar.....	42
Figura 6 – Resultados do DRX para os materiais analisados.....	43
Figura 7 – Resultados das isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores.....	45
Figura 8 – Resultados dos volumes de poro dos catalisadores.....	45
Figura 9 – Perfis de redução dos catalisadores.....	46
Figura 10 – Espectroscopia na região do infravermelho para HDL precursor, suporte e catalisadores.....	48
Figura 11 – Decomposição térmica do óleo residual.....	52
Figura 12 – Espectro infravermelho do resíduo oleoso.....	53
Figura 13 – Distribuição de produtos da pirólise dos compostos modelo.....	54
Figura 14 – Distribuição dos hidrocarbonetos gerados na pirólise dos compostos modelos.....	57
Figura 15 – Distribuição de oxigenados da pirólise dos ácidos graxos.....	58
Figura 16 – Distribuição de hidrocarbonetos dos ácidos graxos de acordo com o número de cadeias.....	59
Figura 17 – Distribuição de produtos da pirólise do óleo residual.....	60
Figura 18 – Distribuição dos hidrocarbonetos obtidos da pirólise do RRO.....	62
Figura 19 – Distribuição dos compostos oxigenados obtidos da pirólise do RRO.....	62
Figura 20 – Distribuição de hidrocarbonetos do óleo residual de acordo com o número de cadeias.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais comuns.....	19
Tabela 2 – Resultados obtidos da análise textural dos catalisadores.	46
Tabela 3 – Análise química dos catalisadores	47
Tabela 4 – Principais ácidos graxos encontrados no resíduo oleoso.....	49
Tabela 5 – Índices de acidez encontradas no óleo residual.....	50
Tabela 6 – Teor dos elementos químicos identificados no resíduo oleoso.	51
Tabela 7 – Conversões dos ácidos graxos nos processos térmicos e catalíticos.	54
Tabela 8 – Principais produtos obtidos da pirólise dos compostos modelos.....	56
Tabela 9 – Principais produtos obtidos da pirólise do resíduo oleoso.....	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Óleos Vegetais	17
2.1.1 <i>Resíduos oleosos de origem vegetal</i>	19
2.2 Pirólise de Biomassa	19
2.2.1 <i>Pirólise térmica</i>	21
2.2.2 <i>Pirólise catalítica</i>	25
2.3 Catalisadores à Base de Cobalto	28
3 OBJETIVOS	32
3.1 Objetivo Geral	32
3.2 Objetivos Específicos	32
4 METODOLOGIA	33
4.1 Síntese dos Catalisadores	33
4.1.1 <i>Catalisador óxido misto</i>	33
4.1.2 <i>Catalisador suportado</i>	34
4.2 Caracterização dos Catalisadores	35
4.2.1 <i>Análise termogravimétrica</i>	35
4.2.2 <i>Difração de raios-X</i>	35
4.2.3 <i>Análise textural por adsorção/dessorção de nitrogênio</i>	36
4.2.4 <i>Redução à temperatura programada</i>	36
4.2.5 <i>Análise química via fluorescência de raios-X</i>	37
4.2.6 <i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	37
4.3 Caracterização do Óleo Residual	38
4.3.1 <i>Identificação dos principais ácidos graxos</i>	38
4.3.2 <i>Caracterizações físico-químicas do óleo residual</i>	39

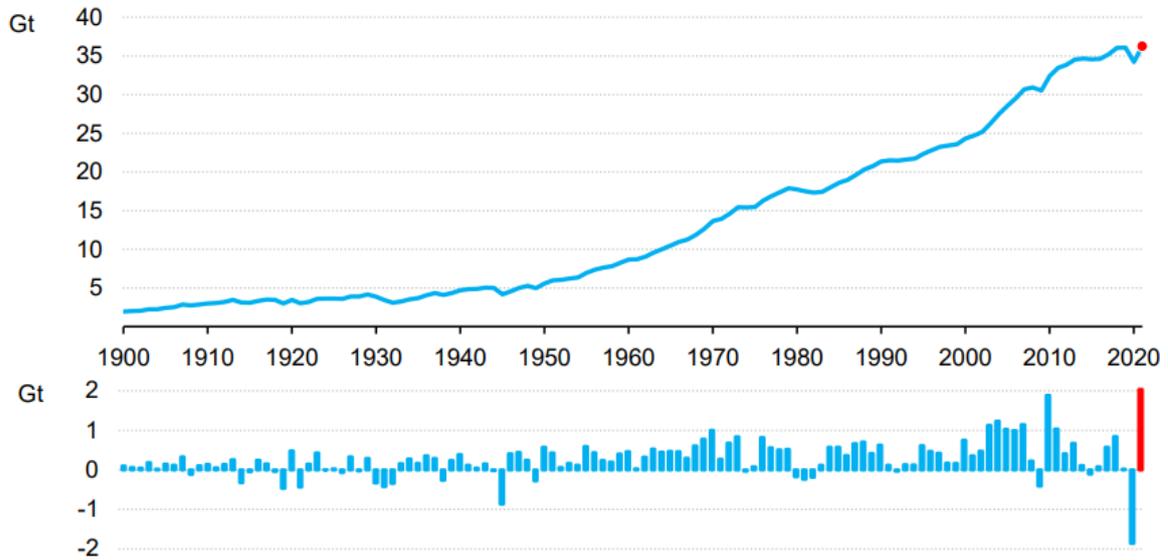
4.4 Pirólise dos Compostos Modelo e Óleo Residual	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Caracterização dos Catalisadores	42
<i>5.1.1 Decomposição do precursor mássico e comportamento térmico via análise termogravimétrica.....</i>	<i>42</i>
<i>5.1.2 Difração de raios-X.....</i>	<i>43</i>
<i>5.1.3 Análise textural dos óxidos e catalisadores suportados por adsorção/dessorção de nitrogênio.....</i>	<i>44</i>
<i>5.1.4 Redução à temperatura programada</i>	<i>46</i>
<i>5.1.5 Análise química via fluorescência de raios-X</i>	<i>47</i>
<i>5.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho</i>	<i>47</i>
5.2 Caracterização do Óleo Residual.....	49
<i>5.2.1 Identificação dos principais ácidos graxos</i>	<i>49</i>
<i>5.2.2 Caracterizações físico-químicas do óleo residual</i>	<i>50</i>
5.3 Pirólise dos Compostos Modelo e Óleo Residual	53
6 CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS.....	66
APÊNDICE A – Cromatograma da identificação dos principais ácidos graxos livres presentes no óleo residual.....	76
APÊNDICE B – Cromatogramas das pirólises dos ácidos graxos.....	77
APÊNDICE C – Cromatogramas das pirólises do óleo residual.....	83

1 INTRODUÇÃO

Um dos assuntos mais relevantes atualmente é a questão das mudanças climáticas, que vem a cada ano preocupando cada vez mais as nações e tem como uma das principais causas o uso de combustíveis fósseis, pois as mesmas são capazes de emitir grandes quantidades de CO₂ e outros gases de efeito estufa (GEE) (Chen *et al.*, 2019). Além disso, de acordo com Hoang *et al.*, (2021) o aumento rápido do aquecimento global e o grande consumo de combustíveis fósseis contribuíram fortemente para a destruição do equilíbrio ecológico, além da redução da qualidade ambiental. Esse aquecimento gera mudanças climáticas com muitas consequências, como o aumento do nível do mar devido ao derretimento das geleiras, e o aumento da intensidade das secas em diversas regiões (Jingchi, 2021).

Levando em conta o crescimento populacional acelerado, atrelada a industrialização, tem-se uma grande demanda de energia no mundo todo e isso está intrinsicamente ligado ao uso de combustíveis fósseis em diversos países para geração de energia. Os recursos oriundos de combustíveis fósseis como carvão, gás natural e diesel, são fortemente usados em usinas de geração de energia (Karmaker *et al.*, 2020). De acordo com a IEA (International Energy Agency, 2022) as emissões de dióxido de carbono no setor de energia atingiram a emissão de cerca de 36,3 bilhões de toneladas, o nível mais alto de todos os tempos, sendo importante ressaltar que o aumento do uso de carvão, um combustível não renovável, foi o principal fator que proporcionou esse grande aumento nas emissões e também há o fator da pandemia de COVID-19 no ano de 2020 que afetou a economia global. A Figura 1 demonstra o quantitativo das emissões de CO₂ em gigatoneladas ao longo dos anos e as mudanças atribuídas ao longo dos anos. Essas emissões estão relacionadas com a combustão para geração de energia e uso em processos industriais.

Figura 1 – Total de emissões de CO₂ relacionadas a energia de combustão e processos industriais ao longo dos anos entre 1900 e 2021.



Fonte: IEA (2022).

Uma das melhores alternativas para contornar essa situação é a substituição dos combustíveis fósseis pelos biocombustíveis que podem ser obtidos a partir de fontes renováveis de energia, como biomassa lignocelulósica, óleos vegetais e gorduras animais, por exemplo. Para que os biocombustíveis consigam exercer um importante papel na matriz energética brasileira, é preciso inovar em âmbitos para que haja a redução do custo de produção, principalmente no que se refere à matéria-prima que precisa gerar uma alta produtividade e que não seja concorrente direta com fontes alimentares (Carvalho e Ferreira, 2014). Estabelecimentos alimentares, comerciais, industriais e domésticos geram grandes volumes de efluentes que contem altas quantidades de óleos e graxas residuais (OGRs) (Oliveira *et al.*, 2014). Indústrias alimentícias geram óleos residuais que podem servir de matéria-prima para a produção de biocombustíveis, como o caso de resíduos gerados por indústrias de óleo de palma (Rachmadona *et al.*, 2022) e de azeite (Nunes *et al.*, 2020). Esses compostos residuais podem ser utilizados para geração de biodiesel, e a partir desse reaproveitamento, pode haver uma redução de custos de produção (Dib, 2010).

O biodiesel é obtido a partir de biomassas lipídicas residuais através de reações de transesterificação, sendo muito popular pelo fato de ser biodegradável e biorenovável, sendo composto quimicamente por uma mistura de ésteres alquílicos

de ácidos graxos de cadeias longas (Marinković *et al.*, 2016). O biodiesel possui vantagens como alto ponto de fulgor, baixa viscosidade, alta lubrificidade, biodegradabilidade e baixas emissões de monóxido de carbono, se comparado aos outros combustíveis mais tradicionais (Zabeti *et al.*, 2009). Porém, existem alguns fatores que diferenciam as propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos produzidos a partir desse tipo de reação e os combustíveis fósseis, o que limita o uso direto do biodiesel como combustível substituto, e para isso novas tecnologias com maiores capacidades de processamento e conversão mais eficazes são necessárias para garantir uma maior qualidade e viabilidade dos biocombustíveis.

Também há outros aspectos importantes que devem ser considerados na produção no biodiesel, como o uso do óleo vegetais como principal matéria-prima, levando a competitividade com o seu uso como alimento. Além disso, existem diversas matérias-primas residuais de alta acidez que apresentam muita dificuldade na produção de biodiesel pelo processo convencional alcalino, pois geram uma grande quantidade de sabões e diminuem a eficácia do processo. (Ullah *et al.*, 2018).

A pirólise vem se mostrando como um método fortemente promissor para converter as biomassas lipídicas residuais de alta acidez em biocombustíveis avançados (Wang *et al.*, 2020a). Os produtos gerados da pirólise são o biogás, bio-óleo e biocarvão. Muitos dos produtos gerados na composição do bio-óleo possuem características físico-químicas muito semelhantes aos combustíveis fósseis, como gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene de aviação e diesel (Teixeira *et al.*, 2017).

A pirólise consiste em um processo de conversão termoquímica que transforma cadeias carbônicas grandes em cadeias menores na ausência de oxigênio. A depender do tempo de residência na zona de aquecimento, a pirólise pode ser dita como pirólise lenta, pirólise rápida ou pirólise flash, sendo esta última com tempo de residência de apenas alguns segundos. Em caso de pirólise de óleos e gorduras vegetais, tem-se que é possível que ocorra a reforma térmica dos produtos gerados primariamente levando a vários produtos secundários e isso depende das condições experimentais (Fréty *et al.*, 2011).

Levando-se em conta a presença de oxigênio nos compostos, há uma tendência de que a acidez do bio-óleo gerado seja aumentada, refletindo em uma

maior instabilidade do produto. Para evitar isso, é necessário o uso de catalisadores que promovam reações de desoxigenação (Almeida, 2020).

Catalisadores sólidos são comumente aplicados na pirólise para melhoramento e refinamento dos produtos gerados, por meio de reações de desoxigenação, aumentando seu valor agregado (Verma *et al.*, 2021). Geralmente catalisadores metálicos são constituídos por uma ou mais de uma fase ativa, normalmente depositadas em suportes para que apresentem uma área específica máxima (Bernardes *et al.*, 2017; Bond, 1987). Atualmente, os catalisadores mais usados incluem peneiras moleculares, metais alcalinos, metais alcalinos terrosos e óxidos metálicos. Os metais de transição como cobalto e níquel carregados em suporte poroso, demonstram eficientes atividades catalíticas (Luo *et al.*, 2022). A escolha do metal está intrinsecamente relacionada com as propriedades do catalisador e com a seletividade dos produtos.

Muitos estudos da pirólise são realizados com compostos modelos, uma vez que permitem entender de uma maneira mais simplificada os mecanismos do processo, como a clivagem de ligações químicas, os efeitos potenciais do processo de pirólise, e também outros parâmetros como os efeitos dos catalisadores, as condições de pirólise, tipos de reatores e modos de reação na produção de bio-óleo. Outros fatores importantes que também podem ser estudados utilizando compostos modelo na pirólise são a seletividade aos hidrocarbonetos, determinação de coque produzido durante a reação, modelos cinéticos da pirólise e propriedades mecânicas necessárias (Santos *et al.*, 2015).

A partir disso, o estudo da pirólise catalítica se torna um caminho promissor para geração de diversos produtos de alto valor, especialmente biocombustíveis, aumentando o leque de alternativas para o ramo da transição energética. O presente trabalho tem como objetivo o estudo da pirólise térmica e catalítica de ácidos graxos e óleo residual para geração de biocombustíveis, utilizando catalisadores à base de cobalto, visando analisar a distribuição dos produtos gerados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O uso de energia de maneira racional vem se tornando cada vez mais importante. Para isso, são desenvolvidos novos meios de produção de energia, com fontes renováveis, onde se busca a implementação de matrizes energéticas que sejam sustentáveis. Entre as fontes de energias renováveis que vem crescendo recentemente, pode-se destacar o uso da biomassa, que mesmo sendo uma fonte primitiva, possui diversos impactos significativos na redução de emissão de gases de efeito estufa e possui grandes potenciais de aplicação em diversos setores como geração de energia elétrica, disposição de resíduos orgânicos e geração de biocombustíveis, por exemplo (Mantovani *et al.*, 2022).

Os óleos vegetais são oriundos de oleaginosas, podendo serem utilizados como matérias-primas para produção de biocombustíveis, devido a sua rica composição em carbono. No Brasil, há uma grande variedade de espécies vegetais oleaginosas, em que há possibilidade de extrair óleos vegetais e que podem ser utilizados como uma das matrizes energéticas do país. Vale destacar que a soja é a principal matéria-prima na produção de óleo vegetal do país e também uma das principais para a produção de biodiesel (Faria *et al.*, 2010).

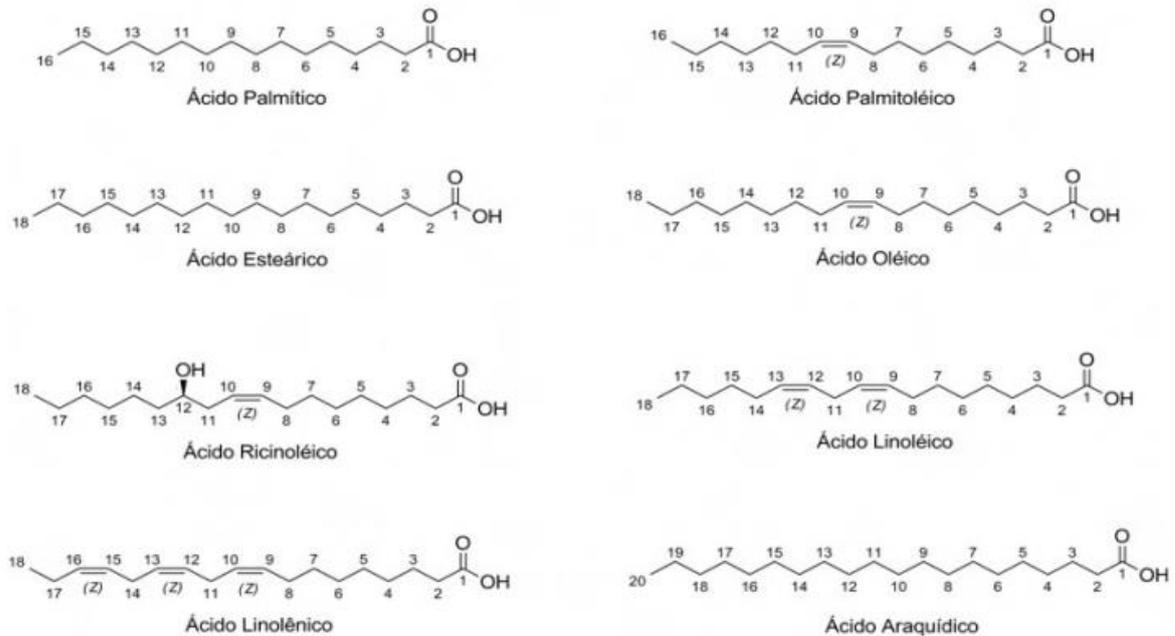
2.1 Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triacilgliceróis e ácidos graxos livres, mas também podem possuir pequenas quantidades de monoacilgliceróis e diacilgliceróis (Lehninger *et al.*, 1995). Os ácidos graxos são gorduras de origem natural que possuem uma cadeia carbônica com terminal carboxila. Geralmente, os ácidos graxos têm de 4 a 20 carbonos na cadeia. Também podem ser classificados como monoinsaturados quando possuem apenas uma dupla ligação na cadeia ou poli-insaturados quando possuem 2 ou mais duplas ligações, podendo chegar até 6 (Fuentes, 2011).

É importante ressaltar que as moléculas de triacilglicerol presentes nas oleaginosas não são necessariamente iguais, existem casos em que um mesmo óleo vegetal seja capaz de possuir misturas diferentes de triacilgliceróis. Os ácidos graxos mais comuns em óleos vegetais são os ácidos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico, encontrados em sementes muito comuns, como palma, soja e

girassol (Viani e Braz-Filho, 1996). A Figura 2 mostra a estrutura molecular dos ácidos graxos mais comuns em óleos vegetais.

Figura 2 – Ácidos graxos mais comuns em óleos vegetais.



Fonte: Dantas, (2010).

Os ácidos graxos podem ser denotados a partir do número de carbonos na cadeia e a insaturação, sendo indicada por 2 pontos logo após o número de carbonos. Por exemplo, o ácido oleico possui 18 carbonos e apenas uma dupla ligação na cadeia, logo pode ser identificado como C18:1, enquanto o ácido linoleico também possui 18 carbonos na cadeia, porém com 2 insaturações, podendo ser denotado como C18:2 (Carvalho, 2017). Na Tabela 1 estão representados os principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais comuns.

Em temperatura ambiente, os ácidos graxos saturados se encontram em fase sólida, pois possuem baixa reatividade química, enquanto os ácidos graxos insaturados se apresentam na fase líquida e possuem mais facilidade de oxidar, uma vez que quanto maior for a quantidade de insaturações no ácido, mais facilmente são reativos e suscetíveis a oxidação (Huber *et al.*, 2006; Carvalho, 2017).

Tabela 1 – Ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais comuns.

Ácidos Graxos	Teores de ácidos graxos em óleos vegetais (%)						
	Soja	Milho	Girassol	Algodão	Palma	Coco	Amendoim
Ácido Láurico (12:0)	0,10	-	-	0,10	0,10	46,50	-
Ácido mirístico (14:0)	0,10	0,10	0,10	0,70	1,00	19,20	0,10
Ácido palmítico (16:0)	10,20	10,90	7,00	20,10	42,80	9,80	11,10
Ácido esteárico (18:0)	3,70	2,00	4,50	2,60	4,50	3,00	2,40
Ácido oleico (18:1)	22,80	25,40	18,70	19,20	40,50	6,90	46,70
Ácido linoleico (18:2)	53,70	59,60	67,50	55,20	10,10	2,20	32,00
Ácido linolênico (18:3)	8,60	1,20	0,80	0,60	0,20	-	-

Fonte: Adaptado de O'Brien, (2004) ; Matos, (2012).

2.1.1 Resíduos oleosos de origem vegetal

Óleos e gorduras vegetais são amplamente utilizados na preparação de alimentos a partir de cozimento ou fritura, e que podem ser desde escala doméstica até industrial, e após o uso nestes processos, são gerados óleos e gorduras vegetais residuais, que implicam nas qualidades nutricionais e funcionais modificadas e os tornando impróprios para o consumo humano (Osawa *et al.*, 2010).

Também são gerados óleos residuais durante o processamento de refino dos óleos vegetais, denominados de borra, especificamente durante a etapa de neutralização do refino químico do óleo bruto. A borra contém uma mistura de ácidos graxos, triglicerídios, água, sais de sódio e alguns produtos gerados da degradação do óleo. A borra bruta contém cerca de 35%-50% de ácidos graxos totais (Fré, 2009).

A borra é o principal subproduto gerado na indústria de óleo de soja, possuindo alto teor de ácidos graxos. Esse subproduto é um bom candidato como matéria-prima para a produção de concentrados de ácidos graxos livres. Podem ser usados como matéria-prima para produção de biodiesel, graxas e fertilizantes (Fré, 2009). A borra é um material heterogêneo e a quantidade produzida e composição depende do tipo da qualidade do óleo e do tipo de processamento de refino realizado no óleo bruto (Araújo, 2016).

2.2 Pirólise de Biomassa

A pirólise é um dos principais processos de conversão de biomassa em energia gerando bio-óleo, biocarvão e biogás (Shemfe *et al.*, 2017). Nas indústrias é observado um crescimento nos estudos deste processo termoquímico, uma vez que os produtos e subprodutos gerados pela pirólise, geralmente são de alto valor agregado (Chagas *et al.*, 2016). Uma das principais vantagens ambientais da pirólise é a capacidade de conseguir reduzir a quantidade de resíduos sólidos agroindustriais (Baloch *et al.*, 2018), além de poder utilizar vários tipos de biomassa que não tenham competitividade alimentar, como óleos residuais, por exemplo.

Já foram realizados diversos estudos na área, para melhor entendimento e maturação do processo da pirólise de biomassas residuais, como casca de arroz (Braga *et al.*, 2014), serragem (Heo *et al.*, 2010), cascas de nozes (Rasool *et al.*, 2018), resíduos de ervilha (MÜSELLIM *et al.*, 2018), resíduos de pimenta vermelha (Maia e De Moraes, 2016), carvão bruto (Tian *et al.*, 2017), resíduos de chá (Cai *et al.*, 2019), óleo de cozinha residual (ZENG *et al.*, 2022), bagaço da cana-de-açúcar (Cardoso *et al.*, 2019) e resíduos lipídicos, como resíduos de azeite (Nunes *et al.*, 2020) e resíduos provenientes de óleo de palma (Rachmadona *et al.*, 2022). Tais estudos demonstraram que há um grande potencial do uso dessas biomassas para produção de energia, biocombustíveis e outros produtos químicos de forma eficiente.

A pirólise rápida também tem se demonstrado como um método de grande interesse atualmente, pois pode ser usado para geração de energia, produtos químicos ou como transportador de energia. Durante o processo, a biomassa se decompõe em uma velocidade muito alta, e gera principalmente vapores, aerossóis, carvão e gás. Depois do resfriamento e condensação, geralmente é formado um líquido móvel homogêneo e marrom, que normalmente possui metade do poder calorífico quando comparado com combustíveis tradicionais (Bridgwater, 2012).

