

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Departamento de Engenharia Química

G
E
Q



**Trabalho de Conclusão de
Curso**

**Influência da proporção de Ni e W em catalisadores
óxidos mistos obtidos de hidróxidos duplos lamelares
para a pirólise de resíduos de biomassa lignocelulósica**

Dennys José Cavalcante Santana

Orientador(a): José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

DENNYS JOSÉ CAVALCANTE SANTANA

**INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO DE Ni E W EM CATALISADORES ÓXIDOS
MISTOS OBTIDOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PARA A PIRÓLISE
DE RESÍDUOS DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a
Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial à
obtenção do grau Bacharel em Engenharia
Química.

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

Recife
2022

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

Santana, Dennys José Cavalcante.

Influência da proporção de Ni e W em catalisadores óxidos mistos obtidos de hidróxidos duplos lamelares para a pirólise de resíduos de biomassa lignocelulósica / Dennys José Cavalcante Santana. - Recife, 2022.

p. 67 : il., tab.

Orientador(a): José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2022.

Inclui referências, apêndices.

1. Biocombustíveis. 2. Biomassa. 3. Hidróxido Duplo Lamelar. 4. Óxido Misto. 5. Pirólise. I. Filho, José Geraldo de Andrade Pacheco. (Orientação). II. Título.

620 CDD (22.ed.)

DENNYS JOSÉ CAVALCANTE SANTANA

**INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO DE NI E W EM CATALISADORES ÓXIDOS
MISTOS OBTIDOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PARA A PIRÓLISE
DE RESÍDUOS DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
a Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial à
obtenção do grau Bacharel em Engenharia
Química.

Aprovado em: 04 / 05 / 2022 .

BANCA EXAMINADORA

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

Profº. Dr. Jose Marcos Francisco Da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Jean Heliton Lopes dos Santos (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmãos e familiares próximos por todo o apoio nessa jornada que é a graduação, além do incentivo e conforto nos momentos adversos.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado, ajudando uns aos outros, fazendo parte da minha vida acadêmica e social, além de acompanharem meu amadurecimento pessoal e profissional. Vocês são a família que eu ganhei no meio do caminho. O que eu sou, eu sou em par, não cheguei sozinho.

Ao meu orientador, José Geraldo de Andrade Pacheco Filho, por todo o apoio e suporte, compartilhando seu conhecimento e experiência, aprofundando o aprendizado, não medindo esforços para suprir às necessidades dos pesquisadores que atuam em seu laboratório.

À Celmy e toda equipe do PRH 30.1, por sempre acreditar em seus alunos e na futura geração, ensinando sobre resiliência e amor, dedicando tempo e atenção a todos do programa.

À toda equipe do Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LATECLIM), especialmente Santiago Arias e Denisson Libório, por todo o conhecimento compartilhado, dedicação, apoio nos momentos difíceis e pelos ótimos momentos juntos.

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 ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/FINEP, em particular ao **PRH 30.1**, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Com a crescente demanda global de energia associada ao alto consumo de combustíveis fósseis que podem causar problemas ambientais como aquecimento global e eventos climáticos extremos, a busca por fontes energéticas renováveis se torna cada vez mais urgente. Neste cenário, a utilização de biomassa para geração de bio-óleo é bastante estudada. Uma das formas de se obter bio-óleo a partir de biomassa é através da pirólise, que consiste na decomposição de biomassa pela ação do calor na ausência de oxigênio. A pirólise catalítica é utilizada com o intuito de melhorar a qualidade do bio-óleo produzido na pirólise, facilitando os processos posteriores de *upgrading* que viabilizam a sua utilização como biocombustíveis. Neste trabalho, foi utilizada resíduo de fibra de coco como biomassa, por ser de interesse regional e não competir sua demanda com outros setores da indústria. O objetivo principal deste trabalho é analisar a influência da proporção de Ni e W em catalisadores óxidos mistos de NiWAl obtidos a partir de hidróxidos duplos lamelares (HDL's) no processo de pirólise catalítica rápida e compará-los com os catalisadores convencionais de NiW suportados em alumina. Foram obtidos um precursor HDL com a fração molar (x) do cátion trivalente correspondendo a 0,8, bem como um óxido misto (OM) obtido a partir do precursor HDL, que serviu como suporte para impregnação de W nas concentrações de 0, 5 e 15% em massa. Também foram obtidos três catalisadores de metais impregnados em Al_2O_3 , com os mesmos teores de metais que os anteriores. A incorporação dos metais foi evidenciada qualitativamente pelas análises de EDX. As caracterizações revelaram a formação do HDL, com o tereftalato em sua estrutura, que foi precursor de um OM mesoporoso de NiAl_2O_4 e NiO . As impregnações em alumina indicaram a presença das fases de Al_2O_3 e NiO . A fibra de coco foi caracterizada através das análises de composição bioquímica, análise imediata, FTIR e CHONS, obtendo resultados de acordo com a literatura. Os experimentos de pirólise rápida foram realizados em um μ Frontier Tandem Rx-3050TR acoplado a GCMS à 650°C durante 18 s sob fluxo de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de He. Todos os catalisadores estudados levaram à desoxigenação dos produtos da pirólise, melhorando assim suas características iniciais. O catalisador que apresentou os melhores resultados foi o $\text{W}_{0,05}/\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$, apresentando maior teor de hidrocarbonetos (68%), e maior razão entre hidrocarbonetos e compostos oxigenados (2,35:1), constatando que a adição não demasiada de W no OM é benéfica para a pirólise da fibra de coco.