Porém, o bio-óleo mesmo sendo considerado um potencial biocombustível, ainda não está bem consolidado no setor energético, devido a grande quantidade de compostos oxigenados que são produzidos durante a pirólise, o que faz com que haja uma alta viscosidade, acidez e baixo poder calorífico (Baloch *et al.*, 2018). Para isso há uma alternativa que está ganhando destaque e se demonstrando promissora, a pirólise catalítica, pois é um processo que tende a melhorar a qualidade do bio-óleo. O uso de catalisadores é indicado para produzir mais hidrocarbonetos e melhorar a qualidade do bio-óleo para que se torne um biocombustível (Cardoso *et al.*, 2019).

A combinação da pirólise rápida junto com a desoxigenação, consegue reduzir de maneira efetiva o teor de oxigênio e aumentar o teor de hidrocarbonetos no bio-óleo, isso faz com que haja um grande potencial para atuarem como fontes alternativas de energia (Wang *et al.*, 2019a; Yu *et al.*, 2018). Alguns estudos têm sido relatados para a pirólise de ácidos graxos sobre diversos catalisadores, por exemplo ácido mirístico em catalisadores de níquel suportado (Santos *et al.*, 2015), ácido mirístico em óxidos mistos NiAl (Arias *et al.*, 2021), ácido oleico em catalisadores Al-MCM-41 modificado por metais de transição (La, Ni, Ce e Zr) ou fósforo (Wang *et al.*, 2021). O estudo da pirólise desses compostos modelos contribui para o entendimento dos processos de pirólise, os mecanismos de reação e a seletividade dos produtos, sendo de grande importância para posterior estudos de maior complexidade, como é o caso aplicações de pirólise de resíduos oleosos diretamente, conforme reportados em estudos da pirólise do óleo de cozinha residual usando catalisadores HZSM-5 (Zeng *et al.*, 2022) e óleo de argila residual com o uso de catalisadores MCM-41 e CaO (Wang *et al.*, 2019b).

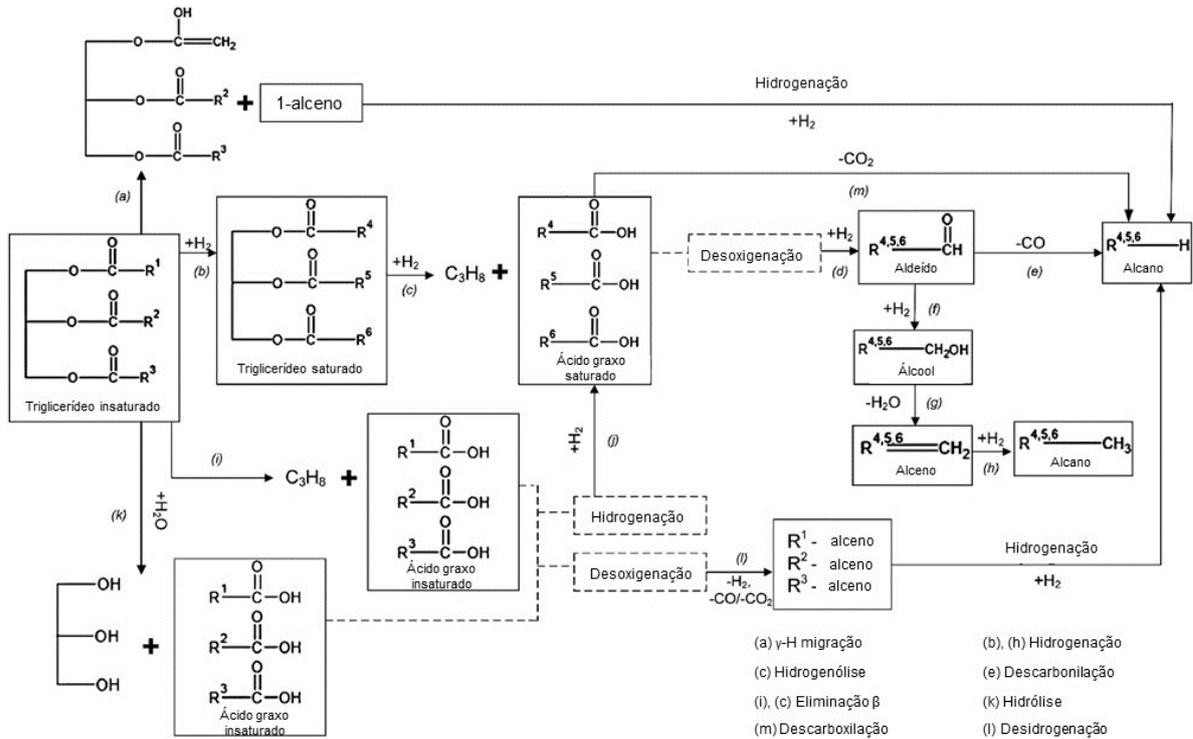
2.2.1 Pirólise térmica

A pirólise de triglicerídeos transforma as moléculas em cadeias menores de hidrocarbonetos, como alcanos, alcenos e aromáticos, e compostos oxigenados como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (Wang *et al.*, 2020a). As reações durante o processo de pirólise são complexas devido a grande quantidade de reações que ocorrem simultaneamente durante o processo e suas variáveis. Devido a isso, o estudo da pirólise de biomassa de triglicerídeos vem sendo bastante estudada nas últimas décadas, uma vez que os mecanismos de reação são difíceis de serem explicados (Beims *et al.*, 2018).

A geração do biocombustível pode ser feita diretamente pelo craqueamento térmico de triglicerídeos sem que haja uso de catalisador. A maioria dos estudos que analisam pirólise de óleos vegetais adotam temperatura de operação entre 300 e 500°C. Os principais produtos gerados durante a decomposição de triglicerídeos são ácidos, acroleína e cetenos. Esses produtos primariamente gerados não podem ser utilizados como combustível líquido para transporte (Xu *et al.*, 2016). A Figura 3 a seguir demonstra os mecanismos reacionais simplificados no craqueamento dos triglicerídeos e a formação de diversos produtos como alcanos, alcenos, aldeídos e

álcoois a partir de reações de hidrogenação, hidrólise, hidrogenólise, descarbonilação e descarboxilação.

Figura 3 – Mecanismo simplificado de pirólise térmica de triglicerídeos.



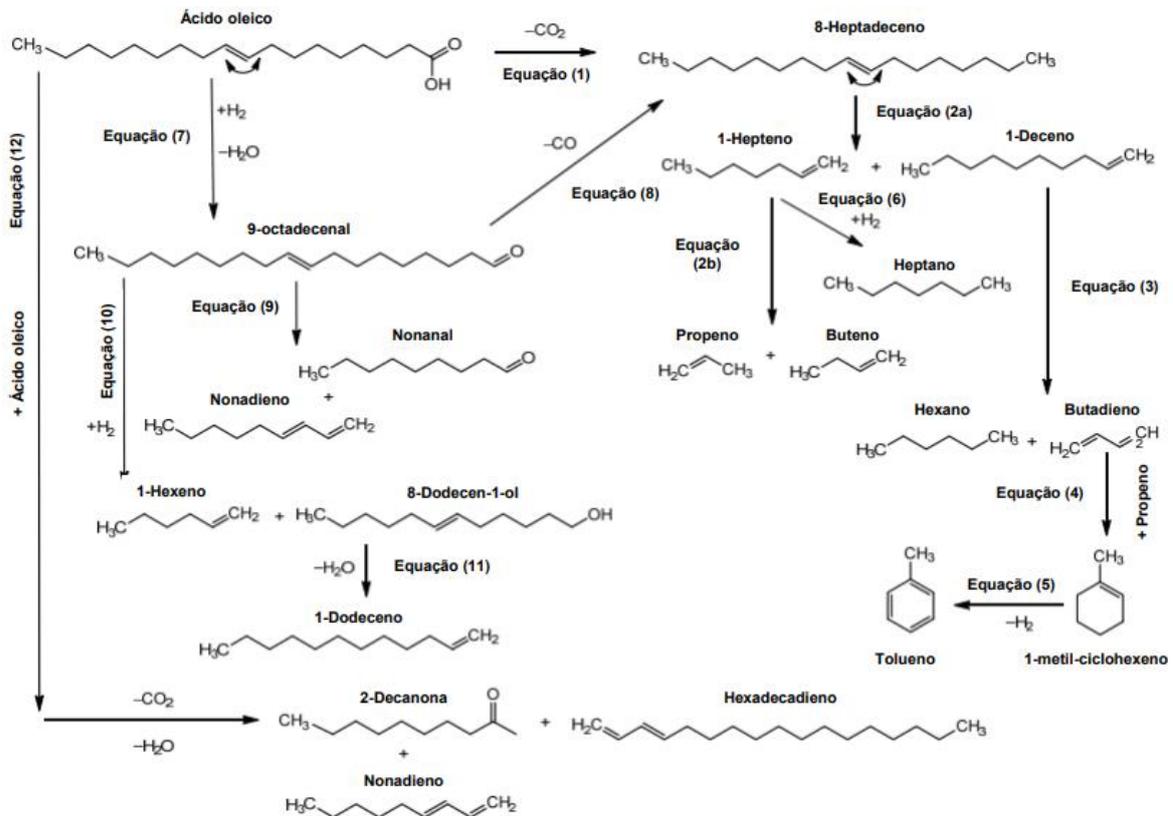
Fonte: Adaptado de Hongloi *et al.* (2022).

Os triglicerídeos são decompostos rapidamente levando em conta (a), (b), (c), (i) e (k) como visto na Figura 3. Esses processos são extremamente importantes para que haja a conversão em produtos de composição molecular semelhante aos hidrocarbonetos presentes nos combustíveis derivados do petróleo (Xu *et al.*, 2016).

Alguns estudos são realizados para pirólise de ácidos graxos isoladamente para análise da distribuição dos produtos obtidos e melhor entendimento dos mecanismos de reação. Sabino e colaboradores (2023) estudaram os mecanismos relacionados a pirólise de ácido oleico utilizando catalisadores CuNiAl sintetizados a partir de precursor hidróxido duplo lamelar (HDL), conforme demonstra Figura 4. Dentre os mecanismos propostos pelos autores, a geração de cetonas ocorre pela rota de cetonização de ácidos carboxílicos, em que há a formação de cetonas simétricas e posterior conversão em metil cetonas a partir da transferência de hidrogênio. A indicação de que houve craqueamento C-C das cadeias alquílicas das cetonas intermediárias são indicadas pela equação (12) da Figura 4. Além disso, os

autores também propuseram mecanismos de ciclização e aromatização, conforme equações (4) e (5) da Figura 4, em que parte dos dienos formados durante as reações, foram combinados com alcenos a partir do mecanismo Diels-Alder, formando cicloalcanos, que posteriormente passam por desidrogenação para formação de compostos aromáticos.

Figura 4 – Mecanismo reacional da pirólise do ácido oleico.



Fonte: Adaptado de Sabino *et al.* (2023).

Maher e colaboradores (2008) estudaram a pirólise térmica do ácido esteárico (C18:0) em batelada a uma faixa de temperatura entre 370°C a 450°C, com variação de 30 min a 8 horas de tempo de residência. Os autores observaram que para temperaturas mais baixas houve uma maior formação de dióxido de carbono e n-heptadecano, enquanto para temperaturas mais altas, obtiveram uma maior conversão do ácido graxo e uma maior formação de alcanos e alcenos, com geração de cadeias menores, formando compostos mais leves.

A pirólise térmica do ácido oleico (C18:1) foi estudado por Asomaning *et al.*, (2014a), as reações foram realizadas em micro reatores em batelada de 15 mL na

faixa de temperatura entre 350°C e 450°C com um tempo de residência que variava entre 30 min e 8 horas. Entre os produtos gerados, a fase gasosa possuía uma grande quantidade de dióxido e monóxido de carbono, o que implica que houve reações de desoxigenação e descarboxilação, além de outros produtos gasosos formados como alcanos e alcenos da faixa de 1 a 5 carbonos por cadeia. Os produtos gerados em fase líquida continham principalmente n-alcanos, alcenos e ácidos graxos, sendo o ácido esteárico um deles.

Os mesmos autores (Asomaning *et al.*, 2014b) também realizaram a pirólise do ácido linoleico (C18:2), um ácido graxo polinsaturado, e analisaram a distribuição dos produtos gerados. As condições foram semelhantes ao do estudo anterior, no qual a pirólise foi realizada em micro reator em faixas de temperatura de 350°C a 450°C com tempo de residência variando entre 30 min e 8 horas. Dentre os produtos, houve grande geração de monóxido e dióxido de carbono, indicando que houve reações de desoxigenação por mecanismos de descarbonilação e descarboxilação. Os produtos gasosos formados também englobaram alcanos e alcenos com faixa da cadeia variando de 1 a 5 carbonos. Já na fração líquida foram identificadas séries de n-alcanos, alcenos, alcanos e alcenos cíclicos e ácidos graxos.

Lima *et al.*, (2004) realizaram a pirólise dos óleos de soja, palma e mamona com temperaturas variando entre 350°C e 400°C. Os resultados das reações foram analisados por CG-FID, CG-MS e FTIR. Nos produtos gerados, houve formação de olefinas, parafinas, ácidos carboxílicos e aldeídos. Também realizaram a escolha mais adequada nas faixas de temperatura, permitindo o isolamento das frações com propriedades físico-químicas semelhantes ao dos combustíveis derivados do petróleo. Para o óleo de soja e palma, a distribuição dos produtos foi semelhante, na faixa de 11 a 15 carbonos para hidrocarbonetos e 7 a 11 carbonos para ácidos carboxílicos. Enquanto para o óleo de mamona, foram obtidos produtos de cadeias mais longas comparando aos dois anteriores, no qual os hidrocarbonetos gerados estavam na faixa de 15 a 16 carbonos, enquanto os ácidos carboxílicos de 11 a 12 carbonos.

Xu *et al.*, (2019) estudaram a pirólise de óleos vegetais acidificados a uma temperatura entre 300°C e 500 °C para melhorar a qualidade do óleo para posterior uso em combustível. Os principais produtos gerados na pesquisa foram alcenos, ácidos graxos, alcanos e álcoois com conversões de 41,57%, 32,5%, 9,51% e

3,11%, respectivamente, além de serem identificados alguns produtos gerados a partir de reações de hidrogenação e polimerização. O rendimento máximo obtido foi de 90% a temperatura de 500°C.

Shirazi *et al.*, (2016) realizaram a pirólise de óleo de soja em um sistema de pirólise contínua com alimentação injetada através de um atomizador, fazendo com que fosse introduzida gotículas de óleo muito pequenas sendo rapidamente vaporizadas dentro do reator. O trabalho foi realizado com uma faixa de temperatura entre 450°C e 500°C. O melhor rendimento obtido foi na temperatura de 500°C, em que os principais produtos obtidos foram 22% de hidrocarbonetos na faixa de 5-12 carbonos e 16% acima de 12 carbonos, 33% de ácidos graxos de cadeias longas (16-18 carbonos) e 15% de ácidos graxos de cadeias curtas (6-12 carbonos). O estudo concluiu que há viabilidade para produzir produtos na fase líquida com alto rendimento, incluindo a faixa de combustíveis como gasolina e diesel.

Wiggers *et al.*, (2009) estudaram sobre o processo de pirólise do óleo de peixe residual em uma planta piloto de pirólise contínua. O rendimento de bio-óleo obtido foi de 72-73% com uma temperatura 525°C controlada durante a reação. O bio-óleo foi destilado e dividido entre bio-óleo leve e bio-óleo pesado. O bio-óleo de fração mais leve apresentou um alto teor de olefinas e hidrocarbonetos com uma maior faixa entre 9 e 12 carbonos, e uma menor faixa entre 4 e 8 carbonos por cadeia. Já para a fração pesada, foi obtida uma maior quantidade de hidrocarbonetos numa faixa a partir de 10 carbonos.

Trabelsi *et al.*, (2018) realizaram a pirólise térmica do óleo de cozinha residual usando um reator de leito fixo em escala laboratorial. As temperaturas testadas foram de 550°C a 800°C com diferentes taxas de aquecimento que variaram de 5°C.min⁻¹ até 25°C.min⁻¹ com intervalos de 5°C. O rendimento máximo de bio-óleo obtido foi de 80% a temperatura de 800°C e taxa de aquecimento de 15°C.min⁻¹. O bio-óleo obtido foi caracterizado como uma mistura muito complexa de compostos orgânicos, sendo obtidas cadeias carbônicas que variaram entre 6 a 27 carbonos. As principais substâncias identificadas pelos autores foram ácidos carboxílicos, alcanos, alcenos, hidrocarbonetos cíclicos, álcoois, aldeídos e cetonas.

2.2.2 Pirólise catalítica

O uso de catalisadores em pirólise serve para proporcionar reações de quebra dos triglicerídeos presentes no óleo com mais eficiência, além de que também conseguem promover reações de desoxigenação, como a descarbonilação e descarboxilação. O bio-óleo obtido na pirólise catalítica é um produto muito mais estável (Liu *et al.*, 2020). Acredita-se que primeiramente os triglicerídeos sofrem craqueamento térmico e catalítico na superfície externa dos catalisadores, onde são produzidos hidrocarbonetos mais pesados e oxigenados, como os ácidos graxos. Posteriormente, esses produtos são ainda mais craqueados em alcanos e alcenos leves, água, dióxido de carbono e monóxido de carbono (Xu *et al.*, 2016).

Durante a reação de pirólise, os catalisadores conseguem diminuir a energia necessária para a quebra das ligações dos grupos carbonila e hidroxila dos triglicerídeos (Bridgwater, 2012). Devido a isso, os catalisadores são capazes de proporcionar rotas reacionais que levam a composição dos produtos desejados (Oi *et al.*, 2019).

A pirólise catalítica pode ser realizada em *in situ* ou *ex situ*. O processo *in situ* consiste na mistura dos reagentes com os catalisadores antes que haja o tratamento térmico e, portanto, a formação dos produtos durante a pirólise catalítica ocorre em uma única etapa. Já no processo *ex situ*, os produtos gerados pela pirólise são formados primeiro e depois passam por um processo de melhoramento em uma segunda etapa, entrando em contato com os catalisadores que ficam posicionados a jusante do reator (Gamliel *et al.*, 2015; Verma *et al.*, 2021).

A seletividade dos produtos gerados durante o processo de pirólise catalítica está intimamente ligada com a natureza do catalisador e do óleo vegetal (Wang *et al.*, 2018). Durante o craqueamento catalítico, as moléculas de oxigênio são substituídas por moléculas de hidrogênio, com isso há a transferência de hidrogênio e conseqüentemente remoção de oxigênio, fazendo com que haja um enriquecimento de hidrogênio no produto final (Gollakota *et al.*, 2016). De acordo com Domine *et al.*, (2008) as cinco etapas de craqueamento catalítico são, respectivamente: (1) Reação de desidratação, (2) craqueamento de hidrocarbonetos, (3) produção de hidrogênio, (4) consumo de hidrogênio e (5) produção de moléculas maiores por ligação carbono-carbono.

Wang e colaboradores (2021) realizaram a pirólise catalítica do ácido oleico usando catalisador Al-MCM-41 modificado por metais de transição (La, Ni, Ce e Zr) ou fósforo. Os autores analisaram que os catalisadores demonstraram uma alta

seletividade a alcanos e hidrocarbonetos aromáticos, uma vez que proporcionaram uma maior eficiência das reações de descarbonilação. Eles também identificaram que o uso do níquel demonstrou uma alta atividade de desidrogenação e desoxigenação. Os catalisadores de zircônio e cério promoveram a atividade desoxidante dos catalisadores. O catalisador que demonstrou melhor desempenho foi o P/Al-MCM-41, gerou um maior teor de hidrocarbonetos com 82,30% e quase 0% de ácidos graxos. Além disso, o biocombustível resultante do processo, apresentou baixo teor de oxigênio (cerca de 3,88%) e um alto poder calorífico.

A pirólise catalítica do ácido mirístico usando catalisadores Ni/Al foi analisada por Arias e colaboradores (2021). Os autores estudaram a influência da relação das razões molares Ni/Al (0,3; 1; 3) como catalisadores não suportados, usando hidróxidos duplos lamelares como precursores. A pirólise foi realizada a 550°C em uma razão de catalisador: massa de ácido mirístico de 5 para 1. Os pesquisadores relataram que para os catalisadores com maior teor de alumínio, os produtos gerados foram em sua maioria hidrocarbonetos na faixa da gasolina, e para os com maior teor de níquel foram gerados produtos na faixa de querosene. O catalisador com razão molar Ni/Al = 1 apresentou a maior conversão do composto modelo estudado, com cerca de 84% de conversão em produtos, além de um maior grau de desoxigenação.

Lima *et al.*, (2004) estudaram a pirólise catalítica do óleo de soja em 2 etapas, inicialmente realizaram a pirólise do óleo e após isso realizaram o *upgrade* catalítico do combustível gerado sobre um leito de zeólita HZSM-5 a 400°C. Os autores compararam os produtos com e sem *upgrade* por cromatografia gasosa, e identificaram que os produtos gerados pelo *upgrade* catalítico apresentaram menores picos relacionados com ácidos carboxílicos ou que desapareceram por completo, enquanto houve surgimento de novos picos correspondentes a hidrocarbonetos e concluíram que houve desoxigenação parcial dos produtos gerados da pirólise, sendo possível obter diesel de hidrocarbonetos enriquecidos como combustíveis, a partir da pirólise de óleo vegetal.

Bernar (2022) estudou o processo de *upgrading* catalítico de vapores da pirólise de gordura residual usando catalisadores de carvão ativado com hidróxido de sódio a 400°C. De acordo com o autor, à medida que se aumenta a razão entre catalisador:alimentação, há uma redução no rendimento do bio-óleo e uma maior geração de quantidade de gases. O processo catalítico proporcionou o

craqueamento ao longo da cadeia carbônica dos triglicerídeos e ácidos graxos, gerando hidrocarbonetos na fase gasosa. O autor também concluiu que o catalisador não foi seletivo para reações de desoxigenação.

Sartori (2019) estudou a influência catalítica na pirólise do óleo de cozinha residual juntamente com o co-processamento de esterco bovino. O autor utilizou dois catalisadores bimetálicos de metais de transição suportados em alumina, Mo-Ni/ γ - Al_2O_3 e Mo-Co/ α - Al_2O_3 . A co-pirólise realizada sem o uso de catalisador, com uma razão de óleo residual:esterco bovino em 1:1, apresentou bons resultados na geração de alcanos, alcenos e aromáticos dentro da faixa de bioquerosene de aviação. Para a pirólise catalítica o catalisador Mo-Co/ α - Al_2O_3 demonstrou uma melhor eficiência na seletividade dos produtos desejados: bio-óleo sem ácidos carboxílicos e com alta concentração de alcanos, alcenos e aromáticos.

2.3 Catalisadores à Base de Cobalto

A atividade catalítica pode ter a sua eficiência aumentada utilizando um suporte metálico que possui elevada área superficial e uma porosidade apropriada (Balzer, 2014). Os catalisadores à base de cobalto possuem muitas vantagens para aplicações práticas, como alta atividade, alta resistência à desativação, maior seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa, e menor atividade para reação de deslocamento, além de possuir o preço mais baixo que metais nobres (Bernardes *et al.*, 2017; Shimura *et al.*, 2014). Para que se consiga aumentar o número de espécies de metal ativo, geralmente o cobalto é depositado nos suportes com alta área superficial, como por exemplo Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 (Luque *et al.*, 2012).