Palavras chave: Biocombustíveis; Biomassa; Hidróxido Duplo Lamelar; Óxido Misto; Pirólise;

ABSTRACT

Due to the increase in global demand for energy associated with the high consumption of fossil fuels that can cause environmental problems such as global warming and extreme weather events, the search for renewable energy sources becomes increasingly urgent. In this scenario, the use of biomass to generate bio-oil is extensively studied. One of the ways to obtain bio-oil from biomass is through pyrolysis, which consists of the decomposition of biomass by the action of heat in the absence of oxygen. Catalytic pyrolysis is used to improve the quality of the bio-oil produced in pyrolysis, facilitating the subsequent upgrading processes that enable its use as a biofuel. In this work, coconut fiber residue was used as biomass, as it is of regional interest and does not compete with other industry sectors. The main objective of this work is to analyze the influence of the proportion of Ni and W in mixed oxide catalysts of NiWAl obtained from layered double hydroxides (LDH's) in the process of fast catalytic pyrolysis and compare them with conventional NiW alumina supported catalysts. An LDH precursor was obtained with the molar fraction (x) of the trivalent cation corresponding to 0.8, as well as mixed oxide (MO) obtained from the LDH precursor, which served as a support for W impregnation at concentrations of 0.5 and 15 mass %. Three metal catalysts impregnated in Al_2O_3 were also obtained, with the same metal contents as the previous ones. The incorporation of metals was qualitatively evidenced by EDX analyses. The characterizations revealed the formation of LDH, with terephthalate in its structure, which was a precursor of a mesoporous MO of NiAl_2O_4 and NiO. Alumina impregnations indicated the presence of Al_2O_3 and NiO phases. Coconut fiber was characterized through the analysis of biochemical composition, immediate analysis, FTIR and CHONS, obtaining results according to literature. The fast pyrolysis experiments were performed in a μ Frontier Tandem Rx-3050TR coupled to GCMS at 650°C for 18 s under a flow rate of $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of He. All the catalysts studied led to the deoxygenation of the pyrolysis products, thus improving their initial characteristics. The catalyst that presented the best results was the $\text{W}_{0.05}/\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}$, showing the highest hydrocarbon content (68%), and the highest ratio between hydrocarbons and oxygenated compounds (2.35:1), noting that the addition of not too much W in the OM is beneficial for the pyrolysis of coconut fiber.