A alumina (Al_2O_3), também conhecida como óxido de alumínio, é um material com boas propriedades de resistência à abrasão, química, mecânica, estabilidade em alta temperatura e também possui boas propriedades catalíticas, adsorventes, eletrônicas e ópticas, podendo ser usadas em diversas aplicações, especialmente como suporte para catalisadores (Li *et al.*, 2017). A alumina tem aplicações muito importantes na catálise heterogênea e também é muito utilizada como suporte de catalisadores em diversas aplicações industriais (Jayan *et al.*, 2019). As propriedades físico-químicas do suporte de alumina, como o tamanho dos poros (Xiong *et al.*, 2005), propriedades ácido-base (Zhang *et al.*, 2003), fase cristalina

(Rane *et al.*, 2012) e morfologia (Liu *et al.*, 2012), são fatores muito importantes para determinar a atividade do catalisador suportado.

Catalisadores à base de cobalto a partir de hidróxidos duplos lamelares também vem mostrando bons desempenhos em processos de pirólise catalítica. Wang *et al.*, (2020b) realizaram a pirólise de tolueno utilizando carboneto de cobalto a partir de hidróxido duplo lamelar de Co-Mn. Os autores identificaram que o catalisador de carboneto de cobalto converteu quase 100% do tolueno, no qual o hidrogênio resultante de 1,8% foi de 6 vezes maior do que o teste utilizando areia de sílica que gerou apenas 0,3%, evidenciando a transferência total do elemento de hidrogênio do tolueno para a molécula de hidrogênio.

Xiang *et al.*, (2014) estudaram o uso de catalisadores bimetálicos de níquel e cobalto suportados em alumina derivados a partir de hidróxidos duplos lamelares para hidrogenação seletiva de gasolina de pirólise, usando como composto modelo estireno com um excesso de tolueno e n-heptano (10,0% em peso de estireno e 35,0% em peso de tolueno em n-heptano). Os pesquisadores também realizaram os testes com catalisadores monometálicos de cobalto e níquel para comparação dos efeitos gerados na atividade catalítica. Os catalisadores bimetálicos NiCo/Al₂O₃ apresentaram melhor desempenho catalítico e as quantidades entre níquel e cobalto foram ajustadas de maneira que as proporções 3Ni1Co/Al₂O₃ e 2Ni1Co/Al₂O₃ resultaram nas melhores conversões dos compostos modelos estudados.

Como descrito por Zhou *et al.*, (2019) os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são materiais lamelares compostos por hidróxidos metálicos, que apresentam na sua região interlamelar ânions e água. A fórmula geral é descrita por $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+} [A_{x/n}^{n-}]^{x-} \cdot mH_2O$, onde M(II) e M(III) são íons metálicos bivalentes e trivalentes e A^{n-} é um ânion interlamelar. Como precursor de catalisadores, os hidróxidos duplos lamelares possuem boas vantagens nos custos baixos de produção, pois sua síntese é relativamente barata. Além disso, pode substituir o uso de bases minerais em reações catalíticas, e são bastante utilizados em reações orgânicas (Schulze *et al.*, 2001; Lima *et al.*, 2014). Os HDLs podem sofrer tratamento térmico em temperaturas superiores a 350°C, fazendo com que haja colapso da estrutura lamelar, gerando óxidos e hidróxidos metálicos mistos (Yang *et al.*, 2002).

De maneira geral, o uso de catalisadores contendo cobalto são constantemente estudados, uma vez que são materiais mais acessíveis e de

grande rentabilidade em processos catalíticos. An *et al.*, (2019) conseguiram produzir bons resultados com catalisadores à base de cobalto a partir de hidróxidos duplos lamelares na conversão do 5-hidroxi metilfurfural (HMF) em 2,5-dimetilfurano (DMF), que é um combustível renovável. Para esse caso, os catalisadores à base de cobalto apresentaram-se ativos para a hidrogenação e o processo apresentou um grande potencial para utilização de biomassa, já que o HMF está presente em quantidades significativas no bió-óleo produzido por pirólise de biomassa lignocelulósica. Isso ocorreu devido aos sítios de Co ficarem bem distribuídos na interface metal-suporte, o que os tornam responsáveis pelas ativações de maior eficiência de conversão de HMF.

Luo e colaboradores (2022) realizaram a co-pirólise catalítica de resíduo de erva e polipropileno utilizando catalisadores bimetálicos suportados em biocarvão e ZSM-5. Dentre os metais utilizados, o níquel se tornou fixo enquanto os outros metais variaram entre ferro, cobalto e cobre. A pirólise foi realizada em um leito fixo de dois estágios, objetivando a produção de gás, óleo e nanotubos de carbono. Os autores encontraram que os catalisadores utilizando biocarvão como suporte apresentaram uma maior atividade catalítica, devido à maior área superficial específica do catalisador, além de possuir sítios ácidos mais fortes do que utilizando ZSM-5 como suporte. Das combinações analisadas, o catalisador bimetálico NiCu/biocarvão apresentou o maior rendimento de óleo e de geração de hidrocarbonetos, com cerca de 80,47%. A faixa dos hidrocarbonetos se concentrou entre 6 a 11 carbonos por cadeia, representando cerca de 61,10% dos hidrocarbonetos gerados. Já para os catalisadores suportados em ZSM-5 o catalisador NiCo, apresentou maior seletividade para hidrocarbonetos na faixa intermediária de 12 a 20 carbonos.

Os efeitos do catalisador de óxido de cobalto foram analisados na pirólise de fibras de poliéster por Park *et al.*, (2022). Os pesquisadores realizaram a pirólise catalítica e não catalítica para posterior comparação dos produtos gerados. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura entre 500 e 900°C usando atmosfera de gás nitrogênio. Para ambas as pirólises catalíticas e não catalíticas, foi observado que o teor de gás era aumentado e o de carvão diminuído à medida que se aumentava a temperatura do processo. Com o uso do catalisador, houve uma significativa diferença nos rendimentos de óleo e gás nos produtos gerados, sendo identificados principalmente o ácido benzoico com maior proporção, de 16,15% em

peso na temperatura de 900°C e também foi gerado cerca de 4,44% de gás hidrogênio em peso.

Tran *et al.*, (2022) realizaram o processo de *upgrade* do bio-óleo gerado na pirólise de serragem de pellets de madeira via hidrodessoxigenação catalítica (HDO) utilizando catalisadores monometálicos de cobalto ou ferro suportados em carvão ativado (Co/AC e Fe/AC) e catalisadores bimetálicos Co-Fe/AC. Os autores relataram que a temperatura de 350°C e pressão de 60 bar, para uma proporção no catalisador de cobalto suportado em carvão ativado de 20%, o maior rendimento de fase líquida foi identificada, com cerca de 70,46% em peso, além de apresentar um poder calorífico bruto de 34,22 MJ/kg. Para os catalisadores bimetálicos, a proporção que saiu com melhores resultados foi a de 4Co-1Fe/AC com proporção de 20%, apresentando um rendimento de 68,85% em peso de líquido e um poder calorífico bruto de 34,16 MJ/kg. A faixa de número de carbonos por cadeia estava distribuída principalmente entre 5 a 11 carbonos, especialmente com 8 carbonos, representando cerca de 20,40% dos produtos gerados na atualização do bio-óleo.

Chattopadhyay *et al.*, (2016) realizaram co-pirólise catalítica de biomassa de papel e misturas plásticas PEAD (polietileno de alta densidade), PP (polipropileno) e PET (polietileno tereftalato) usando os catalisadores Co/Al₂O₃, Co/CeO₂ e Co/CeO₂/Al₂O₃. Com o aumento da porcentagem de cobalto, foi observado um melhor desempenho catalítico e usando a proporção de 40%Co/ 30%CeO₂/ 30% Al₂O₃, obteve-se o melhor rendimento. Utilizando essa proporção, os produtos gasosos gerados tiveram maior proporção quando a razão biomassa:plásticos foi de 5:1, alcançando o pico de 47% na produção de gás hidrogênio. Já na proporção biomassa:plásticos 1:5, obteve-se maiores rendimentos para geração de aromáticos e olefinas.

3 OBJETIVOS

Neste capítulo serão abordados sobre o objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho.

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é realizar a pirólise rápida de ácidos graxos (compostos modelos) e um resíduo oleoso industrial rico em ácidos graxos livres para produção de biocombustíveis, usando catalisadores à base de cobalto do tipo óxido misto (mássico) e suportado em alumina, analisando o efeito na distribuição de hidrocarbonetos a partir de tais catalisadores. Serão realizadas as pirólises dos ácidos graxos como compostos modelos isoladamente e posteriormente do óleo residual (uma mistura complexa), para comparação do efeito das insaturações presentes nos ácidos graxos e dos diferentes tipos de catalisadores.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o catalisador mássico (CoAl) à base de cobalto partindo do precursor hidróxido duplo lamelar com tereftalato como ânion de compensação;
- Sintetizar um catalisador suportado (Co/Al₂O₃) de cobalto em Al₂O₃ pelo método de impregnação;
- Caracterizar os catalisadores com relação a TG/DSC para a estabilidade térmica do precursor, Difração de raios-X para a estrutura; Adsorção e dessorção de nitrogênio para propriedades texturais; TPR para redutibilidade; composição química, usando métodos de análise como Fluorescência de raios-X e Espectroscopia na região do infravermelha (FTIR);
- Identificar os principais ácidos graxos presentes no efluente e usá-los como compostos modelo;
- Caracterizar o resíduo oleoso industrial;
- Realizar Micro pirólise térmica e termocatalítica dos compostos modelos identificados e do óleo residual;
- Avaliar os efeitos da insaturação dos ácidos graxos;
- Comparar os efeitos da natureza do catalisador em cada um dos casos.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritas as metodologias referentes a síntese e caracterização de catalisadores, caracterização do óleo residual, e pirólise dos compostos modelos e resíduo oleoso.

4.1 Síntese dos Catalisadores

Foram sintetizados 2 catalisadores à base de cobalto com propriedades e métodos de preparação diferentes.

4.1.1 Catalisador óxido misto

O método utilizado para preparação do precursor hidróxido duplo lamelar foi o da co-precipitação com o pH controlado a baixa supersaturação. A relação entre o raio da proporção de cobalto e alumínio foi feita tal que $\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{0,8}(\text{OH})_2(\text{TA})_{0,4}\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Reagentes usados:

- Nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da marca Dinâmica com 98% de pureza e $\text{MM} = 291,03 \text{ g/mol}$
- Nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) da marca Dinâmica com 98,5% de pureza e $\text{MM} = 375,13 \text{ g/mol}$
- Ácido tereftálico ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) da marca Aldrich com pureza de 98% e $\text{MM} = 166,13 \text{ g/mol}$
- Hidroxídio de sódio (NaOH) da marca Neon com pureza de 99,2% e $\text{MM} = 40 \text{ g/mol}$

Foram preparadas duas soluções, onde a primeira solução de 200 mL (1) continha os nitratos de cobalto e alumínio nas quantidades molares citadas acima. Enquanto a segunda solução de 300 mL (2) continha hidróxido de sódio e ácido tereftálico com quantidades molares citadas a acima.

Foi adicionado 200 mL de água em um balão de 3 bocas de volume de 1,0 L. O sistema foi montado para que o balão recebesse gota a gota de cada solução. Foi iniciada a adição de cada gota de maneira que demorou cerca de 12 minutos para o pH do sistema se estabilizar em $6,5 \pm 0,3$. Mantida a agitação em 600 rpm e

temperatura do sistema em 50°C. O pH e agitação foram mantidos até que a solução (2) fosse completamente consumida.

Após adição das soluções, lacrou-se as 3 bocas do balão para evitar contato com o ar e continuou-se a agitação a 600 rpm e aquecimento para manter em 50°C o sistema por 4 horas. Após isso, desligou-se o aquecimento e deixou-se apenas em agitação magnética por 500 rpm por cerca de 18 horas.

Posteriormente, partiu-se para o processo de filtração, usando-se 2 litros de água deionizada previamente fervida para eliminação do dióxido de carbono que pudesse estar presente. Após a água sair transparente no sistema de filtração, verificou-se o que o pH da água filtrada estava igual ao pH da água usada para filtração, indicando que o processo de filtração estava completo.

O material resultante foi colocado em estufa à 100°C por 24 h. Após a secagem, o volume do material foi drasticamente reduzido e o sólido resultantes estava com coloração roxa. Logo, o hidróxido duplo lamelar foi retirado da estufa e esperou-se atingir a temperatura ambiente para então ser macerado, a fim de se obter o precursor no formato de pó fino. Após isso, o material foi calcinado em mufla a 600°C por 3 horas. O catalisador obtido foi denominado como catalisador mássico (CoAl).

4.1.2 Catalisador suportado

Foram sintetizados 5 gramas de catalisador, com um teor de 10% de cobalto em massa (10% m/m). Para a síntese, os reagentes utilizados foram:

- Nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da marca Dinâmica com 98% de pureza e MM= 291,03 g/mol
- Gama-alumina comercial-Oxiteno (γ - Al_2O_3)

Inicialmente foi calculado o volume poroso da alumina, o teste foi realizado em triplicata. Usando a relação da equação 1 e 1.1 abaixo:

$$V = 0,9 * [V_{\text{poroso}}] * m_{\text{cat}} \quad (1)$$

$$V = 0,9 * 0,83 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} * 5,0\text{g} = 3,735 \text{ cm}^3 \quad (1.1)$$

Após isso, foi preparada uma solução de nitrato de cobalto hexahidratado em água destilada para impregnação na alumina ao ponto seco. O material foi seco em estufa por 24 horas a uma temperatura de 100°C. Posteriormente, o catalisador foi macerado e levado a mufla para calcinação a 600°C por 3 horas. O catalisador suportado foi denominado como Co/Al₂O₃.

4.2 Caracterização dos Catalisadores

Nesta seção serão descritos os métodos utilizados para caracterizar os catalisadores.

4.2.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) consiste em uma técnica capaz de mensurar a perda ou o ganho de massa em função da temperatura, em que se pode estudar o caminho detalhado das alterações provocadas nas substâncias com o aquecimento. A partir disso, podem-se identificar faixas de temperatura em que o material pode sofrer processos de combustão, oxidação, desidratação, decomposição, sinterização e mudanças cristalinas. Com essas informações, é possível concluir sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários formados durante o aquecimento e também os compostos formados no fim do processo. Esta técnica também pode ser utilizada para analisar a estabilidade dos catalisadores (Tafarel, 2018; Silva *et al.*, 2008).

A análise termogravimétrica foi realizada para o precursor hidróxido duplo lamelar utilizando um equipamento Jupiter STA 449 F3 da marca NETZSCH. As condições da análise foram de 25 a 900°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ utilizando ar sintético (80% N₂ e 20% O₂) a uma vazão de 50mL.min⁻¹.

4.2.2 Difração de raios-X

Difratometria de raios-X é uma técnica que consiste em incidir uma radiação (feixe colimado e monocromático) de raios-X em uma amostra e detectar o feixe de

fótons. Esse processo ocorre em um comprimento de onda λ . As ondas são difratadas pelos planos em um ângulo de refração que equivale ao de incidência θ .

A Lei de Bragg (Equação 2) mostra a relação entre o comprimento de onda e o ângulo de incidência, em que d é a distância interplanar. Como as radiações eletromagnéticas são espalhadas pelos materiais com um pequeno comprimento de onda, devido aos efeitos de interferência, é possível obter informações sobre o tamanho das partículas e as estruturas superficiais (Barrichello, 1995).

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

A análise de DRX foi feita para o HDL, suporte e catalisadores em um difratômetro Rigaku Smartlab SE, em 2θ de 3 a 70°, passo de 0,02° e velocidade 2° min⁻¹, radiação CuK α , a 40kV e 40mA.

4.2.3 Análise textural por adsorção/dessorção de nitrogênio

A técnica de análise textural pode ser realizada a partir de adsorção e dessorção de gás nitrogênio que consegue fornecer dados texturais das amostras, como a área específica, volume dos poros e diâmetro dos poros. O processo é realizado a partir de ciclos consecutivos de adsorção e dessorção física de N₂ e a partir disso é possível obter uma isoterma de adsorção que confere curva das características dos catalisadores. É possível analisar a maneira em que o gás é adsorvido pelos poros e o formato dos mesmos, através das isotermas formadas (Ciola 1981; Gregg e Sing 1982).

A análise textural foi realizada para os catalisadores por adsorção/dessorção de nitrogênio a uma temperatura de -196°C com determinação da área superficial e distribuição dos tamanhos dos poros, usando os modelos BET e BJH respectivamente. O equipamento utilizado foi um QuantaChrome Nova 1000.

4.2.4 Redução à temperatura programada

A análise de Redução à temperatura programada consiste em analisar o perfil do consumo de hidrogênio em uma corrente de gás que passa por um catalisador

sólido enquanto se aumenta a temperatura de maneira linear. A partir disso, é possível identificar os intervalos de temperatura em que ocorre a redução de precursores e sítios metálicos e analisar as possíveis interações entre os metais e o suporte e o metal promotor (Silva *et al.*, 2008).

A redução por temperatura programada para os catalisadores foi realizada em 2 etapas através de um aparelho Micrometrics Chemisorb 2720. A primeira etapa consistiu em um pré-tratamento dos catalisadores com aquecimento até 300°C e mantida a temperatura por 60 minutos, em argônio, e posteriormente resfriada a temperatura ambiente. Na segunda etapa, os catalisadores foram aquecidos até 1000°C, a uma vazão de 50 mL.min⁻¹ de hidrogênio (10%) e argônio (90%), com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

4.2.5 Análise química via fluorescência de raios-X

O método das fluorescências de raios-X consiste em submeter os catalisadores a raios-X em uma grande quantidade de energia, de maneira que é possível identificar a composição e concentração de elementos presentes em uma amostra. A absorção ocorre a maneira que o raio-X atinge os átomos ou as moléculas presentes nos materiais e caso essa energia absorvida for muito alta, ocorre a emissão do elétron próximo do núcleo na direção para fora do orbital atômico. Essa emissão está relacionada com a diferença de energia entre os níveis das camadas eletrônicas, ocorrendo por meio de fóton. Cada elemento químico possui uma energia característica única (Clapera, 2006).

A análise química de fluorescência de raios-X foi feita para os catalisadores usando um espectrômetro da marca Rigaku NEX DE. A caracterização foi realizada em atmosfera de hélio, 60kV, por 100 segundos.

4.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho

Esta técnica consiste em submeter a amostra em radiação infravermelha, fazendo com que as moléculas fiquem excitadas em um nível maior de energia. Durante o processo de excitação, as ligações químicas existentes entre os átomos das moléculas demonstram vibrações e deformações, sendo possível identificá-las.

A partir disso, é possível determinar os grupos funcionais que estão presentes na amostra analisada (Atkins; Jones, 2012).

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um Spectrum 400 da marca PerkinElmer, com o número de onda na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} .

4.3 Caracterização do Óleo Residual

Nesta seção serão descritos os métodos de caracterização utilizados para o resíduo oleoso. O resíduo do refino de óleo de soja foi fornecido por uma empresa do ramo ambiental que trabalha com a coleta, tratamento e/ou destinação de resíduos.

4.3.1 Identificação dos principais ácidos graxos

A identificação dos principais ácidos graxos presentes se deu pelo método de Hartman e Lago otimizado pela Embrapa (Antoniassi *et. al*, 2018). A análise foi realizada em duplicata conforme os passos a seguir:

- Preparação da amostra de óleo residual:

Aproximadamente 0,1 g de resíduo de refino de óleo foi pesado em um tubo Falcon de 50 mL.

- Preparação da solução potassa metanólica:

Preparou-se uma solução potassa metanólica de 0,5 M utilizando hidróxido de potássio P.A. 85% da marca MERCK e Metanol. Pesou-se 0,0993 g de KOH e foi transferido para um béquer contendo 3 mL de metanol. Agitou-se a mistura com um bastão de vidro até completa uniformização do sistema, apresentando-se incolor.

- Preparação do reagente de esterificação:

Em seguida preparou-se o reagente de esterificação. Em um balão de fundo redondo pequeno (150 mL) adicionou-se 30 mL de metanol, seguido da adição de 1 grama de cloreto de amônio e 1,5 mL de ácido sulfúrico concentrado gota a gota. O balão com a mistura foi colocado em uma manta aquecedora com sistema de refluxo durante 15 minutos.

- Reação de formação dos ésteres metílicos:

No tubo contendo o resíduo de refino de óleo, foram adicionados 1,5 mL da solução potassa metanólica 0,5 M, o tubo logo em seguida foi fechado e colocado em banho termoeestático a temperatura de 60°C de modo que a altura do reagente no tubo ficasse abaixo do nível do óleo de aquecimento. Após 5 minutos de banho, foi retirado, agitado por 15 segundos e colocado novamente no banho. Essa operação foi repetida mais 2 vezes, para que a reação de saponificação ocorresse completamente. Por fim, esperou-se o esfriamento do tubo para dar início à próxima etapa.

Após isso, foram adicionados 4,5mL de reagente de esterificação e o tubo foi transferido novamente para o banho termoeestático a temperatura de 60°C, de modo que a altura do reagente no tubo ficasse abaixo do nível do óleo de aquecimento, repetindo o processo de agitação e repouso como citado anteriormente. O tubo foi retirado e aguardou-se atingir a temperatura ambiente.

Adicionaram-se 10 mL de hexano no tubo e agitou-se durante 15 segundos. Logo em seguida, adicionou-se 10mL de água e agitou-se por 15 segundos. Por fim, foi transferida a fase de hexano para pequenos recipientes de vidro e conservados em geladeira para posterior análise via cromatografia gasosa.

A Identificação e quantificação dos ésteres metílicos formados foi feito utilizando um CG/MS Shimadzu QP2020. A coluna utilizada foi uma SH-Rtx-5 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm. A programação do cromatógrafo foi de 40 °C durante os primeiros 2 minutos com posterior aquecimento até a temperatura de 300 °C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. A varredura usada foi na faixa de 40 a 400 m/z e os produtos obtidos analisados pelo espectro de massas foram identificados utilizando a biblioteca NIST.

4.3.2 Caracterizações físico-químicas do óleo residual

Inicialmente foi realizada a análise de acidez do óleo pelo método AOCS Ca 5a-40. O procedimento foi realizado em triplicata. Primeiramente foi preparada uma solução padronizada de Hidróxido de Sódio 0,5M. Em seguida foram pesadas cerca de 2 gramas de óleo residual em um erlenmeyer a temperatura ambiente e posteriormente adicionada 28mL de álcool etílico 99,5%. Após isso, agitou-se o Erlenmeyer para uniformizar o sistema e foi então adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína 1% (m/V). Adicionou-se gota a gota da solução de hidróxido de sódio

0,5M e registrou-se o volume consumido até a viragem de coloração do sistema para rosa.

A análise elementar consiste em um método de determinação de porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio de uma determinada amostra. O funcionamento da técnica é baseado pelo método de Pregl-Dumas, no qual as amostras sofrem combustão usando uma atmosfera de oxigênio puro. Os gases gerados na combustão são quantificados através de um detector de condutividade térmica (Central Analítica, [s. d.]).

Ademais, também foram realizadas análise química por fluorescência de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e análise termogravimétrica do óleo residual, utilizando os mesmos equipamentos e procedimentos citados na seção de caracterização dos catalisadores.

4.4 Pirólise dos Compostos Modelo e Óleo Residual

Na pirólise térmica, os compostos modelos identificados e o resíduo de refino de óleo (RRO) foram pesados em um cadinho inerte de aço inoxidável, sendo importante ressaltar que o composto modelo identificado que estava na forma sólida a temperatura ambiente foi coberto por lã de quartzo no cadinho, para que fosse evitado a perda de partículas. De maneira semelhante, para a pirólise catalítica, as amostras foram impregnadas nos catalisadores em uma proporção de 1:5 amostra:catalisador, para os compostos modelos e o óleo residual. A quantidade de amostra foi de cerca de 150 µg para as pirólises térmicas e 900 µg para as pirólises catalíticas.