Keywords: Biofuels; Biomass; Layered Double Hydroxide; Mixed Oxide; Pyrolysis;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura dos componentes da biomassa lignocelulósica: (a) celulose; (b) estrutura dos monômeros presentes na hemicelulose; (c) lignina.	16
Figura 2 - Estrutura de hidróxidos duplos lamelares.	20
Figura 3 - (a) Síntese do precursor $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$. (b) Produto após maceração.	23
Figura 4 - Gráfico de análise imediata via ATG da fibra de coco.	34
Figura 5 - Espectro FTIR da fibra de coco.	35
Figura 6 - Análise de DRX do precursor $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$	37
Figura 7 - Espectro FTIR do $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$	38
Figura 8 - Análise termogravimétrica do $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$ com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de ar sintético.	39
Figura 9 - Análise de DRX do OM obtido a partir do precursor HDL e dos catalisadores de W impregnados no OM.	41
Figura 10 - Análise de DRX dos catalisadores obtidos por impregnação em Al_2O_3	42
Figura 11 - Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores e óxidos misto.	43
Figura 12 - Grupos de compostos obtidos em cada análise de pirólise da fibra de coco a 650°C	44
Figura 13 - Teor de hidrocarbonetos em cada análise de pirólise da fibra de coco a 650°C	45
Figura 14 - Razão hidrocarbonetos/oxigenados obtida em cada análise de pirólise da fibra de coco a 650°C	46
Figura 15 - Famílias de compostos oxigenados produzidos em cada análise de pirólise da fibra de coco a 650°C	48
Figura 16 - Famílias de hidrocarbonetos produzidos em cada análise de pirólise da fibra de coco a 650°C	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição das nomenclaturas dos materiais sintetizados no presente trabalho.	25
Tabela 2 - Resultados da análise de composição química da biomassa.	33
Tabela 3 - Resultados da análise elementar (CHONS) da fibra de coco.	35
Tabela 4 - Distribuição granulométrica do precursor $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$	36
Tabela 5 - Resultados das análises EDX.	40
Tabela 6 - Consumo de hidrogênio através de redução à temperatura programada do óxido misto e dos catalisadores de metal suportado.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
ATG	Análise Termogravimétrica
CHONS	Análise Elementar
DDO	Desoxigenação Direta
DRX	Análise de Difração de Raios X
DTG	Análise Termogravimétrica Derivativa
EDX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio
GCMS	Espectrômetro de Massa Acoplado a um Cromatógrafo a Gás
H ₂ -TPR	Redução à Temperatura Programada
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HDO	Hidrodesoxigenação
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDS	Hidrodessulfurização
ICSD	Base de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica
ISSN	Número de série padrão internacional
LITPEG	Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia
OM	Óxido Misto
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia
TA	Tereftalato
TAC	Teor de alfacelulose
TC	Teor de cinzas
TCD	Detector de condutividade térmica
TE	Teor de extrativos
TH	Teor de holocelulose
ThC	Teor de hemicelulose
TIC	Cromatograma de íons totais
TLI	Teor de lignina insolúvel
TLS	Teor de lignina solúvel
TU	Teor de umidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	16
2.1.1	Coco.....	17
2.2	PIRÓLISE DA BIOMASSA.....	18
2.3	CATALISADORES	19
2.3.1	Hidróxidos Duplos Lamelares	20
2.3.2	Catalisadores de metal suportado	21
3	METODOLOGIA.....	23
3.1	SÍNTESES	23
3.1.1	Hidróxido duplo lamelar $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$	23
3.1.2	Óxido misto e catalisadores de metais suportados.....	24
3.2	CARACTERIZAÇÕES	25
3.2.1	Biomassa	25
3.2.1.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	26
3.2.1.2	Análise Elementar	26
3.2.1.3	Composição Bioquímica	26
3.2.1.4	Análise imediata.....	29
3.2.2	Precursor HDL, óxido misto e catalisadores	29
3.2.2.1	Análise Termogravimétrica	29
3.2.2.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	30
3.2.2.3	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva	30
3.2.2.4	Análise de Difração de Raios X	31
3.2.2.5	Redução à Temperatura Programada.....	31
3.3	TESTES DE PIRÓLISE	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	32
4.1.1	Composição Bioquímica	32