As pirólises foram feitas em duplicata usando um micro reator Frontier Tandem modelo Rx-3050TR acoplado a um CG/MS Shimadzu QP2020, em que o hélio era o gás carreador. A coluna utilizada foi uma SH-Rtx-5 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm. As amostras foram inseridas no módulo do reator a uma temperatura de 500°C.

O tempo da reação foi de 18 segundos. A programação do cromatógrafo foi de 40 °C durante os primeiros 5 minutos com posterior aquecimento até a temperatura de 280 °C a uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹. A varredura usada foi na faixa de 40 a 400 m/z e os produtos obtidos analisados pelo espectro de

massas foram identificados utilizando a biblioteca NIST para comparação. Foram levados em conta apenas produtos com similaridade superior a 85%.

Para cada tipo de pirólise, foram denominadas abreviações correspondentes. Para a pirólise térmica, apenas a abreviação dos reagentes foi utilizada. Já na pirólise catalítica, a denominação foi feita a partir da impregnação da amostra no catalisador da forma amostra : catalisador. A abreviação correspondente foi feita para cada ácido graxo e óleo residual seguida da identificação do catalisador (mássico ou suportado), conforme representado a seguir:

Pirólise térmica:

- Ácido Esteárico (C18:0);
- Ácido Oleico (C18:1);
- Ácido Linoleico (C18:2);
- Resíduo de refino de óleo (RRO);

Pirólise catalítica (catalisador mássico):

- Ácido Esteárico : catalisador mássico (C18:0_CoAl);
- Ácido Oleico : catalisador mássico (C18:1_CoAl);
- Ácido Linoleico : catalisador mássico (C18:2_CoAl);
- Resíduo de refino de óleo : catalisador mássico (RRO_CoAl);

Pirólise catalítica (catalisador suportado):

- Ácido Esteárico : catalisador suportado (C18:0_Co/Al₂O₃);
- Ácido Oleico : catalisador suportado (C18:1_Co/Al₂O₃);
- Ácido Linoleico : catalisador suportado (C18:2_Co/Al₂O₃);
- Resíduo de refino de óleo : catalisador suportado (RRO_Co/Al₂O₃).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos para as caracterizações dos catalisadores e óleo residual e resultados da pirólise térmica e catalítica dos compostos modelo e óleo residual.

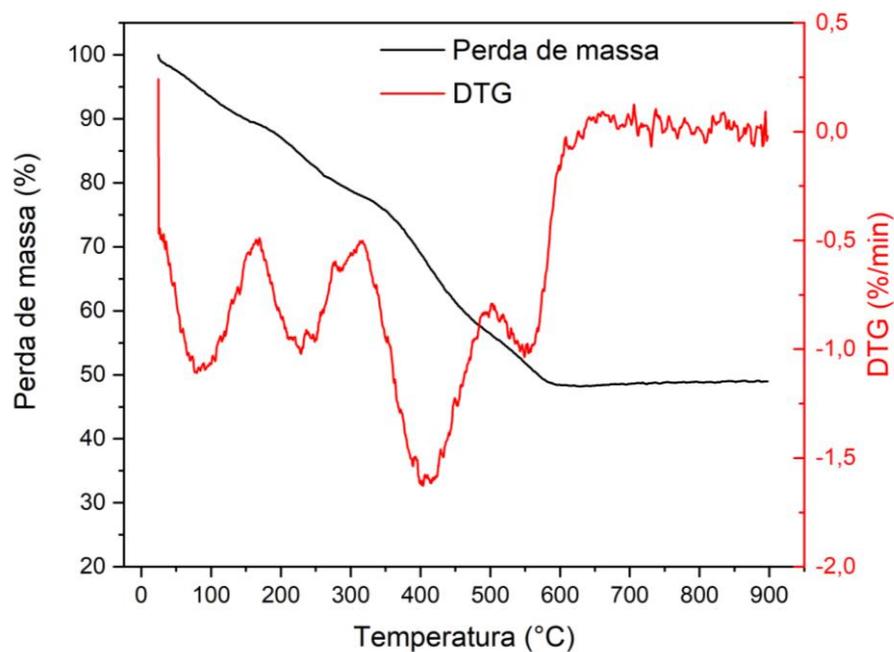
5.1 Caracterização dos Catalisadores

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações obtidas para os catalisadores utilizados neste trabalho.

5.1.1 Decomposição do precursor mássico e comportamento térmico via análise termogravimétrica

Os resultados obtidos para a análise da decomposição do precursor mássico se encontram na Figura 5. Conforme pode ser vista na DTG, foram evidenciados 4 eventos de perdas de massa no precursor.

Figura 5 – Curvas TG e DTG para o precursor hidróxido duplo lamelar.



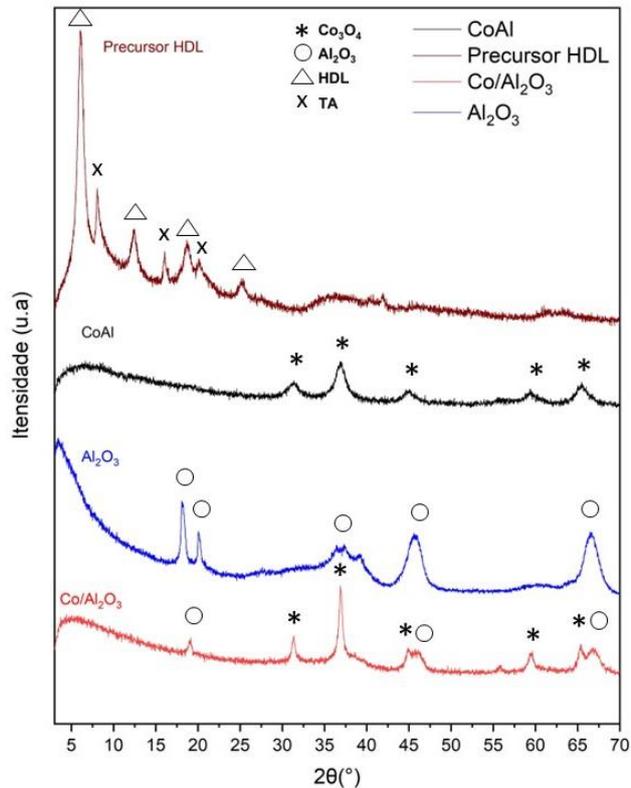
Fonte: O autor (2023).

Como a fórmula molecular do HDL sintetizado é prevista da forma $\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{0,8}(\text{OH})_2(\text{TA})_{0,4}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, tem-se que o primeiro evento de perda na faixa de 40 a 150°C é referente a água presente no material, enquanto o evento de perda de massa entre as temperaturas de 171 a 273°C corresponde a perda de massa nos grupos hidroxilas coordenados com os íons metálicos. O maior evento de perda de massa se encontra na faixa entre de 328 e 486°C, a decomposição é referente ao ânion tereftalato de compensação, estando de acordo com o reportado na literatura (Nascimento *et al.*, 2020). As perdas de massa correspondentes a temperatura de 507 e 579°C não fazem parte do comportamento termogravimétrico típico de HDLs usando ânion tereftalato de compensação, o que implica que pode haver ocorrido a formação de outra substância no material além do hidróxido duplo lamelar.

5.1.2 Difração de raios-X

Na Figura 6 estão apresentados resultados de difração de raios X do HDL precursor, catalisador mássico, alumina e catalisador suportado.

Figura 6 – Resultados do DRX para os materiais analisados.



Fonte: O autor (2023).

Para o hidróxido duplo lamelar, os picos correspondentes a 6,05; 12,40; 18,68 e 25,16° são típicos da reflexão de hidróxidos duplos lamelares utilizando ânion tereftalato como ânion de compensação, estando de acordo com os resultados obtidos por Nascimento *et al.*, (2020). Além desses picos característicos, também foram identificados ângulos correspondentes a formação de tereftalato de alumínio, expressos pelos picos de 8,08; 16,06 e 20,15° conforme encontrado no trabalho de Shabalin *et al.*, (2013). Isso pode ter ocorrido devido ao alto teor de alumínio adicionados durante a síntese do precursor, fazendo com que houvesse limitação do hidróxido duplo lamelar incorporar todo este teor na sua estrutura e conseqüentemente formando outro composto, como foi evidenciado também pela perda de massa adicional registrada por termogravimetria.

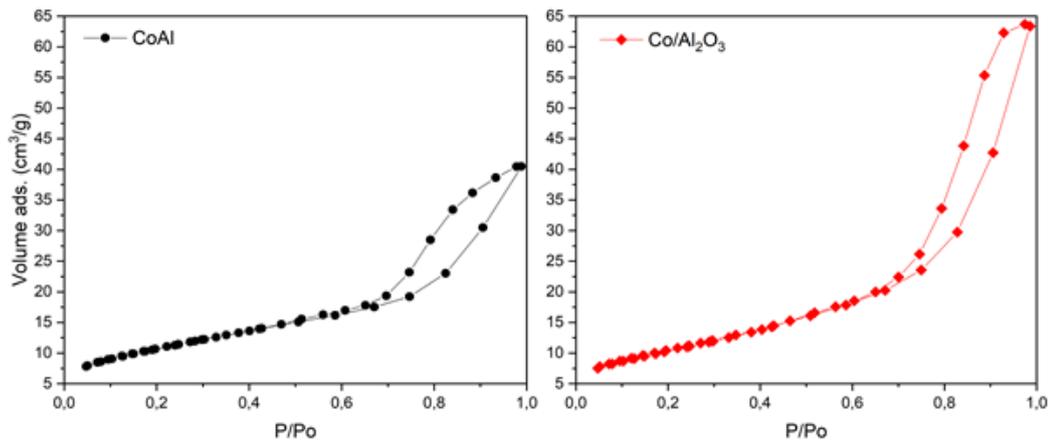
Os picos em ângulos 19,1; 45,60 e 66,55° correspondem a alumina, também estando presentes no catalisador suportado. Ambos os catalisadores possuem picos em aproximadamente 31, 36, 45, 59 e 65°, indicando que as espécies de cobalto estão principalmente na forma de espinélio de Co_3O_4 conforme visto em outros estudos (Bernardes *et al.*, 2017).

Para o catalisador suportado em alumina, é notório que a sua intensidade é muito maior do que a intensidade dos picos observados no catalisador mássico. Porém, para ambos os catalisadores CoAl e $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, foram encontradas fases pouco cristalinas, devido a largura dos picos que é relativamente grande.

5.1.3 Análise textural dos óxidos e catalisadores suportados por adsorção/dessorção de nitrogênio

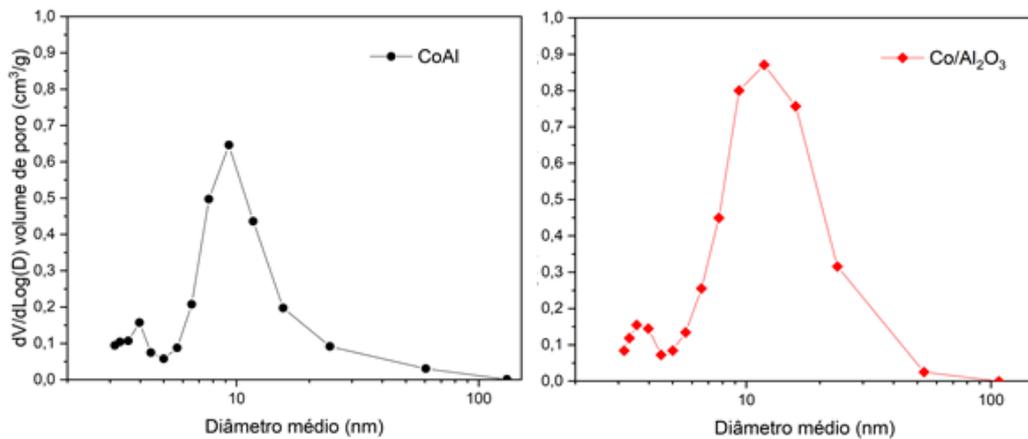
A análise textural dos catalisadores se encontra na Figura 7 e 8. É possível notar pelas isotermas de adsorção/dessorção que os catalisadores possuem isotermas do tipo IV, o que implica que são materiais mesoporosos, sendo resultados similares ao reportado pela literatura (Coelho *et al.*, 2015).

Figura 7 – Resultados das isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores.



Fonte: O autor (2023).

Figura 8 – Resultados dos volumes de poro dos catalisadores.



Fonte: O autor (2023).

Além disso, também é possível observar que o laço de histerese para o catalisador suportado e catalisador mássico são semelhantes ao tipo H2(b), característica típica de materiais mesoporosos uniformes, pois ambos os materiais possuem largura de poros na faixa de 2nm e 50nm na distribuição de tamanho de poro conforme visto na Figura 8 (Thommes *et al.*, 2015). É notório que a distribuição de poros do catalisador mássico está mais concentrada entre 8 e 20 nm. Já o suportado apresentou uma maior largura de distribuição, entre 8 e 50nm.

As áreas superficiais dos materiais foram calculadas pelo modelo BET. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos calculados, e é observado que o diâmetro de poro e volume de poro são maiores para o catalisador suportado, o que era

esperado, uma vez que o método da impregnação tende a bloquear poros menores, e a distribuição de poros mostrou uma faixa mais ampla de tamanho de poros.

Tabela 2 – Resultados obtidos da análise textural dos catalisadores.

Catalisador	Sg ¹ (m ² .g ⁻¹)	Vol. Poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio poro (nm)
CoAl	173	0,247	5,7
Co/Al ₂ O ₃	168	0,432	10,3

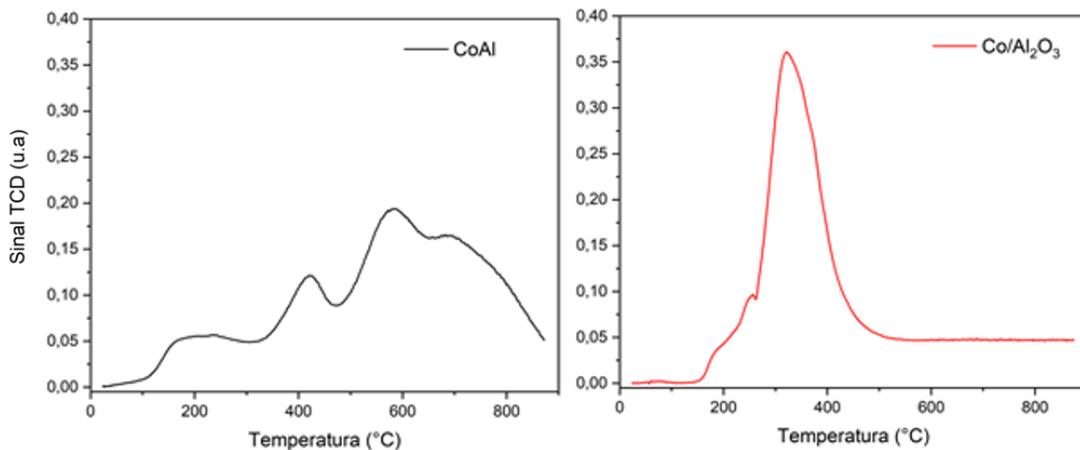
¹ Área superficial pelo modelo BET.

Fonte: O autor (2023).

5.1.4 Redução à temperatura programada

Os perfis de redução obtidos para os catalisadores estão representados graficamente na Figura 9. Ambos os catalisadores demonstraram perfis distintos de redução quando comparados.

Figura 9 – Perfis de redução dos catalisadores.



Fonte: O autor (2023).

A partir dos gráficos é possível observar que o catalisador suportado possui um pico característico de redução e seu perfil de redução é evidenciado de 200 a 500°C. Já o catalisador mássico obtido a partir do precursor hidróxido duplo lamelar possui três picos característicos de redução, indicando pelo menos três ambientes químicos diferentes formados e tendo seu perfil de redução de 160 a 900°C.

A redução do Co_3O_4 para CoO (Equação 3) acontece a partir de 300°C e o pico posterior refere-se à redução do CoO a Co metálico (Equação 4), estando de acordo com a proposta de Tang *et al.*, (2008). É possível observar que o catalisador mássico possui um maior intervalo de redução quando comparado ao catalisador suportado, o que indica que no catalisador mássico há uma maior interação do cobalto com o alumínio, portanto sendo mais difícil de reduzir.



5.1.5 Análise química via fluorescência de raios-X

A análise química via fluorescência de raios-X dos catalisadores identificou os valores de cobalto de aproximadamente 22,8% para o catalisador mássico e 11,1% para o catalisador suportado, usando óxido de cobalto (CoO), como base de cálculo para quantificação no equipamento. Os valores identificados estão semelhantes aos calculados teoricamente na síntese dos catalisadores, conforme demonstra Tabela 3. É possível notar que há uma maior quantidade de cobalto no catalisador mássico, conferindo diferentes propriedades para os catalisadores.

Tabela 3 – Análise química dos catalisadores

Catalisador	Valores teóricos		Valores identificados	
	% CoO	% Al_2O_3	% CoO	% Al_2O_3
CoAl	26,88	73,12	22,8	77,2
Co/ Al_2O_3	10	90	11,1	88,9

Fonte: O autor (2023).

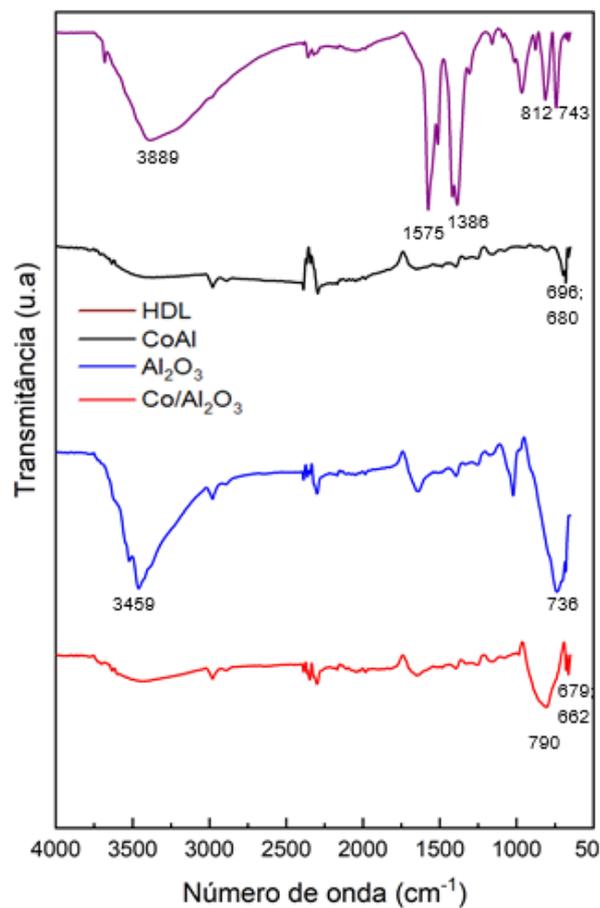
5.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 10 apresenta os resultados obtidos na espectroscopia na região do infravermelho dos materiais analisados. É possível observar que há uma banda de alta intensidade na região próxima a 3459 cm^{-1} , esta banda está atribuída aos estiramentos vibracionais de grupamentos O–H que estão presentes na superfície

da alumina (Santos, 2006). Esse pico não é observado com a mesma intensidade no catalisador suportado após a calcinação.

Ademais, a banda intensa presente na faixa de 736 cm^{-1} tanto no suporte como no catalisador está atribuída a ligações Al—O características da alumina. No catalisador suportado há bandas na região de $679\text{ a }662\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de estiramentos vibracionais entre Metal—Oxigênio que estão relacionados com a estrutura Co_3O_4 (Santos, 2006; Li *et al.*, 2008).

Figura 10 – Espectroscopia na região do infravermelho para HDL precursor, suporte e catalisadores.



Fonte: O autor (2023).

As bandas do precursor HDL localizada no número de onda 3889 cm^{-1} corresponde aos grupos hidroxila (O—H) no estiramento da molécula de água semelhantes à brucita, já as bandas em $1575\text{ e }1386\text{ cm}^{-1}$ se referem a vibração da flexão das moléculas de água. As bandas localizadas em 812 cm^{-1} e 743 cm^{-1} são

causados por ligações Co–O e Al–O presentes no hidróxido duplo lamelar, sendo estes resultados semelhantes ao reportado por Guo e colaboradores (2018).

Além disso, também é possível observar que o espectro do catalisador mássico não possui as mesmas bandas observadas no hidróxido duplo lamelar, indicando que a calcinação foi a responsável pela decomposição das estruturas lamelares, resultando apenas os óxidos dos metais. Há a presença de duas bandas de baixa intensidade nos números de onda 696 e 680 cm^{-1} , podendo estarem relacionados à vibração dos íons de cobalto na rede de espinélio (Tang *et al.*, 2008).

5.2 Caracterização do Óleo Residual

Nesta seção serão analisadas e discutidas as características do óleo residual utilizadas neste trabalho.

5.2.1 Identificação dos principais ácidos graxos

A partir do método de Hartman e Lago otimizado pela Embrapa (Antoniassi *et al.*, 2018), os ácidos graxos livres presentes no óleo residual foram identificados através do cromatograma gerado, conforme Apêndice A. Os principais ácidos graxos estão representados na Tabela 4 com suas respectivas porcentagens.

Tabela 4 – Principais ácidos graxos encontrados no resíduo oleoso.

Ácido graxo	Área (%)
Ácido Palmítico	13,7
Ácido Esteárico	11,09
Ácido Oleico	20,09
Ácido Linoleico	51,41

Fonte: O autor (2023).

A partir disso, observou-se que os principais ácidos graxos encontrados estão condizentes com a literatura para o óleo de soja comum (Martin *et al.*, 2008), embora o teor de ácido esteárico tenha sido um pouco diferente dos valores apresentados na literatura (~4 %). Isso pode estar relacionado com o fato de se estar utilizando

uma borra gerada no processo de refinamento do óleo, podendo, portanto, ter a sua composição química alterada.

Diante disso, foram escolhidos 3 ácidos graxos para serem trabalhados como compostos modelos de pirólise neste trabalho. Três dos quatro ácidos graxos principais possuem estruturas muito semelhantes e número de carbonos idênticos, como são os casos para ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2), em que há, respectivamente, nenhuma insaturação, uma insaturação e duas insaturações. A partir disso, também foram analisados os efeitos da insaturação desses ácidos graxos na geração de produtos da pirólise. Os ácidos graxos utilizados neste trabalho foram: Ácido Esteárico da marca Êxodo Científica com pureza de 90% e MM = 284,48 g/mol; Ácido Oleico da marca Dinâmica com pureza de 90% e MM= 282,47 g/mol; Ácido Linoleico da marca CRQ com pureza de 95% e MM = 280,44 g/mol.

5.2.2 Caracterizações físico-químicas do óleo residual

A acidez do óleo residual pelo método AOCS Ca 5a-40 foi determinada levando-se em conta a presença dos 4 ácidos graxos principais identificados. A partir disso, obtiveram-se os resultados da acidez em triplicata apresentadas na Tabela 5. A acidez média do óleo residual em estudo resultou em 37,54%, indicando uma alta acidez proveniente de ácidos graxos livres no óleo residual. Esse resultado reforça que o óleo residual possui um grande potencial para ser utilizado na pirólise para geração de produtos de valor agregado, como os biocombustíveis.

Tabela 5 – Índices de acidez encontradas no óleo residual.

Amostra de Óleo Residual	Acidez (%)
1° Amostra	37,39
2° Amostra	37,57
3° Amostra	37,65
Média	37,54

Fonte: O autor (2023).

Os resultados obtidos da análise elementar CHN do óleo residual e análise química por fluorescência de raios-X usando balanço de carbono, estão dispostos na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6 – Teor dos elementos químicos identificados no resíduo oleoso.

Elemento Químico	Teor (%)
Carbono ¹ (C)	76,68
Hidrogênio ¹ (H)	11,62
Nitrogênio ¹ (N)	0,135
Oxigênio ¹ (O)	11,565
Alumínio ² (Al)	0,0077
Fósforo ² (P)	0,0012
Enxofre ² (S)	0,0265
Ferro ² (Fe)	0,0019

¹ Resultados da análise elementar CHN;

² Resultados do EDX – Balanço carbono;

Fonte: O autor (2023).

A partir da Tabela 6, é possível observar que não há presença significativa de metais pesados ou contaminantes no óleo residual. Sendo constituído basicamente por elementos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Por ser enriquecido com alto teor de carbono, essa biomassa representa oportunidades para geração de produtos de alto valor agregado a partir da pirólise, uma vez que o craqueamento pode transformar produtos de cadeias longas com pouco valor significativo em moléculas menores úteis, que podem ser usadas em diversas aplicações.

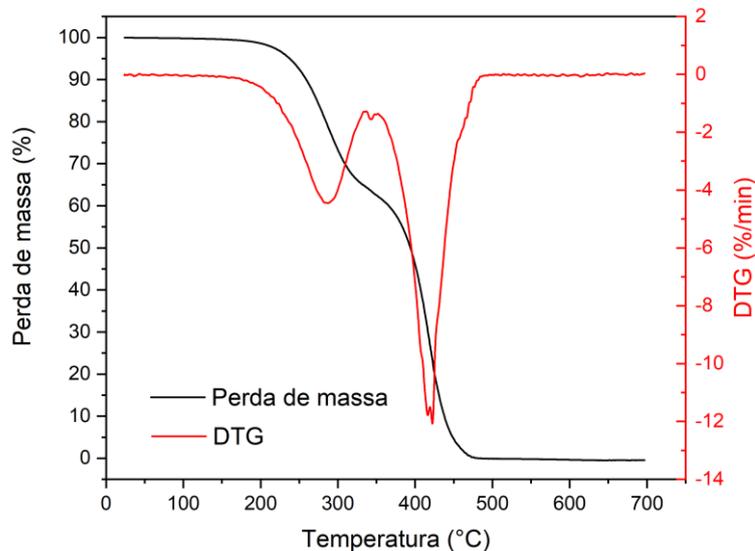
No que se refere a geração de biocombustíveis, o resíduo oleoso apresenta desvantagem devido ao alto teor de oxigênio, uma vez que a presença de oxigênio nas moléculas faz com que os compostos possuam baixo poder calorífico e instabilidade. Por isso, o uso dos catalisadores visa aumentar a eficiência e promover reações de desoxigenação, retirando o oxigênio e obtendo como produtos hidrocarbonetos de composição similar aos derivados do refino de fontes fósseis.

A Figura 11 mostra o comportamento termogravimétrico do resíduo, sendo evidente a perda de massa por decomposição em 2 eventos com picos máximos de perda em 285°C e 420 °C. O primeiro evento observado é o mais importante no que

se refere a estabilidade térmica em óleos vegetais, pois esta é a etapa onde se dá início da decomposição de ácidos graxos insaturados. A temperatura no início da decomposição é o que indica a sua estabilidade térmica e está intrinsicamente relacionada com a composição dos ácidos graxos presentes no óleo (Souza *et al.*, 2004).

A faixa de 200 a 380°C são atribuídas as perdas de massa de ácidos graxos poli-insaturados como o ácido linoleico. Já a faixa de 380 a 480°C se refere a perda de massa dos triglicerídeos e ácidos graxos monoinsaturados, como é o caso do ácido oleico, resultado semelhante aos encontrados por Santos *et al.*, (2002) que estudaram o comportamento da decomposição de óleos vegetais, dentre eles o óleo de soja. Os autores também observaram perdas de massa entre 480 e 600°C nos óleos vegetais analisados, sendo atribuídos a ácidos graxos saturados, que não foram identificados nesta análise.

Figura 11 – Decomposição térmica do óleo residual.

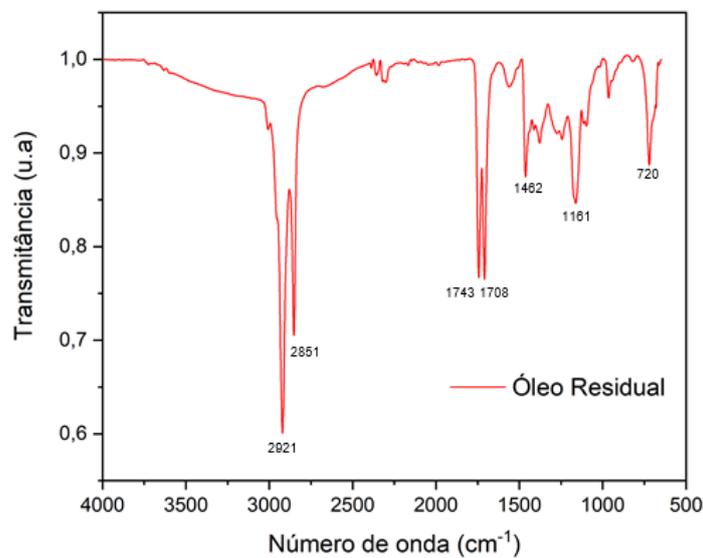


Fonte: O autor (2023).

A análise do espectro infravermelho do óleo residual está na Figura 12. As bandas localizadas entre 2925 e 2855 cm^{-1} são referentes a vibrações simétricas e assimétricas de C – H em CH_2 e CH_3 . As bandas relacionadas aos números de onda 1743 e 1708 cm^{-1} podem ser atribuídas ao grupo carboxila, podendo estar presente como ácido graxo livre (Nascimento, 2016).

A banda em 1462 cm^{-1} está relacionada com a vibração ou deformação das ligações C – H. A banda de 1161 cm^{-1} pode ser atribuída ao radical carboidrato da estrutura dos triglicerídeos, comum em óleos vegetais. Já a banda em 720 cm^{-1} é referida ao grupo $(\text{CH}_2)_n$ para $n \geq 4$ (Nascimento, 2016). A partir disso, observa-se que o óleo residual possui características semelhantes aos óleos vegetais comuns, o que enfatiza a presença de ácidos graxos livres e triglicerídeos.

Figura 12 – Espectro infravermelho do resíduo oleoso.



Fonte: O autor (2023).

5.3 Pirólise dos Compostos Modelo e Óleo Residual

Os resultados da pirólise dos ácidos graxos C18:0, C18:1 e C18:2 realizada a 500°C com tempo de residência de 18 segundos com e sem a presença de catalisadores, estarão descritas a seguir. As conversões dos ácidos graxos foram identificadas através da comparação entre as pirólises térmicas e catalíticas, uma vez que a tendência na pirólise térmica é de haver uma grande quantidade de ácido graxo remanescente. Os maiores picos observados nos cromatogramas identificam a presença de ácido remanescente em grandes quantidades nas pirólises térmicas, conforme vistas nas figuras B-1 e B-2 para o ácido esteárico, B-7 e B-8 para o ácido oleico, B-13 e B-14 para o ácido linoleico, dispostas no Apêndice B. Enquanto é possível observar nas figuras B-3 a B-6, B-9 a B-12 e B-15 a B-18 uma redução

significativa no pico relacionado ao ácido graxo (esteárico, oleico e linoleico respectivamente), estando dispostos no Apêndice B.

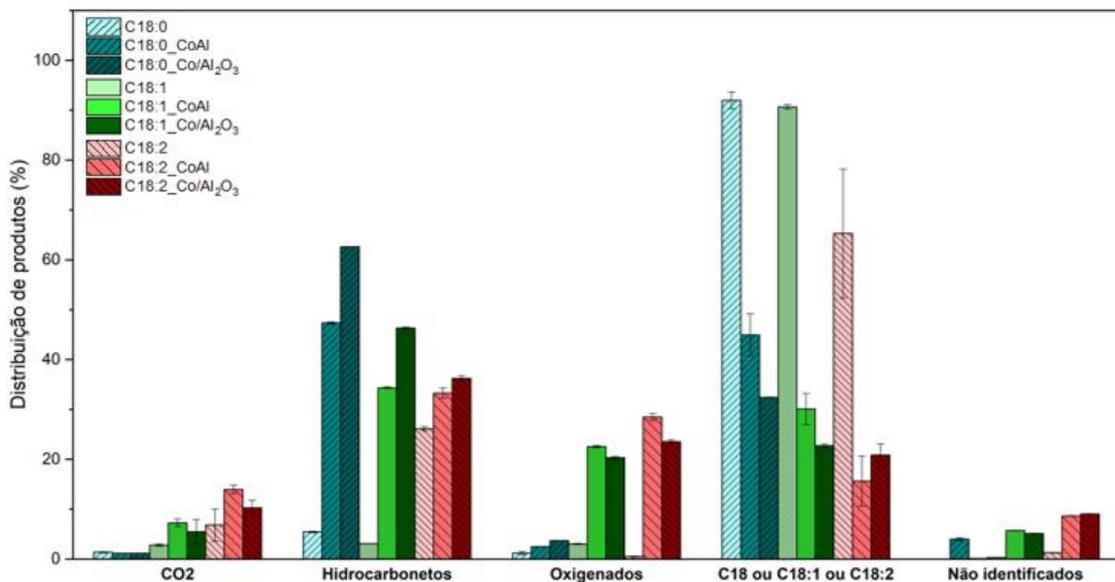
Os resultados da distribuição dos produtos dos compostos modelo se encontram na Figura 13, sendo a classificação principal feita em CO₂, hidrocarbonetos, compostos oxigenados, não identificados e ácido graxo restante (não reagido). A Tabela 7 apresenta os resultados de conversão dos ácidos graxos para pirólise térmica e catalítica.

Tabela 7 – Conversões dos ácidos graxos nos processos térmicos e catalíticos.

Ácido Graxo	Conversão		
	Térmica	CoAl	Co/Al ₂ O ₃
Ácido Esteárico (C18:0)	8%	55%	68%
Ácido Oleico (C18:1)	9%	70%	77%
Ácido Linoleico (C18:2)	35%	84%	79%

Fonte: O autor (2023).

Figura 13 – Distribuição de produtos da pirólise dos compostos modelo.



Fonte: O autor (2023).

É possível observar que na pirólise térmica houve baixas conversões dos ácidos graxos, enquanto na catalítica houve um aumento significativo na conversão, especialmente na geração de hidrocarbonetos, conforme Figura 13. A conversão

aumenta à medida que se aumentam as insaturações dos ácidos graxos: C18:2 > C18:1 > C18:0. A partir da Tabela 7, é possível notar que o uso dos catalisadores aumenta consideravelmente a eficiência da conversão, principalmente dos ácidos esteárico e oleico. Para ambos C18:0 e C18:1 o desempenho de conversão foi melhor observado para o catalisador suportado, enquanto para o C18:2, o catalisador mássico obteve a melhor conversão, com pequena diferença em relação ao outro catalisador.

A Tabela 8 apresenta em ordem decrescente os 10 principais produtos gerados da pirólise térmica e catalítica de cada um dos compostos modelo. A maioria dos produtos gerados foram hidrocarbonetos para os 3 compostos modelo, sendo de cadeia longa para o ácido esteárico, enquanto para os ácidos oleico e linoleico, foram obtidos produtos de cadeia curta. Muitos desses produtos possuem diversas aplicações. Para os hidrocarbonetos de cadeias curtas, como o 2-buteno e o 1-penteno, podem ser aplicados principalmente no ramo da fabricação de tecidos sintéticos, como os polímeros, enquanto para os hidrocarbonetos de cadeias longas cadeias maiores como o 1-hexadeceno e 1-pentadeceno, podem ser usados como lubrificantes sintéticos, surfactantes e detergentes.

Tabela 8 – Principais produtos obtidos da pirólise dos compostos modelos.

Pirólise Térmica		Pirólise catalítica (mássico)		Pirólise catalítica (suportado)	
C18:0	%	C18:0_CoAl	%	C18:0_Co/Al ₂ O ₃	%
Ácido Hexadecanoico	1,04	1-Hexadeceno	5,76	1-Hexadeceno	7,27
1-Heptadeceno	0,68	1-Tetradeceno	3,45	1-Tetradeceno	4,50
1-Hexadeceno	0,47	1-Penteno	2,78	1-Hexeno	3,35
Heptadecano	0,43	1-Pentadeceno	2,44	1-Penteno	3,29
1-Tetradeceno	0,40	1-Trideceno	2,22	1-Pentadeceno	3,23
1-Pentadeceno	0,38	1-Dodeceno	2,19	2-Buteno, (E)-	3,19
2-Buteno, (E)-	0,36	2-Buteno, (Z)-	2,17	1-Trideceno	2,77
1-Hexeno	0,33	1-Undeceno	2,13	1-Dodeceno	2,70
1-Deceno	0,33	1-Deceno	1,97	Pentadecano	2,63
1-Undeceno	0,32	Pentadecano	1,79	1-Deceno	2,57
C18:1	%	C18:1_CoAl	%	C18:1_Co/Al ₂ O ₃	%
Eicosen-1-ol	1,21	2-Buteno, (Z)-	4,95	2-Buteno, (Z)-	6,01
1-Buteno	0,74	1-Penteno	4,47	1-Penteno	4,90
1-Hexeno	0,40	n-Hexano	2,91	Heptano	3,29
1-Hepteno	0,40	Nonanal	2,42	Propeno	3,18
1-Penteno	0,35	Heptano	2,12	n-Hexano	2,83
Benzene	0,32	Octanal	2,09	Nonanal	2,59
Cicloocteno	0,15	1-Hepteno	2,03	Octanal	2,17
1-Hexacosanol	0,15	1-Octeno	1,82	1-Hepteno	2,14
1-Octeno	0,14	Cicloheptanona	1,64	1-Octeno	1,85
5-Undecino	0,12	1-Hexeno	1,51	1-Noneno	1,67
C18:2	%	C18:2_CoAl	%	Co18:2_Co/Al ₂ O ₃	%
2-Buteno, (E)-	3,17	Pentano	10,15	Pentano	8,73
Pentil-benzeno	2,68	2-Buteno, (Z)-	9,39	Hexanal	8,02
1-Penteno	2,36	Hexanal	8,18	2-Buteno, (Z)-	7,63
n-butil-benzeno	2,14	2-Heptanona	2,56	1,3-Ciclo-pentadieno	3,54
1-Hexeno	1,57	n-Hexano	2,29	n-Hexano	2,49
Benzeno	1,04	1,3-Ciclo-pentadieno	2,19	2-Heptanona	2,10
Hexil-benzeno	1,01	Pentanal	1,47	2-pentil-2-Ciclopenten-1-ona	1,63
1,3-Ciclo-pentadieno	1,00	Cyclohexanona	1,15	1-Hexeno	1,55
n-Hexano	1,00	1-Hexeno	1,09	Pentanal	1,04
Propil-benzeno	0,69	Tolueno	0,97	2-Butil-2-octenal	1,00

Fonte: O autor (2023).

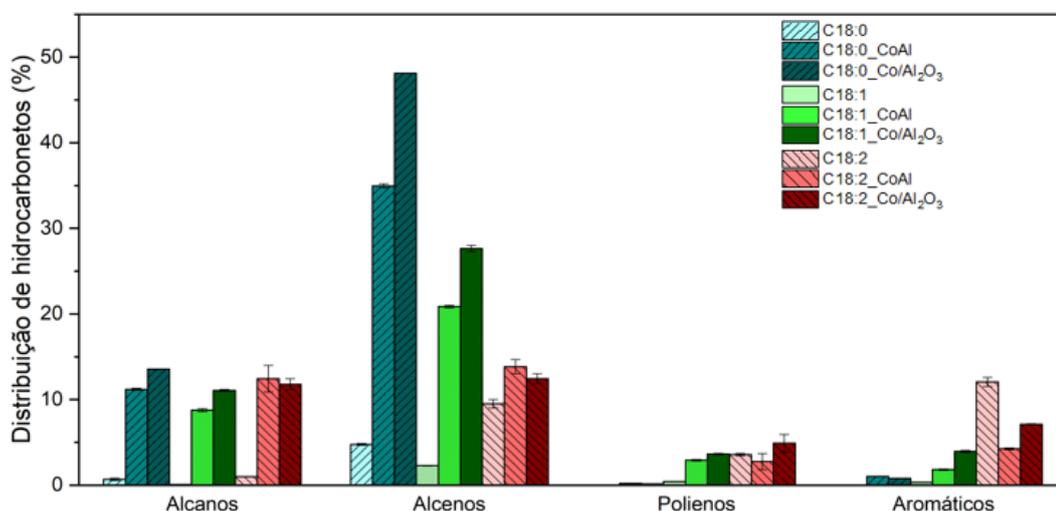
A Figura 14 mostra a classificação e distribuição dos hidrocarbonetos gerados pela pirólise de cada composto modelo. Para todos os compostos modelo, foram

gerados majoritariamente alcenos e alcanos. É possível observar que a pirólise do ácido esteárico (C18:0) gerou mais hidrocarbonetos do que o ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2), podendo estar relacionada com o processo de desoxigenação direta e conseqüentemente gerando um menor teor de oxigenados e maior de hidrocarbonetos. Grande parte dos produtos gerados pelo ácido esteárico foram hidrocarbonetos na faixa entre 11 e 16 carbonos para ambos os catalisadores, especialmente alcenos e alcanos.

Os produtos gerados a partir dos ácidos oleico e linoleico por sua vez, apresentaram um maior teor de aromáticos, especialmente o ácido linoleico. Na pirólise térmica do C18:2 os aromáticos gerados são muito maiores do que o restante das condições para os outros ácidos, isso pode ter ocorrido devido a presença de ligações carbono-carbono insaturadas, que possuem uma maior facilidade em formar compostos cíclicos e aromáticos através da reação de Diels-Alder, embora não se saiba muito sobre essas reações em olefinas na presença de ácidos graxos (Asomaning *et al.*, 2014b). A partir disso, observa-se que o aumento de insaturações favorece o aumento da formação de aromáticos.

Com relação aos catalisadores, observa-se que para os ácidos graxos C18:0 e C18:1, o maior rendimento na geração de alcanos e alcenos de maneira geral foi para o catalisador suportado, enquanto para o C18:2, o catalisador mássico teve melhor desempenho neste quesito, com uma pequena diferença.

Figura 14 – Distribuição dos hidrocarbonetos gerados na pirólise dos compostos modelos.

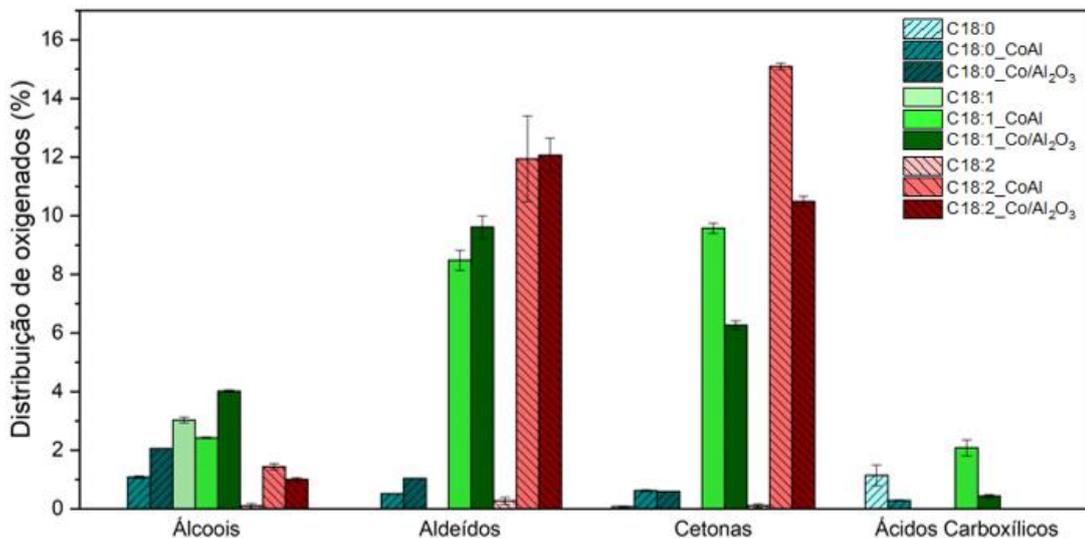


Fonte: O autor (2023).

A Figura 15 mostra a distribuição dos produtos oxigenados. É possível notar que à medida que se aumenta as insaturações, mais compostos oxigenados são produzidos e os hidrocarbonetos são diminuídos, sendo evidente que os ácidos oleico e linoleico geraram uma quantidade maior de compostos oxigenados em relação ao ácido esteárico. Os ácidos oleico e linoleico provavelmente sofrem desoxigenação por etapas, gerando compostos oxigenados, como álcoois, aldeídos e cetonas por meio de reações de descarboxilação, hidrogenação e cetonização.

Além disso, é possível observar que, de maneira geral o catalisador suportado gerou uma maior quantidade de hidrocarbonetos, enquanto o catalisador mássico gerou um maior teor de compostos oxigenados para os ácidos oleico e linoleico, especialmente uma maior quantidade de cetonas e aldeídos, podendo estar relacionadas com os mecanismos de cetonização e de geração de aldeídos, conforme as equações (12) e (9) demonstradas na Figura 4 (Sabino et al., 2023.), respectivamente.

Figura 15 – Distribuição de oxigenados da pirólise dos ácidos graxos.



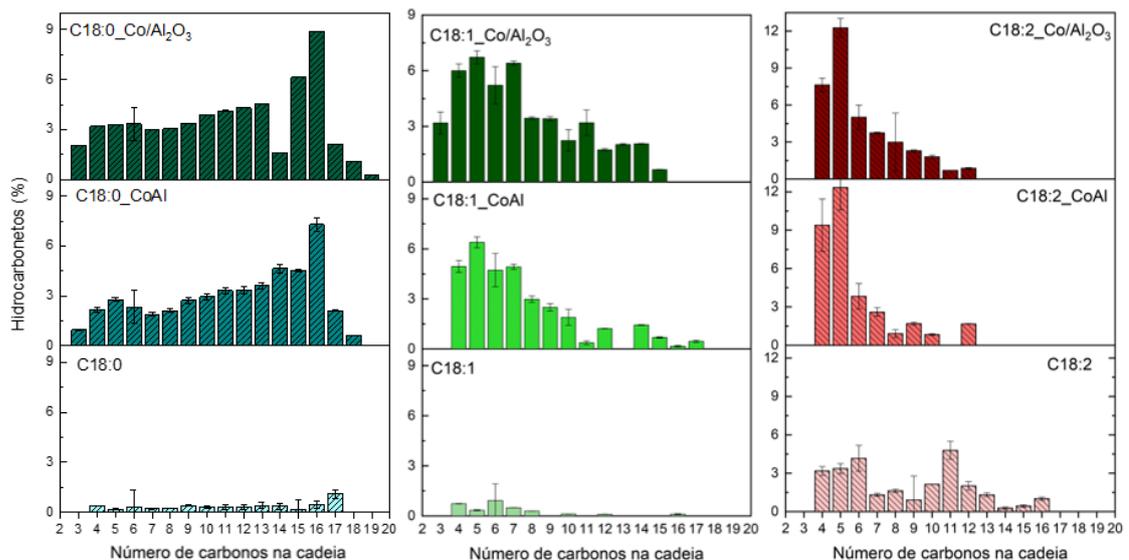
Fonte: O autor (2023).

A Figura 16 apresenta a distribuição dos hidrocarbonetos pelo número de carbonos presentes nas cadeias. É notável que houve uma grande diferença na distribuição dos produtos gerados. Para o ácido esteárico, os hidrocarbonetos estão distribuídos nas faixas de cadeias longas, referentes a produtos na faixa diesel e

querosene de aviação. Enquanto para o ácido oleico e linoleico, hidrocarbonetos de cadeias mais curtas foram formadas, enquadrando-se na faixa da gasolina e GLP.