4.1.2	Análise Imediata	33
4.1.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier	34
4.1.4	Análise Elementar	35
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR $\text{Ni}_{10,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$	36
4.2.1	Difração de raios X	36
4.2.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier	38
4.2.3	Análise Termogravimétrica	39
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO E DOS CATALISADORES	40
4.3.1	Espectroscopia de fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva	40
4.3.2	Difração de raios X	40
4.3.3	Redução à Temperatura Programada	42
4.4	TESTES DE PIRÓLISE	44
5	CONCLUSÕES	50
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
	APÊNDICE A – PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA FIBRA DE COCO À 650°C	56
	APÊNDICE B - PRODUTOS DAS PIRÓLISES RÁPIDAS CATALÍTICAS DA FIBRA DE COCO À 650°C COM OS COM O ÓXIDO MISTO E COM OS CATALISADORES OBTIDOS POR IMPREGNAÇÃO NO ÓXIDO MISTO	59
	APÊNDICE C - PRODUTOS DAS PIRÓLISES RÁPIDAS CATALÍTICAS DA FIBRA DE COCO À 650°C COM OS CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DE IMPREGNAÇÃO EM Al_2O_3	62
	APÊNDICE D – CROMATOGRAMA DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA FIBRA DE COCO À 650°C	65
	APÊNDICE E - CROMATOGRAMAS DAS PIRÓLISES RÁPIDAS CATALÍTICAS DA FIBRA DE COCO À 650°C COM O ÓXIDO MISTO E COM OS CATALISADORES OBTIDOS POR IMPREGNAÇÃO NO ÓXIDO MISTO	66
	APÊNDICE F - CROMATOGRAMAS DAS PIRÓLISES RÁPIDAS CATALÍTICAS DA FIBRA DE COCO À 650°C COM OS CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DE IMPREGNAÇÃO EM Al_2O_3	67

1 INTRODUÇÃO

As emissões de CO₂ fóssil crescem continuamente com o aumento do consumo de energia proveniente do petróleo, gás natural e carvão. Este desequilíbrio no ciclo do carbono é a causa de problemas ambientais, tais como aquecimento global, que vem causando o aumento da frequência e intensidade de eventos climáticos extremos, como incêndios, furacões, derretimento de geleiras e aumento do nível dos mares (ZHANG *et al.* 2018). Diante deste cenário, a busca por fontes renováveis de energia se mostra cada vez mais urgente. Dentre as linhas de pesquisas que vêm ganhando cada vez mais destaque, pode-se citar o aproveitamento de resíduos de biomassa lignocelulósica para produzir biocombustíveis renováveis ou outros produtos de valor agregado (HOANG *et al.* 2021).

A biomassa lignocelulósica é uma fonte renovável de carbono, possuindo a capacidade de produzir calor, eletricidade, combustíveis, compostos químicos e outros produtos (WANG *et al.* 2017). Tem como principais componentes a celulose, hemicelulose e a lignina, além de componentes minoritários, como extratos orgânicos e minerais inorgânicos (YOGALAKSHMI *et al.* 2022). A variação da proporção entre esses componentes confere propriedades específicas de cada biomassa.

Segundo Brainer e Ximenes (2020), o Brasil é o quinto maior produtor de coco, representando cerca de 4,5% da produção global. A região Nordeste do país é a maior produtora, com cerca de 81,3% da área de plantio e 71,2% da produção nacional. Devido à alta produção de coco, seus resíduos são abundantes, sendo normalmente utilizados para adubagem, produção de fibra longa, entre outras. Estima-se que cerca de 85% da massa do coco verde é equivalente à sua casca (EMBRAPA, 2012). Nesse contexto, a utilização dos resíduos desta biomassa lignocelulósica como fonte sustentável para produção de energia se mostra bastante viável (BOREL *et al.* 2020).

Dentre os processos de geração energética sustentável, a conversão de resíduos de biomassa lignocelulósica em bio-óleo através de processos termoquímicos vem sendo estudada no decorrer dos últimos anos (AZETA *et al.* 2021). Isto se deve ao fato de ser uma forma de promover a transição energética da sociedade, de fontes não renováveis de energia para renováveis.

Um dos processos termoquímicos de conversão de biomassa lignocelulósica é a pirólise, que consiste na decomposição de material orgânico, em temperaturas entre 400 e 650°C, na ausência de oxigênio (BHOI *et al.* 2020). A matéria orgânica é decomposta em três principais produtos, o carvão, o gás de síntese e o bio-óleo. O carvão e o gás de síntese são utilizados para fertilização de solo, geração de energia e remoção de poluentes no tratamento de água (MAO

et al. 2012).