Além disso, observa-se que o aumento das insaturações levam a distribuição de produtos de cadeias cada vez menores, como pode ser visto na Figura 16, ao comparar os ácidos oleico e linoleico. Esse comportamento já era esperado, pois insaturações na cadeia levam os compostos a terem uma maior instabilidade e conseqüentemente facilitam o processo de craqueamento da cadeia, gerando produtos de cadeias menores (Idem *et al.*, 1996). De acordo com a Figura 16, é possível observar que as distribuições das faixas de cadeia de carbono no catalisador mássico são menos uniformes do que no catalisador suportado, para a pirólise do ácido oleico e linoleico.

Figura 16 – Distribuição de hidrocarbonetos dos ácidos graxos de acordo com o número de cadeias.



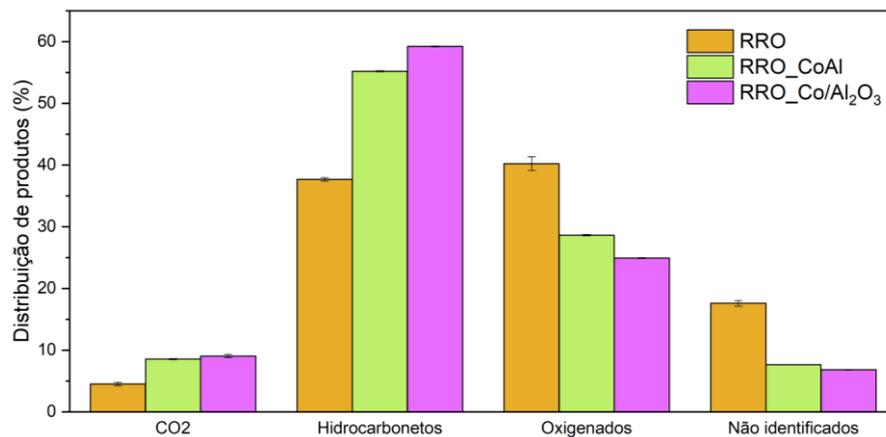
Fonte: O autor (2023).

Os resultados obtidos para a pirólise térmica e catalítica do resíduo oleoso a 500°C em tempo de residência de 18 segundos estão descritos a seguir. Os cromatogramas resultantes estão dispostos no Apêndice C. Foram gerados cerca de 100 produtos para a pirólise térmica e 130 produtos na pirólise catalítica para ambos catalisadores.

A distribuição dos produtos entre CO₂, hidrocarbonetos, oxigenados e não identificados a partir da pirólise do óleo residual se encontram na Figura 17 a abaixo.

É notável que na pirólise térmica foi obtido um maior teor de oxigenados em comparação a pirólise catalítica. Em contrapartida, na pirólise catalítica, a quantidade produzida de hidrocarbonetos se torna muito maior do que na térmica, além de gerar uma menor quantidade de oxigenados, destacando-se a seletividade dos catalisadores para geração de hidrocarbonetos, que pode ter ocorrido provavelmente por reações de desoxigenação, uma vez que é observado o aumento de dióxido de carbono gerado com o uso dos catalisadores. Destaca-se que o catalisador suportado gerou a maior quantidade de hidrocarbonetos e menor quantidade de oxigenados.

Figura 17 – Distribuição de produtos da pirólise do óleo residual.



Fonte: O autor (2023).

Em comparação com a pirólise dos ácidos graxos observados na Figura 13, a porcentagem de hidrocarbonetos obtida na pirólise do óleo residual foi um pouco maior em comparação às porcentagens obtidas para o ácido oleico e linoleico, porém próxima do ácido esteárico, com cerca de 50 a 60% de hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise. Em contrapartida, o teor de dióxido de carbono obtido está mais próximo daqueles encontrados nos C18:1 e C18:2 do que no C18:0.

A distribuição dos principais compostos obtidos da pirólise do resíduo oleoso está presente na Tabela 9. Boa parte desses compostos são similares aos produzidos em maior quantidade na pirólise catalítica dos ácidos oleico e linoleico (Tabela 8) presentes no óleo residual, produzindo hidrocarbonetos de cadeias curtas. Também é possível notar que os produtos oxigenados aparecem com maior

teor no catalisador mássico do que no suportado e o oposto é observado para os hidrocarbonetos.

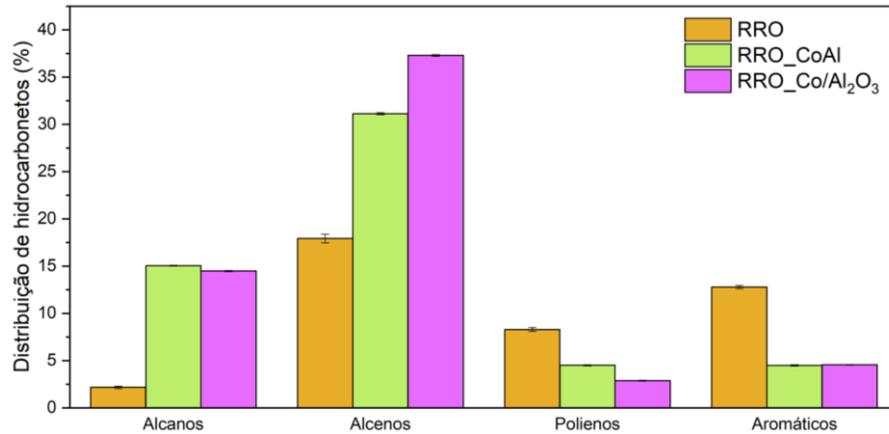
Tabela 9 – Principais produtos obtidos da pirólise do resíduo oleoso.

Pirólise Térmica		Pirólise catalítica (mássico)		Pirólise catalítica (suportado)	
RRO	%	RRO_CoAl	%	RRO_Co/Al ₂ O ₃	%
9-Octadecenal, (Z)-	5,65	2-Buteno, (E)-	5,93	2-Buteno	6,17
9-Hexadecen-1-ol, (Z)-	5,02	1-Pentanol	5,92	1-Pentanol	5,16
1-Heptadeceno	4,08	1-Tetradeceno	3,10	1-Tetradeceno	3,87
1,7-Hexadecadieno	3,30	1-Hexadeceno	2,52	1-Hexadeceno	3,68
9-Octadecenal, (Z)-	3,22	n-Hexano	2,47	n-Hexano	2,58
Ácido octadecanoico	3,06	1-Noneno	2,21	2-Heptadecanona	2,24
1-Pentadeceno	2,89	2-Heptadecanona	2,16	1-Noneno	1,98
Benzeno	2,61	Hexanal	2,15	1-Pentadeceno	1,81
Hexadecanal	2,33	Heptano	2,05	Hexanal	1,85
Hexadecil-oxirano	2,30	1-Octeno	1,81	1-Trideceno	1,72
2-Buteno	1,63	1-Hepteno	1,80	Pentadecano	1,64
14-metil-8-Hexadecenal	1,63	1-Deceno	1,80	1-Octeno	1,65
1-Pentanol	1,62	Pentadecano	1,53	1-Hepteno	1,65
1-Hexadecanol	1,27	1-Undeceno	1,49	1-Deceno	1,61
2-Heptadecanona	1,24	1-Hexeno	1,47	1-Dodeceno	1,58

Fonte: O autor (2023).

A distribuição dos hidrocarbonetos gerados da pirólise do óleo residual está demonstrada na Figura 18. A quantidade de alcanos e alcenos produzidas a partir do uso de catalisadores é muito maior comparada com aquela produzida na pirólise do resíduo sem presença de catalisador, semelhante aos resultados da pirólise dos ácidos graxos, conforme observado na Figura 14. Além disso, também é notável que o uso dos catalisadores diminuiu a quantidade de polienos e aromáticos gerados. Isso evidencia a boa seletividade para hidrocarbonetos lineares, além de favorecer as reações de desoxigenação, gerando uma maior quantidade de hidrocarbonetos. Ambos os catalisadores apresentam resultados similares na distribuição, embora o catalisador suportado tenha demonstrado uma atividade um pouco melhor do que o catalisador mássico na geração dos alcenos.

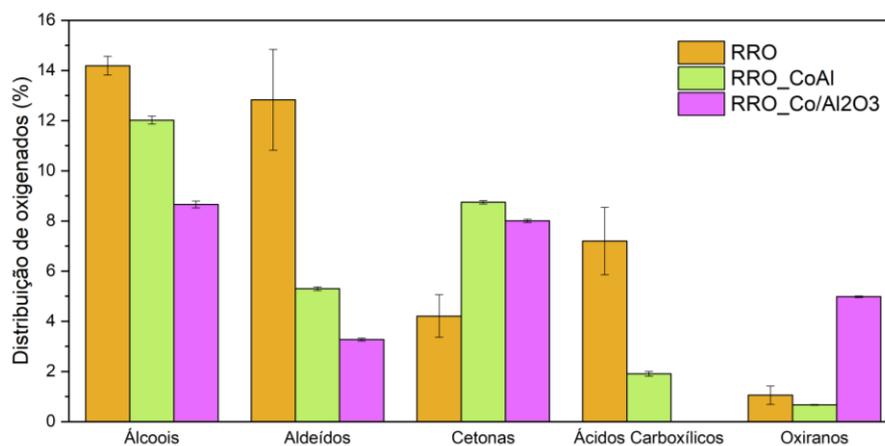
Figura 18 – Distribuição dos hidrocarbonetos obtidos da pirólise do RRO.



Fonte: O autor (2023).

Diferente dos resultados obtidos na pirólise dos ácidos graxos (Figura 15), a quantidade de oxigenados gerados na pirólise térmica foi superior para álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos, conforme apresentado na Figura 19. É notável que o emprego de catalisadores reduziu a quantidade de oxigenados, especialmente o catalisador de cobalto suportado em alumina, devido as reações de descarboxilação e descarbonilação, gerando assim mais hidrocarbonetos, conforme vista na Figura 18.

Figura 19 – Distribuição dos compostos oxigenados obtidos da pirólise do RRO.

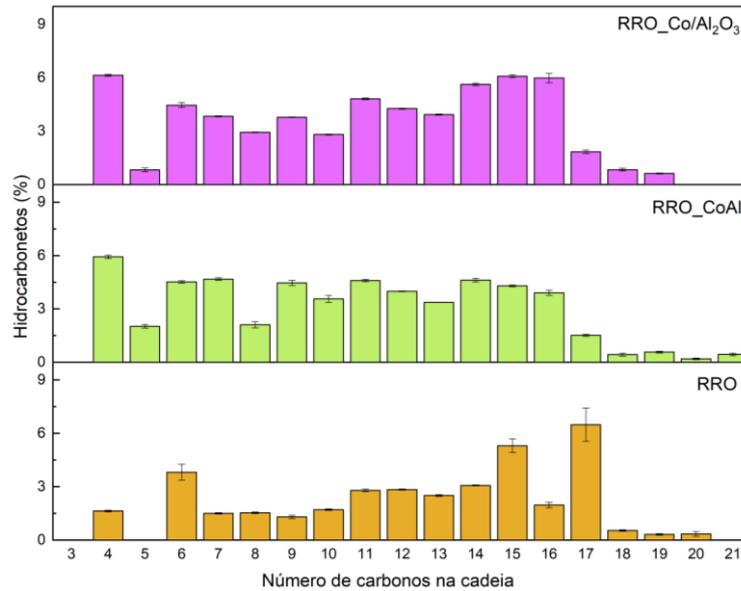


Fonte: O autor (2023).

Também houve uma diferença significativa encontrada na distribuição do número de carbonos obtidos da pirólise catalítica do resíduo de refino de óleo,

conforme a Figura 20, quando comparadas aos produtos obtidos dos ácidos graxos (Figura 16).

Figura 20 – Distribuição de hidrocarbonetos do óleo residual de acordo com o número de cadeias.



Fonte: O autor (2023).

Na pirólise térmica, os hidrocarbonetos tendem a se concentrarem mais na faixa entre 11 e 17 carbonos, resultado divergente do que foi visto para a pirólise térmica dos compostos modelos (Figura 16). Já para a pirólise catalítica, observa-se que os produtos estão bem distribuídos entre 4 e 16 carbonos, não havendo tendência clara para geração de faixas de cadeias maiores ou menores, oposto do que foi observado na Figura 16, na pirólise catalítica dos ácidos graxos. A partir disso, é possível identificar que não houve seletividade para uma faixa de hidrocarbonetos específica na geração de produtos da pirólise do óleo residual para ambos os catalisadores.

Outro fator contribuinte para a distribuição mais uniforme na faixa de hidrocarbonetos pode ser atribuído a mistura de diversos compostos presentes no óleo, pois além dos ácidos graxos livres, também há uma grande concentração de triglicerídeos e outras impurezas que podem impactar no mecanismo de reação para geração dos produtos, tanto para pirólise térmica, quanto catalítica. Ademais, o catalisador suportado teve um melhor desempenho na produção dos hidrocarbonetos em quase todas as faixas de cadeias carbônicas.

6 CONCLUSÃO

Foram observadas diferenças significativas nos ambientes químicos dos óxidos de cobalto formado em ambos os catalisadores, como visto na caracterização da redução da temperatura programada. Isso demonstra que o método da preparação dos catalisadores influencia de forma direta como o cobalto interage com o alumínio. Também foram observadas algumas semelhanças em algumas caracterizações, como as de Difração de raios-X, em que os materiais apresentaram forma de espinélio de Co_3O_4 e apresentaram características de materiais mesoporosos, identificados pela análise textural.

A pirólise catalítica dos ácidos graxos aumentou a geração de hidrocarbonetos quando comparadas com a pirólise térmica em todos os casos estudados, destacando-se a eficiência do uso de catalisadores. O mesmo pode ser visto na pirólise do óleo residual. De maneira geral, o catalisador suportado apresentou a melhor conversão a hidrocarbonetos para o estudo realizado.

Além disso, foi notado que com o aumento da insaturação nos ácidos graxos, houve um aumento da geração de hidrocarbonetos de cadeias menores, uma vez que a presença de duplas ligações nas cadeias carbônicas facilita o craqueamento, sendo observado que à medida que se aumenta essas insaturações, também é aumentada a taxa de conversão dos ácidos graxos em produtos.

O óleo residual gerou produtos diversos e com as faixas de cadeias carbônicas bem distribuídas dos hidrocarbonetos, diferente do visto nos ácidos graxos que geraram uma tendência na faixa, cadeias maiores para o ácido esteárico e cadeias menores para o ácido oleico e linoleico. Como a composição de ácidos graxos livres no óleo residual era majoritariamente de ácidos insaturados, esperava-se a maior distribuição em produtos de cadeias menores. Isso demonstra que uma mistura complexa de compostos presentes no óleo residual pode levar a mudanças significativas nas rotas reacionais e seletividade dos produtos.

Os produtos obtidos de maneira geral apresentaram bons resultados, demonstrado alta seletividade da pirólise catalítica na geração hidrocarbonetos na faixa de combustíveis, embora tenham sido gerados majoritariamente alcenos. Devido a isso, é sugerido o posterior estudo em *upgrade* desses produtos gerados por meio da hidrogenação para obtenção de alcanos.

Pesquisas acerca da pirólise catalítica utilizando resíduos ajudam a criar novos meios de destinação e reaproveitamento dos mesmos. Além disso, também contribuem para desenvolvimento científico no ramo energético, geração de novas rotas de obtenção produtos de alto valor agregado e aumentam o apoio pela sustentabilidade e consciência socioambiental.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA C. M. T. **CONVERSÃO DE ÁCIDOS GRAXOS MODELOS DE ÓLEOS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS SOBRE CATALISADORES MoO₃/HZSM-5 MICRO-MESOPOROSOS**. 2020. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Pernambuco, 2020.

AN Z.; WANG W.; DONG S.; HE J. Well-distributed cobalt-based catalysts derived from layered double hydroxides for efficient selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-methylfuran. **Catalysis Today**, v. 319, p. 128-138, 2019.

ANTONIASSI R.; WILHELM A. E.; FARIA-MACHADO A. F.; GUEDES A. M. M.; BIZZO H R. Otimização do Método Hartman e Lago de Preparação de Ésteres Metálicos de Ácidos Graxos. **EMBRAPA**. Rio de Janeiro – RJ, 2018. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/198136/1/Boletim-PD-26-metodo-Hartman-e-Lago.pdf>. acesso em: 15/06/2023.

ARAÚJO A. M. **BORRA DE ÓLEO DE SOJA: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE ECONÔMICA**. 2016. 83f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2016.

ARIAS, S.; GONZÁLEZ, J. F.; SOUSA, L. V.; BARBOSA, C. B.; SILVA, A. O. S.; FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A. Influence of Ni/Al ratio on the fast pyrolysis of myristic acid when adsorbed on unsupported mixed oxides derived from layered Double hydroxides. **Catalysis Today**, v. 381, p. 171-181, 2021.

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

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

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 911 p. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro, 2012.

BALOCH H. A.; NIZAMUDDIN S.; SIDDQUI M. T. H.; RIAZ S.; JATOI A. S.; DUMBRE D. K.; MUBARAK N. M.; SRINIVASAN M. P.; GRIFFIN G. J. Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5101- 5118, 2018.

BALZER, R. **Síntese e Caracterização de Catalisadores Óxidos Metálicos para Oxidação Catalítica total de Btx (Benzeno, Tolueno E Orto-Xileno) e Transformação Química de Monoterpenos**. 2014. 166f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2014.

BARRICHELLO, N. J.; FARO, A. C. Jr. **Caracterização de catalisadores**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1995. p. 111.

BERNARDES L. H.; CÁCERES G. R.; MUNIZ A. R. C. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR A BASE DE COBALTO SUPOSTADO EM ALUMINA PELO MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO AO PONTO ÚMIDO. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, XII, 2017, São Carlos. Anais**, São Carlos – SP, 2017, p. 3090-3094.

BOND, G. C. **Heterogeneous Catalysis: Principles and applications**. 2 ed. New York: Clarendon Press, 1987.

BRAGA R. M.; MELO D. M.; AQUINO F. M.; FREITAS J. C.; MELO M. A.; BARROS J. M.; FONTES M. S. B. Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 1915–1920, 2014.

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

CAI H.; LIU J.; XIE W.; KUO J.; BUYUKADA M.; EVRENDILEK F. Pyrolytic kinetics, reaction mechanisms and products of waste tea via TG-FTIR and Py-GC/MS. **Energy Convers Manage**, v. 184, p. 436-447, 2019.

CARDOSO A. R. T.; CONRADO N. M.; KRAUSE M. C.; BJERK T. R.; KRAUSE L. C.; CAMARÃO E.B. Chemical characterization of the bio-oil obtained by catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse (industrial waste) from the species *Erianthus Arundinaceus*. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 7, p. 1-7, 2019.

CARVALHO A. C. O. **CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS PUROS E ADULTERADOS**. 2017. 79f. Monografia (Licenciado em Química) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes-RJ, 2017.

CARVALHO A. P. C.; FERREIRA R. F. A UTILIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA. **Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade** - v.5, n.3, p. 140-157, 2014.

CENTRAL ANALÍTICA. Análise elementar – CHN. **Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo – Central Analítica**. Disponível em: https://ca2.iq.usp.br/paginas_view91ab.html?idPagina=7. Data de acesso: 28 de julho de 2023.

CHAGAS B.M.E.; DORADO C.;SERAPIGLIA M.J.; MULLEN C.A.; BOATENG A.A.; MELO M.A.F.; ATAÍDE C.H. Catalytic pyrolysis-GC/MS of Spirulina: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals. **Fuel**, v. 179, p. 124-134, 2016.

Chattopadhyay J.; Pathak T.S.; Srivastava R.; Singh A.C. Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP

(polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis. **Energy**, v. 103, p. 513-521, 2016.

CHEN J.; SHEN L.; SHI Q.; HONG J.; OCHOA J. J. The effect of production structure on the total CO₂ emissions intensity in the Chinese construction industry. **J. Clean. Prod.**, v. 213, p. 1087-1095, 2019.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. 1 ed. São Paulo Editora Moderna, 1981.

CLAPERA, R. S. **Energy dispersive X-Ray fluorescence: measuring elements in solid and liquid matrices**. Girona: Escola Politècnica Superior Universitat de Girona, Espanha, 2006. páginas 2-37. Disponível em: <https://dugi-doc.udg.edu/bitstream/handle/10256/7563/2EDXRF-presentation.pdf?sequence=2> . Acesso em: 28 de julho de 2023.

Coelho T. L.; Licea Y. E.; Palacio L. A.; Faro Jr. A. C. Heptamolybdate-intercalated CoMgAl hydrotalcites as precursors for HDS-selective hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v. 250, p. 38-46, 2015.

DANTAS M. B. “**Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento**”. 2010. 61f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2010.

DIB F. H. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL RECICLADO E REALIZAÇÃO DE TESTES COMPARATIVOS COM OUTROS TIPOS DE BIODIESEL E PROPORÇÕES DE MISTURA EM UM MOTO-GERADOR**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2010.

DOMINE M.E.; VEEN A.C. V.; SCHUURMAN Y.; MIRODATOS C. Coprocessing of oxygenated biomass compounds and hydrocarbons for the production of sustainable fuel. **ChemSusChem**, v. 1, p. 179-181, 2008.

FARIA I. D.; PEIXOTO M.; MORAIS P.; SOUZA R. B. L. A Utilização de Óleo Vegetal Refinado como Combustível - Aspectos Legais, Técnicos, Econômicos, Ambientais e Tributários. **Senado Federal**, Centro de Estudos da Consultoria do Senado, 2010. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/publicacoes/estudos-legislativos/tipos-de-estudos/textos-para-discussao/td-73-a-utilizacao-de-oleo-vegetal-refinado-como-combustivel-aspectos-legais-tecnicos-economicos-ambientais-e-tributarios>. Acessado em: 25/07/2023.

FRÉ, N. C. **Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja**. 2009. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2009.

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

FUENTES, P. H. A. **AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS DE SOJA, CANOLA, MILHO E GIRASSOL DURANTE O ARMAZENAMENTO**. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado em em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Florianópolis - SC, 2011.

GAMLIEL D. P.; DU S.; BOLLAS G. M. .; VALLA J. A. Investigation of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis of miscanthus x giganteus using a PyGC-MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor **Bioresour. Technol.**, v. 191, p. 187-196, 2015.

GOLLAKOTA A.R.; REDDY M.; SUBRAMANYAM M.D.; KISHORE N. A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 58, p. 1543-1568, 2016.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface area and Porosity**. London: Academic Press, 1982.

GUO H.; WANG Y.; LI C.; ZHOU K. Construction of sandwich-structured CoAl-layered double hydroxide@zeolitic imidazolate framework67 (CoAl-LDH@ZIF-67) hybrids: towards enhancing the fire safety of epoxy resins. **RSC Advances**, v. 8, p. 36114–36122, 2018.

HEO H. S.; PARK H. J.; PARK Y. -K.; RYU C.; SUH D.J; SUH Y.-W.; YIM J.-H.; KIM S.-S. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. **Bioresour Technol.**, v.101, n. 1, p. S91-S96, 2010.

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, p. 1-23, 2021.

HONGLOI N.; PRAPAINAINAR P.; PRAPAINAINAR C. Review of green diesel production from fatty acid deoxygenation over Ni-based catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 523, p. 1-16, 2022.

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

IDEM, R.O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI N. N. Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam. **Energy & Fuels**, v. 10, p. 1150-1162, 1996.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Global Energy Review: CO2 Emissions in 2021. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2022. Disponível em : <https://iea.blob.core.windows.net/assets/c3086240-732b-4f6a-89d7-db01be018f5e/GlobalEnergyReviewCO2Emissionsin2021.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2023.

JAYAN M. A.; DAWN C.; KUMAR G. G. V. Nano-structured manganese promoted ferrous catalyst synthesized by incipient wetness impregnation method: Synthesis and characterization. **Materials Letters**, v. 240, p. 55-58, 2019.

KARMARKER A. K.; RAHMAN M.; HOSSAIN A.; AHMED R. Exploration and corrective measures of greenhouse gas emission from fossil fuel power stations for Bangladesh. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 1-11, 2020.

LEHNINGER, A.; NIELSON, D.L.; COX, M.M. **Bioquímica**, 3.ed. New York: Worth Publisher, 1995. 1152p.

Li D.-Y.; Lin Y.-S.; Li Y.-C.; Shieh D.-L.; Lin J.-L. Synthesis of mesoporous pseudoboehmite and alumina templated with 1-hexadecyl-2, 3-dimethyl-imidazolium chloride. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, n. 1–3, p. 276-282, 2008.

LI Y.; SU J.; LI R. Preparation and characterization of super-microporous alumina with crystalline structure Microporous Mesoporous. **Materials**, v. 243 p. 9-15, 2017.

LIMA D. G.; SOARES V. C. D.; RIBEIRO E. B.; CARVALHO. D. A.; CARDOSO É. C. V.; RASSI F. C.; MUNDIM C. K.; RUBIM J. C.; SUAREZ P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.

LIMA E.; PFEIFFER H.; FLORES J. Some consequences of the fluorination of brucite-like layers in layered double hydroxides: adsorption. **Appl. Clay Sci.**, v. 88–89, p. 26-32, 2014.

LIU C.; LI J.; ZHANG Y.; CHEN S.; ZHU J.; LIEW K. Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalysts supported on nanostructured alumina with various morphologies. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 363–364, p. 335-342, 2012.

LIU, N. R.; RAHMAN, M. M.; SARKER, M.; CHAI, M.; LI, C.; CAI, J. A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure. **Fuel Processing Technology**, v.199, p. 1-15, 2020.

LUO W.; WANG T.; ZHANG S.; ZHANG D.; DONG H.; SONG M.; ZHOU Z. Catalytic co-pyrolysis of herb residue and polypropylene for pyrolysis products upgrading and diversification using nickel-X/biochar and ZSM-5 (X = iron, cobalt, copper). **Bioresour. Technol.**, v. 349, p. 1-8, 2022.

LUQUE, R.; DE LA OSA, A.R.; CAMPELO, J.M.; ROMERO, A.A.; VALVERDE, J.L.; SANCHEZ, P. Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer-Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels production(Review). **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 1, p. 5186-5202, 2012.

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

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

MANTOVANI. L. P.; LEITE A. R.; MANTOVANI J. P. M.; SIMÕES B. N. S.; GONÇALVES E. S. S.; NEVES F. P.; RIBEIRO G. R. Biomassa e energia. **Revista Agronomia Brasileira**, v. 6, p. 1-10, 2022.

MARINKOVIĆ D. M.; STANKOVIĆ M. V.; VELIČKOVIĆ A. V.; AVRAMOVIĆ J. M.; MILADINOVIĆ M.R.; STAMENKOVIĆ O. O.; VELJKOVIĆ V. B.; JOVANOVIĆ D. M. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: current state and perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 56, p. 1387-1408, 2016.

MARTIN C. A.; VISENTAINER J. V.; OLIVEIRA A. N.; OLIVEIRA C. C.; MATSUSHITA M.; SOUZA N. E. Fatty Acid Contents of Brazilian Soybean Oils with Emphasis on trans Fatty Acids. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 19, n. 1, p. 117-122, 2008.

MATOS F. C. **ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE ÁCIDOS GRAXOS ATRAVÉS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**. 2012. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas - São Paulo, 2012.

MÜSELLIM E.; TAHIR M. H.; AHMAD M.S; CEYLAN S. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. **Appl Therm Eng**, v.13, p. 54-61, 2018.

NASCIMENTO K. L. A. **AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER COMO FERRAMENTA DE CLASSIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS E ADULTERAÇÃO DO ÓLEO DE LINHAÇA**. 2016. 60f. Monografia (Licenciatura em química) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes-RJ, 2016.

NASCIMENTO L. A.; BARROSO-MARTÍN I.; PEÇANHA S. R. S.; ARIAS S.; SANTOS B. S.; PACHECO J. G. A.; INFANTES-MOLINA A.; RODRÍGUEZ-CASTELLON E.; BARROS I. C. L. NiAlCe mixed oxides obtained from layered double hydroxides applied to anisole hydrodeoxygenation. **Catalysis Today**, v. 394–396, p. 282-294, 2022.

NUNES L. J .R.; LOUREIRO L. M. E. F.; SÁ L. C. R.; SILVA H. F. C. Evaluation of the potential for energy recovery from olive oil industry waste: Thermochemical conversion technologies as fuel improvement methods. **Fuel**, v. 279, p. 1-7, 2020.

O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils Formulating and Processing for Applications**, Second Edition. CRC PRESS, 2004.

OI, L. E.; CHOO, M.; LEE, H. V.; RAHMAN, N. A.; JUAN, J. C. Chapter 9 - Mesoporous and other types of catalysts for conversion of non-edible oil to biogasoline via deoxygenation. **Sustainable Bioenergy. Advances and Impacts**, p. 257-281, 2019.

OLIVEIRA J. P.; ANTUNES P. W. P.; PINOTTI L. M.; CASSINI S. T. A. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RESÍDUOS OLEOSOS DO SANEAMENTO E DOS ÓLEOS E GRAXAS EXTRAÍDOS VISANDO A CONVERSÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 597-602, 2014.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; MENDES, F. M. Avaliação dos óleos e gorduras de fritura de estabelecimentos comerciais da cidade de Campinas/SP. As boas práticas de fritura estão sendo atendidas? **Alimentos e Nutrição**, v.21, n.1, p. 47-55, 2010.

PARK C.; LEE N.; CHO I S.; AHN B.; YU H. K.; LEE J. Effects of cobalt oxide catalyst on pyrolysis of polyester fiber. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 39, p. 3343–3349, 2022.

RACHMADONA N.; HARADA Y.; AMOAH J.; QUAYSON E.; AZNURY M.; HAMA S.; KONDO A.; OGINO C. Integrated bioconversion process for biodiesel production utilizing waste from the palm oil industry. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 1-9 2022.

RANE S.; BORG Ø.; RYTTER E.; HOLMEN A. Relation between hydrocarbon selectivity and cobalt particle size for alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 437–438, p. 10-17, 2012.

RASOOL T.; SRIVASTAVA V. C.; KHAN M. Utilisation of a waste biomass, walnut shells, to produce bio-products via pyrolysis: investigation using ISO-conversional and neural network methods. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 8, p. 647–657, 2018.

SABINO, J.; LIBORIO, D.O.; ARIAS, S.; GONZALEZ, J.F.; BARBOSA, C.M.B.M.; CARVALHO, F.R.; FRÉTY, R.; BARROS, I.C.L.; PACHECO, J.G.A. Hydrogen-Free Deoxygenation of Oleic Acid and Industrial Vegetable Oil Waste on CuNiAl Catalysts for Biofuel Production. **Energies**, v. 16, p. 1-20, 2023.

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

SANTOS R. K. S. **Caracterização e aplicação de catalisadores de cobalto suportados em γ -Al₂O₃ e SiO₂ para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa de etanol**. 2006. 86f. Dissertação (Mestrado em Físico-química) - Universidade de São Paulo, São Carlos – SP. 2008.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; SANTOS, A. V. Thermal stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial edible oils by thermogravimetry. **Journal of Food Science**, v.67, p.1393-1398, 2002.

SCHULZE K.; MAKOWSKI W.; CHYZY R.; DZIEMBAJ R.; GEISMAR G. Nickel doped hydrotalcites as catalyst precursors for the partial oxidation of light paraffins. **Appl. Clay Sci.**, v. 18, p. 59-69, 2001.

SHABALIN D. G.; PANASYUK G. P.; AZAROVA L. A. A New Layered Phase in the Alumina–Terephthalic Acid–Water System. **Inorganic Materials**, v. 49, n. 4, p. 401–407, 2013.

SHEMFE M.; GU S.; FIDALGO B. Techno-economic analysis of biofuel production via bio-oil zeolite upgrading: An evaluation of two catalyst regeneration systems. **Biomass and Bioenergy**, v. 98, p. 182-193, 2017.

SHIMURA K.; MIYAZAWA T.; HANAOKA T.; HIRATA S. Preparation of Co/Al₂O₃ catalyst for Fisher-Tropsch synthesis combination if impregnation method and homogeneous precipitation method. **Appl. Catal. A: General**, v. 475, p. 1-9, 2014.

SHIRAZI Y.; VIAMAJALA S.; VARANASI S. High-yield production of fuel- and oleochemical-precursors from triacylglycerols in a novel continuous-flow pyrolysis reactor. **Appl. Energy**, v. 179, p. 755-764, 2016.

SILVA. J. B.; RODRIGUES J. A. R.; NONO M. C. A. **CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS**. 2008. 71f. Qualificação de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos - SP, 2008.

SOUZA A. G.; SANTOS J. C. O.; CONCEIÇÃO M. M.; SILVA M. C. D.; PRASAD S. A THERMOANALYTIC AND KINETIC STUDY OF SUNFLOWER OIL. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 265 - 273, 2004.

TAFAREL G. P. G. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES ÓXIDOS METÁLICOS PARA OXIDAÇÃO DE BENZENO E TOLUENO**. 2018. 36f. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2018.

TANG C. W.; WANG C. B.; CHIEN S.H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, n. 1–2, p. 68-73, 2008.

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

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

TIAN B.; QIAO Y.; BAI L.; FENG W.; JIANG Y.; TIAN Y. Pyrolysis behavior and kinetics of the trapped small molecular phase in a lignite. **Energy Convers Manage**, v. 140, p. 109-120, 2017.

TRABELSI A. B. H.; ZAAFOURI K.; BAGHDADI W.; NAOUI S.; OUERGHI A. Second generation biofuels production from waste cooking oil via pyrolysis process. **Renew. Energy**, v. 126, p. 888-896, 2018.

TRAN Q. K.; LY H. V.; VO A. T.; HWANG H. T.; KIM J.; KIM S. Highly selective hydrodeoxygenation of wood pallet sawdust pyrolysis oil to methyl phenol derivatives using cobalt and iron on activated carbon supported catalysts. **Energy Conversion and Management: X**, v. 14, p. 1-19, 2022.

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

VERMA A. SHARMA S. PRAMANIK H. Pyrolysis of waste expanded polystyrene and reduction of styrene via in-situ multiphase pyrolysis of product oil for the production of fuel range hydrocarbons. **Waste Manag.**, v. 120, p. 330-339, 2021.

VIANNI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**, v. 19, p. 400-407, 1996.

WANG C.; XU X.; GUO Y.; ZHOU F.; CHEN H.; LI H.; ZENG Z.; LI L. Cobalt Carbide from Co-Mn Layered Double Hydroxide: Highly Efficient Catalyst for Toluene Pyrolysis. **Energy Fuels**, v. 34, n. 2, p. 2221-2229, 2020b.

WANG F.; YU F.; WEI Y.; LI A.; XU S.; LU X. Promoting hydrocarbon production from fatty acid pyrolysis using transition metal or phosphorus modified Al-MCM-41 catalyst. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v. 156, p. 1-12, 2021.

WANG S.; YUAN C.; ESAKKIMUTHU S.; XU L.; CAO B.; ABOMOHR A. E-F.; QIAN L.; LIU L.; HU Y. Catalytic pyrolysis of waste clay oil to produce high quality biofuel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 141, p. 1-8, 2019b.

WANG Y.; WU Q.; YANG S.; YANG Q.; WU J.; MA Z.; JIANG L.; YU Z.; DAI L.; LIU Y.; RUAN R.; FU G.; ZHANG B.; ZHU H. Microwave-assisted catalytic fast pyrolysis coupled with microwave-absorbent of soapstock for biooil in a downdraft reactor. **Energy Convers. Manage.**, v. 185, p. 11-20, 2019a.

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

WANG, Y.; KE, L.; PENG, Y.; YANG, Q.; DU, Z.; DAI, L.; ZHOU, N.; LIU, Y.; FU, G.; RUAN, R.; XIA, D.; JIANG, L. Characteristics of the catalytic fast pyrolysis of vegetable oil soapstock for hydrocarbon-rich fuel. **Energy Conversion and Management**, v. 213, p. 1-11, 2020a.

WIGGERS V.R.; WISNIEWSKI JR A.; MADUREIRA L. A. S.; BARROS A. C.; MEIER H. F. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: continuous production in a pilot plant. **Fuel**, v. 88, n.11, p. 2135-2141, 2009.

XIANG J.; WEN X.; ZHANG F. Supported Nickel–Cobalt Bimetallic Catalysts Derived from Layered Double Hydroxide Precursors for Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline. **Ind. Eng. Chem**, v.53, p. 15600–15610, 2014.

XIONG H.; ZHANG Y.; WANG S.; LI J. Fischer–Tropsch synthesis: the effect of Al₂O₃ porosity on the performance of Co/Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 8, p. 512-516, 2005.

XU J.; JIANG J.; ZHAO J. Thermochemical conversion of triglycerides for production of drop-in liquid fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 331-340, 2016.

XU L.; CHENG J.H.; LIU P.; WANG Q.; XU Z. X.; LIU Q.; SHEN J. Y.; WANG L. J. Production of bio-fuel oil from pyrolysis of plant acidified oil. **Renew. Energ**, v. 130, p. 910-919, 2019.

YAN J. The impact of climate policy on fossil fuel consumption: Evidence from the Regional Greenhouse Gas Initiative (RGGI). **Energy Economics**, v. 100, p.1-11, 2021.

YANG, W.; KIM, Y.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 15, p. 2945–2953, 2002.

YU Z.; WANG Y.; LIN J.; DAI L.; LIU Y.; RUAN R.; DUAN D.; YUE Z.; FAN L.; ZHAO Y. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of Chinese Tallow kernel oil for aromatic production in a downdraft reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 133, p. 16-21, 2018.

ZABETI M.; DAUD W.M. A.W.; AROUA M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Process Technol**, v. 90, p. 770-777, 2009.

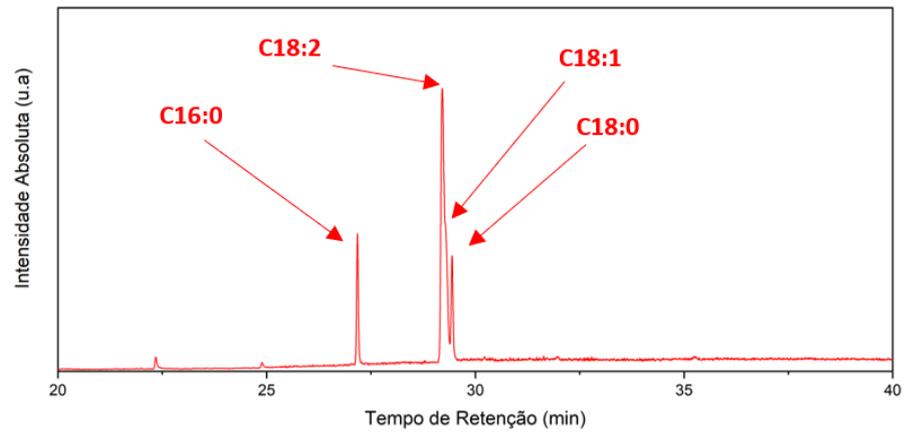
ZENG Y.; WANG Y.; LIU Y.; DAI L.; WU Q.; XIA M.; ZHANG S.; KE L.; ZOU R.; RUAN R. Microwave catalytic co-pyrolysis of waste cooking oil and low-density polyethylene to produce monocyclic aromatic hydrocarbons: effect of different catalysts and pyrolysis parameters. **Sci. Total Environ.**, v. 809, p.1-10, 2022.

ZHANG J.; CHEN J.; REN J.; SUN Y. Chemical treatment of γ -Al₂O₃ and its influence on the properties of Cobased catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, n. 1, Pages 121-133, 2003.

ZHOU S.; LI C.; ZHAO G.; LIU L.; YU J.; JIANG X.; JIAO F. Heterogeneous co-activation of peroxymonosulfate by CuCoFe calcined layered double hydroxides and ultraviolet irradiation for the efficient removal of p-nitrophenol. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.30, p. 19009-19019, 2019.

APÊNDICE A – Cromatograma da identificação dos principais ácidos graxos livres presentes no óleo residual.

Gráfico A-1. Análise de identificação e quantificação dos ésteres metílicos formados para identificação dos ácidos graxos presentes no óleo residual.



APÊNDICE B – Cromatogramas das pirólises dos ácidos graxos.

Gráfico B-1. Cromatograma da pirólise do C18:0 – 1º Duplicata.

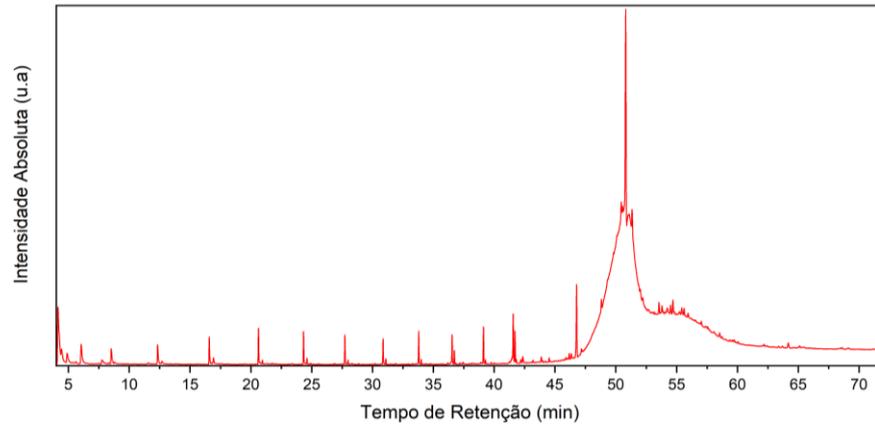


Gráfico B-2. Cromatograma da pirólise do C18:0 – 2º Duplicata.

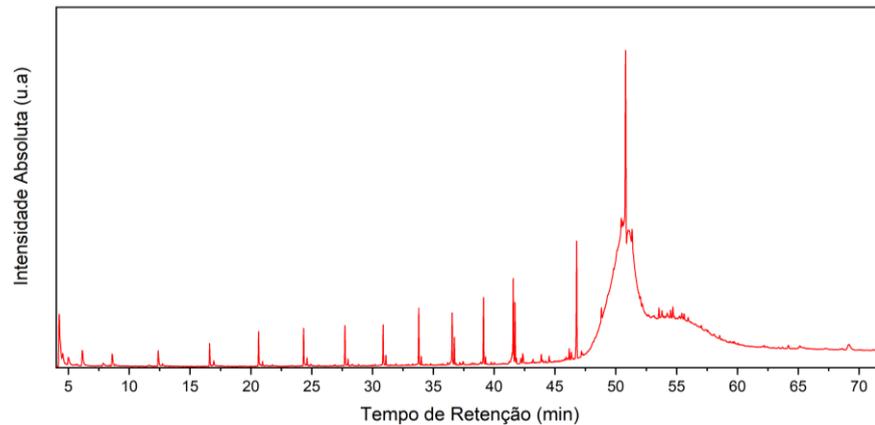


Gráfico B-3. Cromatograma da pirólise do C18:0_CoAl – 1º Duplicata.

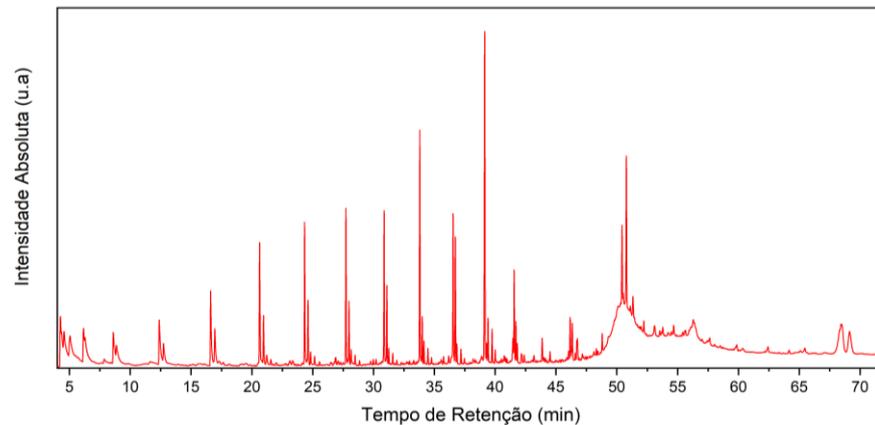


Gráfico B-4. Cromatograma da pirólise do C18:0_CoAl – 2° Duplicata.

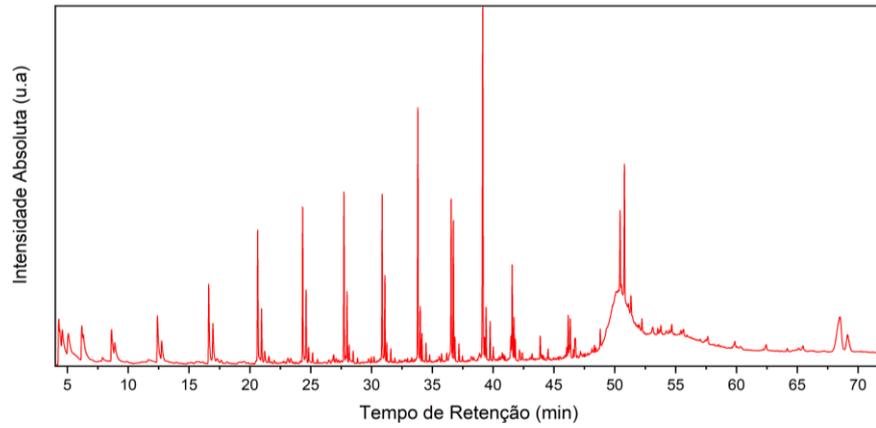


Gráfico B-5. Cromatograma da pirólise do C18:0_Co/Al₂O₃ – 1° Duplicata.

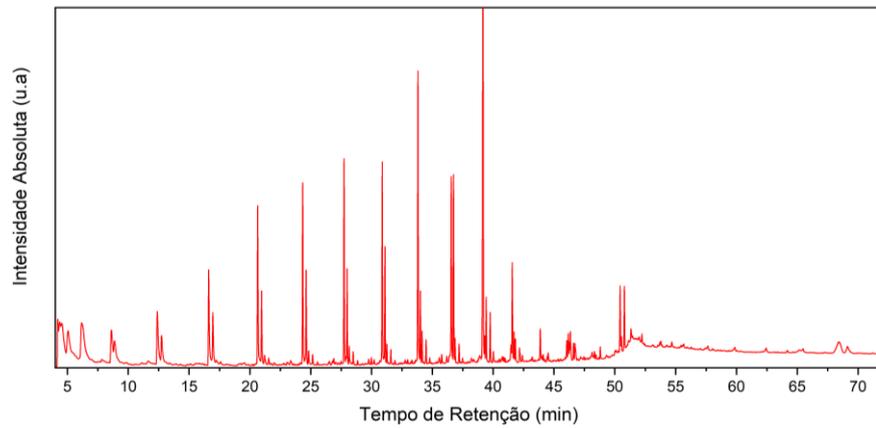


Gráfico B-6. Cromatograma da pirólise do C18:0_Co/Al₂O₃ – 2° Duplicata.