A presença de compostos oxigenados no bio-óleo é indesejada, pois atribui características negativas para sua aplicação, como menor ponto de fusão, menor combustibilidade, maior taxa de corrosão nos motores, instabilidade térmica, entre outras. Uma forma de reduzir a parcela de compostos oxigenados no bio-óleo é a utilização de catalisadores, caracterizando assim a pirólise catalítica (ZHANG *et al.* 2018). O bio-óleo produzido pode ser submetido posteriormente ao processo de melhoramento, que consiste na desoxigenação de seus compostos para serem então utilizados como biocombustíveis (WANG *et al.* 2017).

Na pirólise, a lignina é a principal responsável pela formação de compostos do tipo guaiacil, siringil, fenóis e alifáticos. No caso da celulose, os açúcares monoméricos são decompostos em furfurais e furanos. Em seguida, a decomposição dos açúcares monoméricos, furfurais e furanos resultam em compostos menores, como acetona, acetol e gliceraldeído. A hemicelulose contribui para a formação de gliceraldeído, bem como ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (CHEN *et al.* 2019).

Dentre as configurações para utilização de catalisadores para desoxigenar os vapores de pirólise, o processo "*in-situ upgrading*" é bastante utilizado, onde a biomassa e o catalisador são incluídos no reator de pirólise (LISA *et al.* 2016). Dentre os tipos de catalisadores utilizados no processo de pirólise, podem-se destacar dois tipos, os catalisadores de metais suportados devido as suas características vastamente estudadas que propiciam a melhoria da qualidade do bio-óleo produzido na pirólise (BHOI *et al.* 2020). Dentre os suportes utilizados para impregnações de metais, podem ser citados os óxidos mistos obtidos a partir da calcinação de hidróxidos duplos lamelares (HDL's).

Óxidos mistos obtidos a partir da calcinação de HDL's podem ser utilizados como suportes para impregnação de metais, sendo assim bifuncionais, contendo tanto sítios ácidos quanto metálicos, proporcionando assim o craqueamento e a desoxigenação dos produtos da pirólise (NAVARRO *et al.* 2018). Estes óxidos mistos possuem diversas propriedades interessantes para utilização na catálise heterogênea, podendo-se destacar a alta área superficial, devido a estrutura do precursor, as propriedades básicas e a estabilidade térmica (CAVANI; TRIFFIRO; VACCARI, 1991). A escolha de metais é importante em catalisadores bifuncionais, uma vez que cada um desempenha uma função específica. Conforme reportado por Robinson, Hensley e Medlin (2016), o Ni é comumente utilizado como agente hidrogenante, favorecendo o processo de hidrodessoxigenação (HDO) dos produtos da pirólise, o W é o metal mais oxofílico, dentre os estudados pelo grupo, sendo assim interessante para utilização em catalisadores bifuncionais, além de que o Al é também comumente utilizado, por proporcionar acidez. Essa combinação de metais já foi estudada para HDO, hidrodessulfurização (HDS) e

hidrodesnitrogenação (HDN), conforme descrito na literatura (RUDDY *et al.* 2014).

Catalisadores de metais suportados são materiais formados por metais/óxidos metálicos impregnados na superfície de materiais pré-formados, estes chamados de suporte. Desempenham papel vital na indústria química, especialmente no refino do petróleo, sendo o principal grupo de catalisadores heterogêneos (AVCI e ÖNSAN, 2018). Para a obtenção dos metais com valência igual a zero sobre o suporte, é necessário realizar um tratamento térmico, como secagem seguida de calcinação e redução (MEHRABADI *et al.* 2017).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo geral analisar a influência da proporção entre o W e o Ni suportados em alumina, bem como entre o W e o Ni contido no óxido misto NiAl obtido a partir de hidróxido duplo lamelar no processo de pirólise catalítica rápida de resíduos de biomassa lignocelulósica (fibra de coco) para a obtenção de hidrocarbonetos. Dentre os objetivos específicos, estão incluídos:

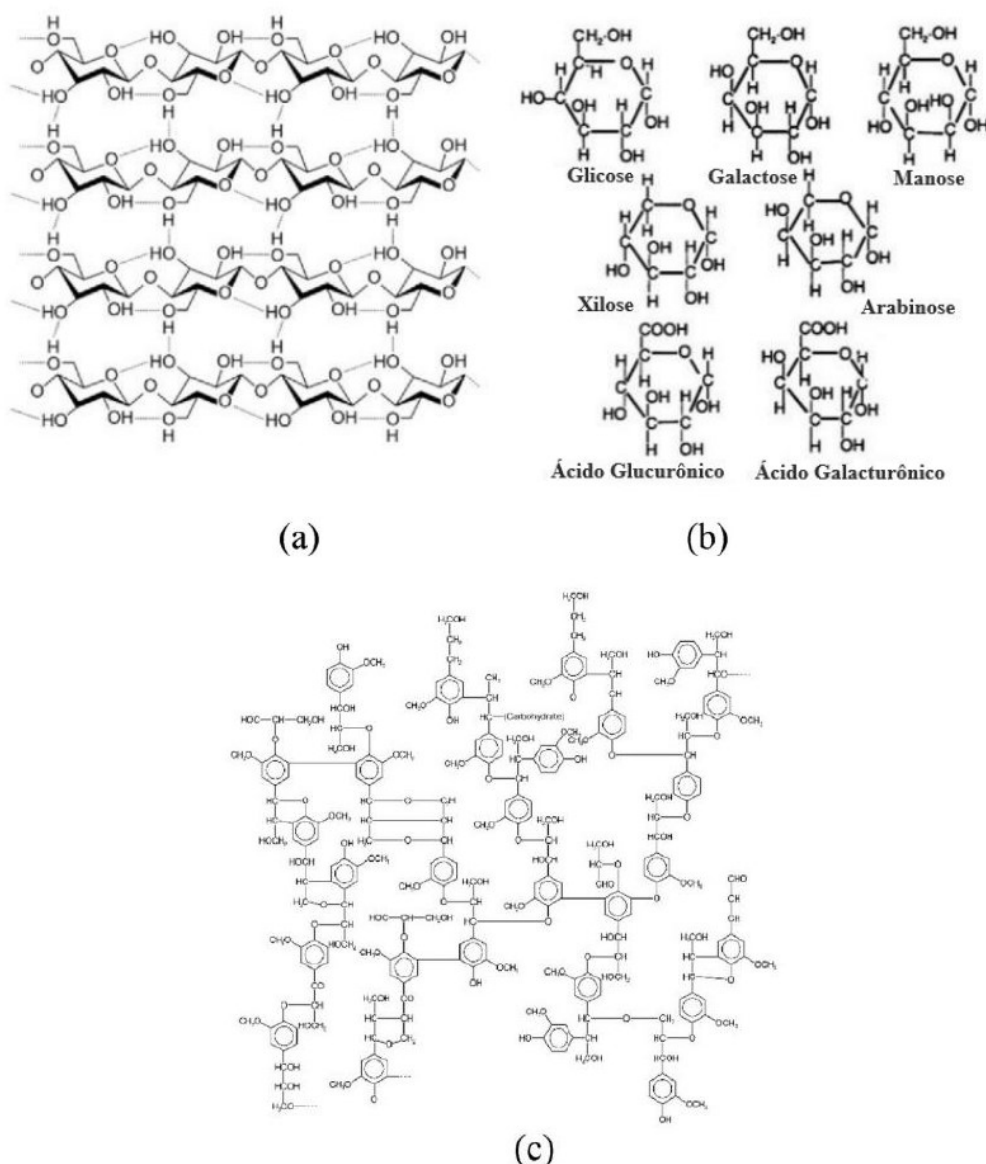
- Sintetizar o precursor através do método de baixa supersaturação e os catalisadores através de impregnação seca.
- Caracterizar os materiais obtidos através de difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia de raios X por energia dispersiva, análise termogravimétrica e redução à temperatura programada;
- Caracterizar a biomassa através de análises de composição bioquímica, imediata, elementar e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier;
- Realizar os testes de pirólise com a palha de coco à 650°C.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

O termo biomassa é referente a qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica (ANEEL, 2008). A biomassa lignocelulósica é a fonte renovável de carbono mais abundante no planeta. Possui origem vegetal e é composta principalmente por celulose, hemicelulose, lignina, extratos orgânicos e minerais inorgânicos (YOGALAKSHMI *et al.* 2022). A proporção entre os três principais componentes varia para cada biomassa. A Figura 1 ilustra as estruturas dos componentes de biomassa lignocelulósica.