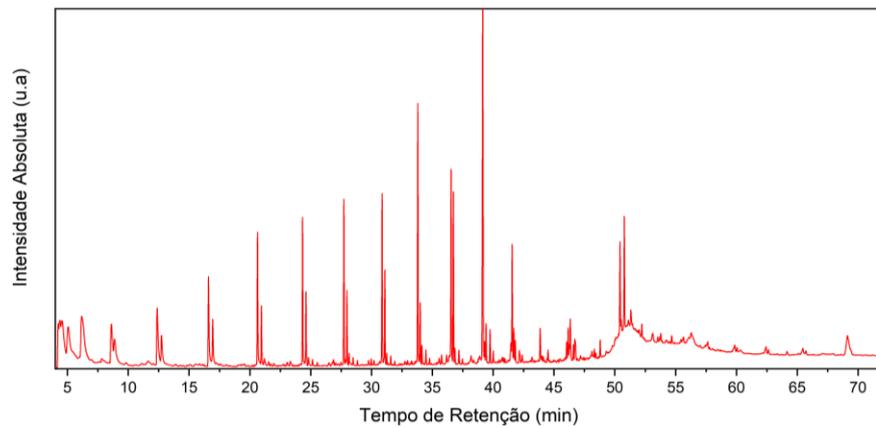


Gráfico B-7. Cromatograma da pirólise do C18:1 – 1° Duplicata.

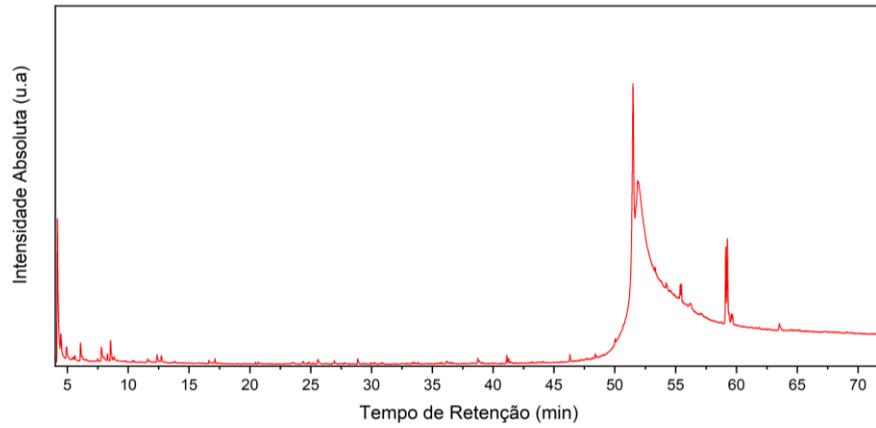


Gráfico B-8. Cromatograma da pirólise do C18:1 – 2° Duplicata.

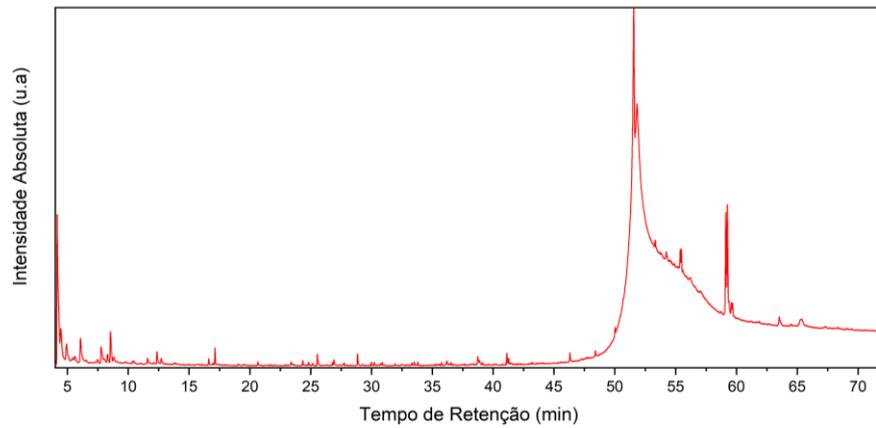


Gráfico B-9. Cromatograma da pirólise do C18:1_CoAl – 1° Duplicata.

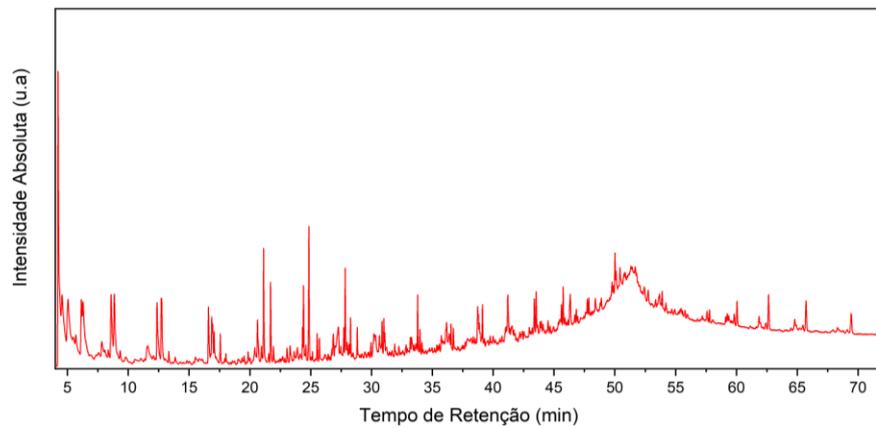


Gráfico B-10. Cromatograma da pirólise do C18:1_CoAl – 2° Duplicata.

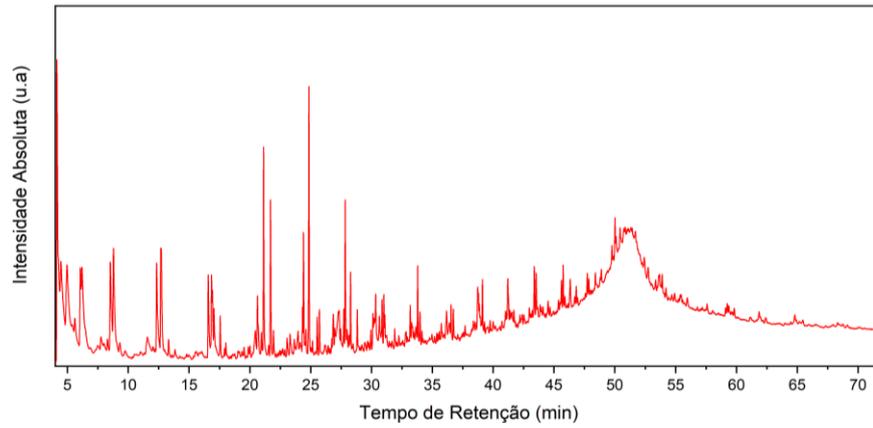


Gráfico B-11. Cromatograma da pirólise do C18:1_Co/Al₂O₃ – 1° Duplicata.

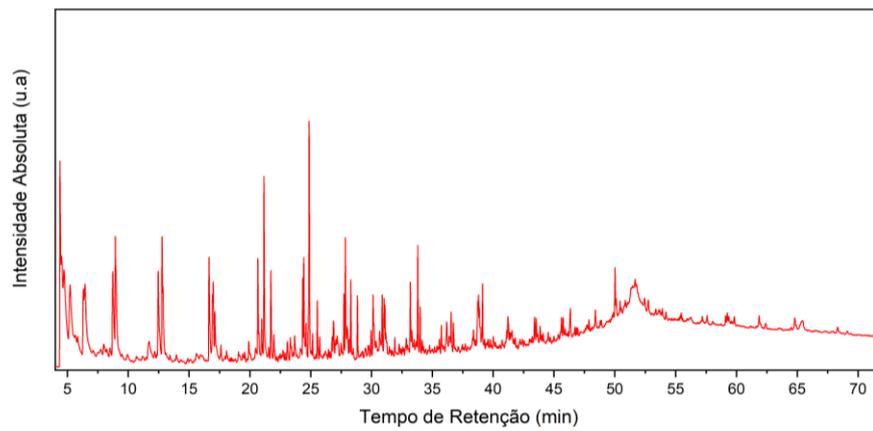


Gráfico B-12. Cromatograma da pirólise do C18:2_Co/Al₂O₃ – 2° Duplicata.

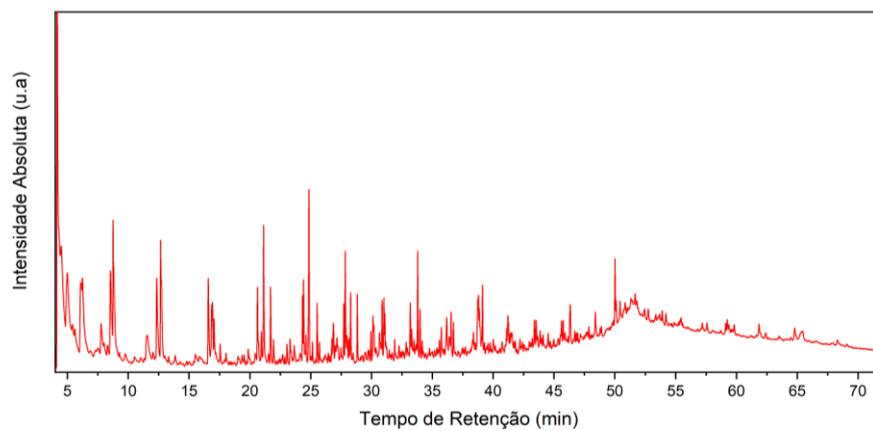


Gráfico B-13. Cromatograma da pirólise do C18:2 – 1° Duplicata.

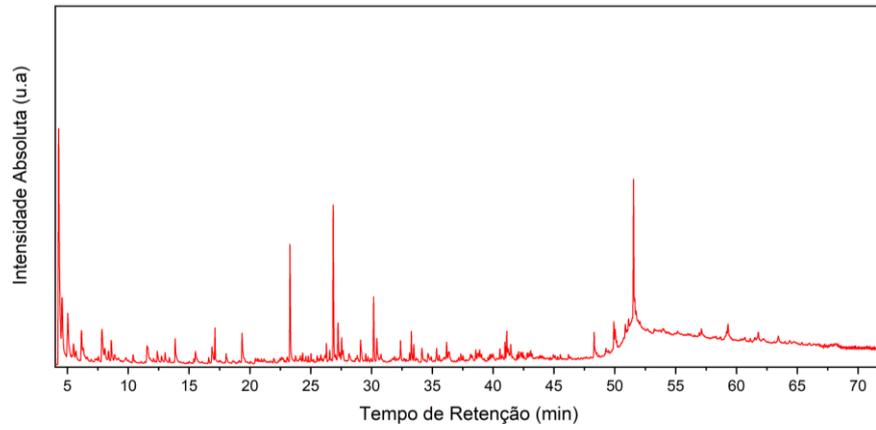


Gráfico B-14. Cromatograma da pirólise do C18:2 – 2° Duplicata.

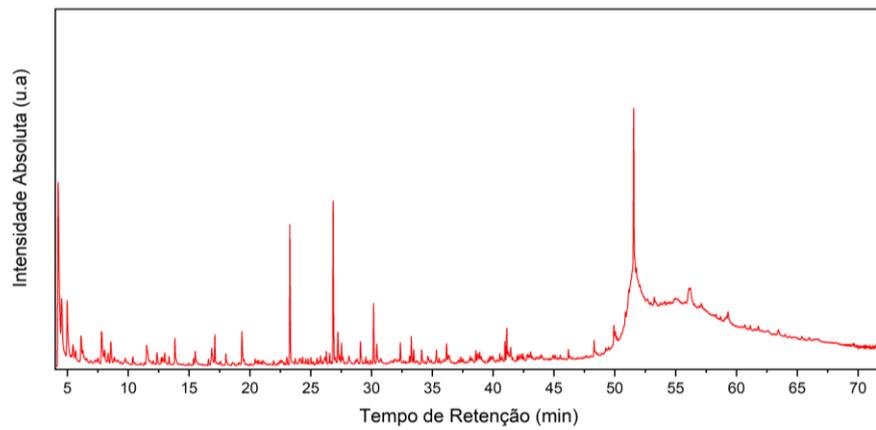


Gráfico B-15. Cromatograma da pirólise do C18:2_CoAl – 1° Duplicata.

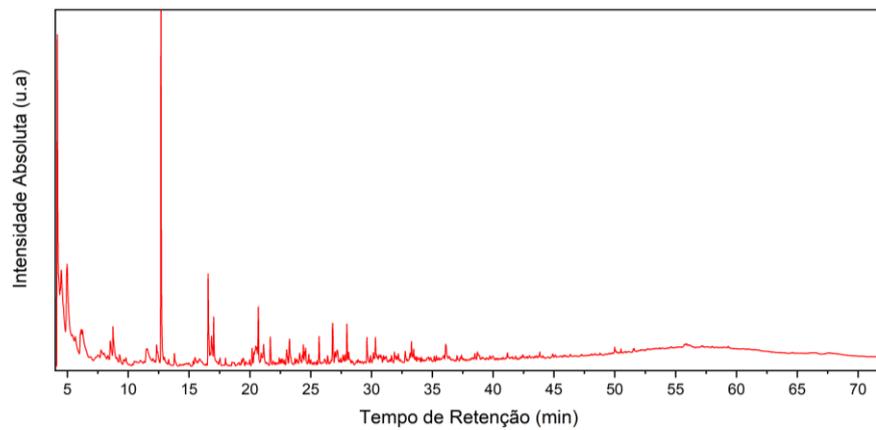


Gráfico B-16. Cromatograma da pirólise do C18:2_CoAl – 2° Duplicata.

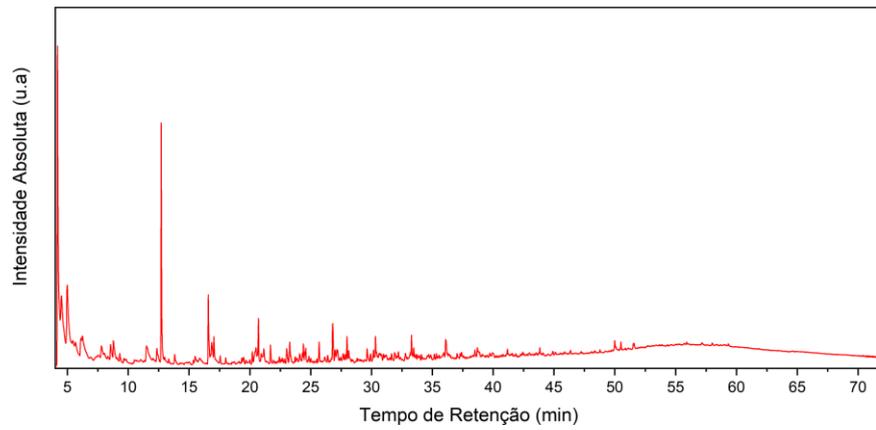


Gráfico B-17. Cromatograma da pirólise do C18:2_Co/Al₂O₃ – 1° Duplicata.

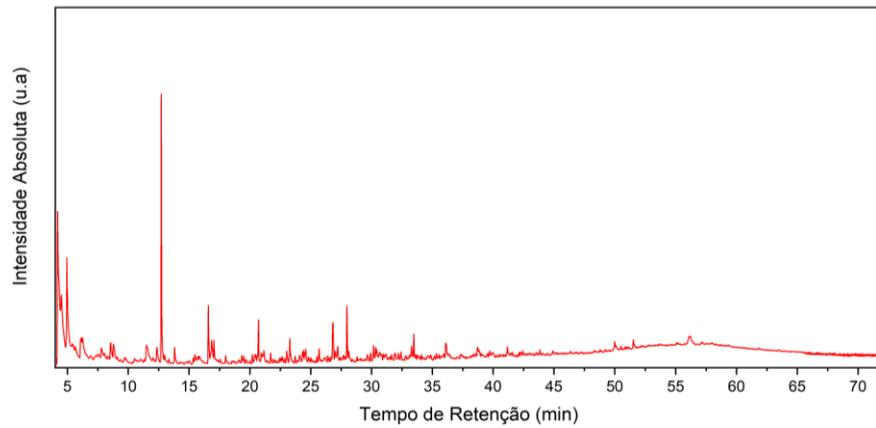
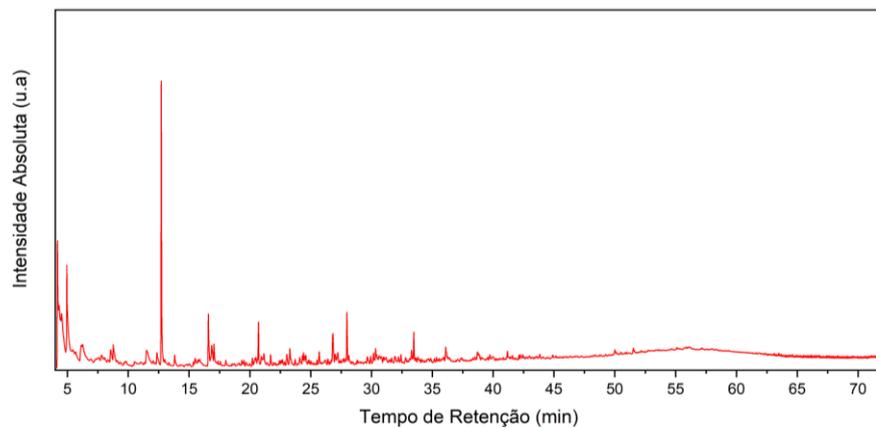


Gráfico B-18. Cromatograma da pirólise do C18:2_Co/Al₂O₃ – 2° Duplicata.



APÊNDICE C – Cromatogramas das pirólises do óleo residual.

Gráfico C-1. Cromatograma da pirólise do RRO – 1° Duplicata.

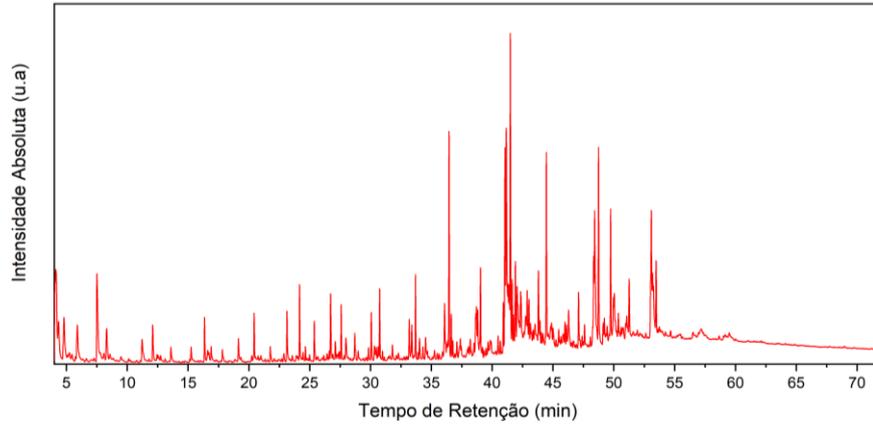


Gráfico C-2. Cromatograma da pirólise do RRO – 2° Duplicata.

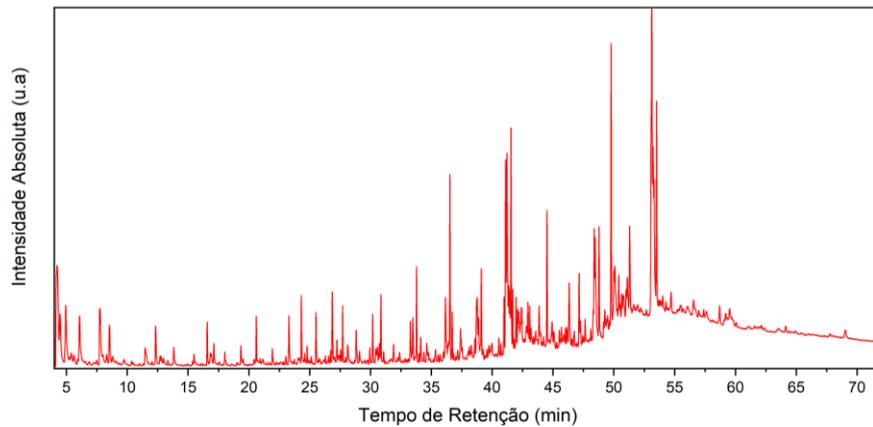


Gráfico C-3. Cromatograma da pirólise do RRO_CoAl – 1° Duplicata.

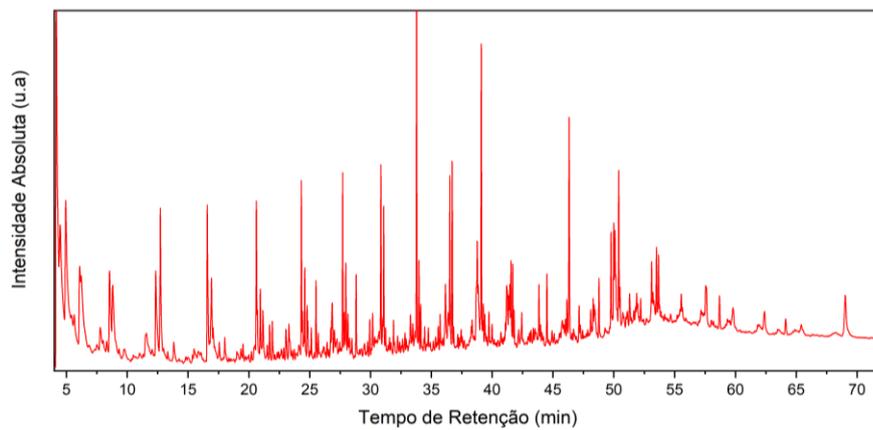
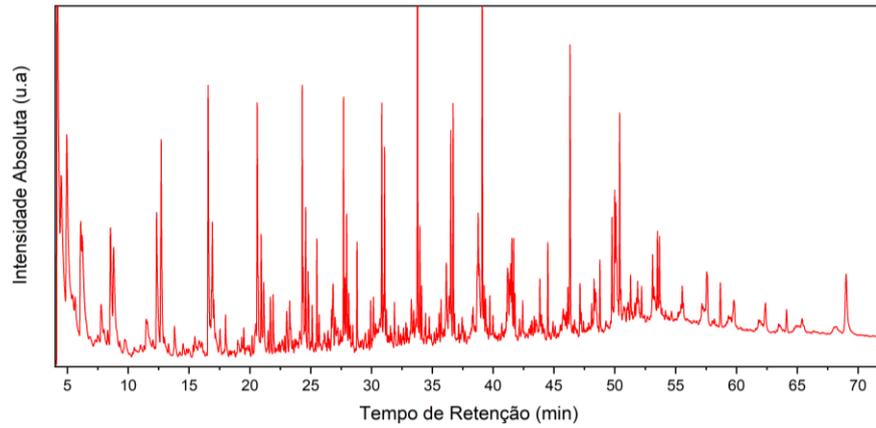
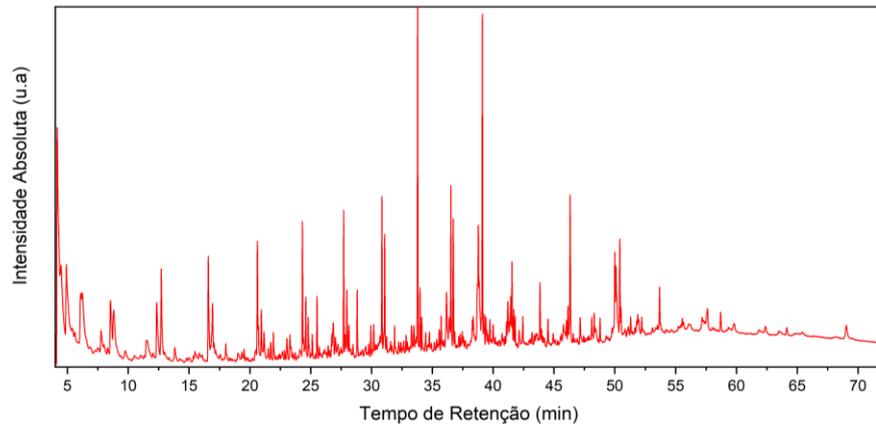


Gráfico C-4. Cromatograma da pirólise do RRO_CoAl – 2° Duplicata.

Gráfico C-5. Cromatograma da pirólise do RRO_Co/Al₂O₃ – 1° Duplicata.Gráfico C-6. Cromatograma da pirólise do RRO_Co/Al₂O₃ – 2° Duplicata.