Figura 1 - Estrutura dos componentes da biomassa lignocelulósica: (a) celulose; (b) estrutura dos monômeros presentes na hemicelulose; (c) lignina.



Fonte: DHYANI e BHASKAR, 2018. Adaptado.

A celulose é um polímero de cadeia linear constituído de unidades estruturais de glicose ligadas entre si através de ligações glicosídicas β -(1-4). Conta com a presença de estruturas cristalinas e amorfas, que conforme suas proporções variam, as propriedades de cada biomassa são alteradas (RAHARDJO *et al.* 2021). A hemicelulose costuma ser o segundo componente estrutural mais abundante em biomassas lignocelulósicas. Possui estrutura parecida com a da celulose, sendo diferenciada por conter mais monossacarídeos, como glicose, manose, galactose, xilose e galactose (RAHARDJO *et al.* 2021). A lignina é um polímero constituído de compostos fenólicos ramificados. Serve como um adesivo entre a celulose e a hemicelulose na estrutura vegetal, conferindo assim estabilidade e robustez às plantas (YOGALAKSHMI *et al.* 2022).

Diversos tipos de biomassa são gerados atualmente no Brasil, podendo-se destacar os resíduos agrícolas ou agroindustriais locais, como os advindos da produção de soja e arroz, o bagaço e fibra de cana-de-açúcar, cascas de frutas advindas da produção da polpa, entre outros (ANEEL, 2008). Os principais resíduos agroindustriais gerados nos municípios da região de desenvolvimento metropolitana pernambucana vêm do processamento da cana-de-açúcar, porém essa biomassa já possui utilidade dentro da própria indústria sucroalcooleira para geração de energia nas usinas.

A utilização de resíduos lignocelulósicos como biomassa para produção de biocombustíveis é bastante promissora, pois não competem diretamente com alimentação, não necessitam de novas áreas de cultivo, além de darem um destino a esses resíduos gerando produtos de valor agregado (RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015) (KAN; STREZOV; EVANS, 2016) (GOMES *et al.* 2021).

2.1.1 Coco

Dentre os resíduos de abundância regional, pode se destacar também os resíduos de frutas, como é o caso da casca de coco. O Brasil é o quinto maior produtor de coco, representando cerca de 4,5% da produção mundial em 2020, após Indonésia, Filipinas, Índia e Sri Lanka (BRAINER e XIMENES, 2020). Por ser uma fruta tropical, sua produção é concentrada na região nordeste do país. Estima-se que cerca de 85% da massa do coco verde corresponde a sua casca (EMBRAPA, 2012). A fibra, que é a parte mais externa do coco, representa cerca de 35% da massa da fruta (RAHARDJO *et al.* 2021).

Algumas formas de reaproveitamento deste resíduo já foram propostas, como sua utilização para substrato agrícola, ou para a produção de carvão (JOHARI *et al.* 2016). Para complementar estas atividades, a sua utilização como biomassa para a produção de

biocombustíveis por processos termoquímicos se mostra como potencial alternativa (BOREL *et al.* 2020) (BISPO *et al.* 2018) (SARKAR e WANG, 2020) (SARKAR e WANG, 2020).

2.2 PIRÓLISE DA BIOMASSA

Uma das rotas de conversão de biomassa é por meio da pirólise, que consiste na decomposição de material orgânico, em temperaturas entre 400 e 650°C (BHOI *et al.* 2020). Normalmente, é realizada com quantidades escassas (praticamente nulas) de oxigênio, para evitar uma possível oxidação.

A pirólise pode ser classificada em dois grupos, no que se refere à ao tempo de aquecimento e à temperatura, sendo eles a pirólise lenta e a rápida. A pirólise lenta ocorre com alto tempo de residência, até mais de uma hora, maximizando produtos sólidos. A pirólise rápida ocorre com tempo de contato baixo, maximizando produtos líquidos. A pirólise decompõe a matéria orgânica em três principais produtos, o carvão, o gás de síntese e o bio-óleo. O carvão e o gás de síntese são utilizados para fertilização de solo, geração de energia e remoção de poluentes no tratamento de água (MAO *et al.* 2012).

O bio-óleo produzido é composto principalmente por hidrocarbonetos, compostos aromáticos e compostos orgânicos oxigenados, como ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, compostos contendo furano (DICKERSON e SORIA, 2013). A presença de compostos oxigenados no bio-óleo confere características de baixa estabilidade e alta corrosividade limitando sua aplicação (NAVARRO *et al.* 2018). Para melhoria da qualidade do bio-óleo produzido, como aumento de sua densidade e melhoria de combustão, é necessário que a razão entre hidrocarbonetos e oxigenados (H / O) seja aumentada a partir da eliminação de oxigênio dos compostos oxigenados presentes (ZHANG *et al.* 2018).

Ensaio de pirólise podem ser realizadas em micropirolisadores, que permitem a análise em pequena escala, a baixo custo operacional. Um micropirolisador conectado a um espectrômetro de massa acoplado a um cromatógrafo a gás (GCMS) é capaz de fornecer informações relevantes a respeito dos produtos da reação (YILDIZ *et al.* 2016). Desta forma, se torna possível o estudo de conversão de diferentes biomassas por pirólise de maneira mais ágil. Alguns exemplos de biomassas utilizadas em pesquisa são a casca (KUSWORO *et al.* 2020) (BALASUNDRAM *et al.* 2018) e palha (CHEN *et al.* 2017) de arroz, bagaço e palha de cana-de-açúcar (ZHANG *et al.* 2017), fibra de coco (BOREL *et al.* 2020), além de resíduos de madeira (ZHOU *et al.* 2020).

Na pirólise, a celulose é despolimerizada em oligossacarídeos e sofrem clivagem das ligações glicosídicas e desidratação, na sequência. Os açúcares monoméricos formados são

decompostos em compostos do tipo furfural e furano. Por fim, a decomposição dos açúcares monoméricos, furfuraís e furanos resultam em compostos menores, como acetona, acetol, hidroxiacetaldeído e gliceraldeído (ZHENG *et al.* 2016).

Como a hemicelulose é uma estrutura bastante complexa, existem diversas rotas reacionais possíveis decorridas da pirólise, que não são completamente compreendidas. Porém, através da decomposição da xilose, que é uma unidade estrutural comum da hemicelulose, é possível prever a formação de alguns produtos, como o gliceraldeído. Também são formados outros produtos, como ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (CHEN *et al.* 2019).

A lignina, por sua vez, é a principal responsável pela formação de compostos do tipo guaiacil, siringil, fenóis e alifáticos. Primeiramente, a complexa estrutura da lignina é despolimerizada em compostos fenólicos, como metoxifenóis. Em seguida, os metoxifenóis passam por reações desmetoxilação e desalquilação, formando compostos fenólicos e alquilfenóis. Também são formados compostos alifáticos, quando sob temperaturas mais elevadas. No processo de pirólise, a celulose sofre degradação em temperaturas situadas entre 325 e 400°C, a degradação da hemicelulose ocorre em temperaturas entre 250 e 350°C, e a lignina é o componente estrutural mais estável da biomassa lignocelulósica, sendo degradado em temperaturas entre 300 e 550°C (YOGALAKSHMI *et al.* 2022).

2.3 CATALISADORES

Visando a desoxigenação do bio-óleo produzido, bem como o aumento de sua proporção e qualidade, podem-se usar catalisadores com propriedades desoxigenantes. Uma opção é usar o catalisador para desoxigenar os vapores de pirólise num processo "*in-situ upgrading*", onde a biomassa e o catalisador são incluídos no reator de pirólise (LISA *et al.* 2016). Desta forma, o desenvolvimento de catalisadores para processos de pirólise com alta eficiência e baixo custo têm sido objetivo de pesquisas recentemente (DICKERSON; SORIA, 2013) (BHOI *et al.* 2020) (BALASUNDRAM *et al.* 2018) (CHEN *et al.* 2019). Diversos tipos de catalisadores, como os baseados em zeólitas e de metais impregnados em suportes, como Al_2O_3 e HZSM-5, são utilizados e já foram estudados com o objetivo de aumentar a produção de bio-óleo na pirólise catalítica, bem como limitar o teor de compostos oxigenados indesejados, conforme descrito por Bhoi et al (2020).

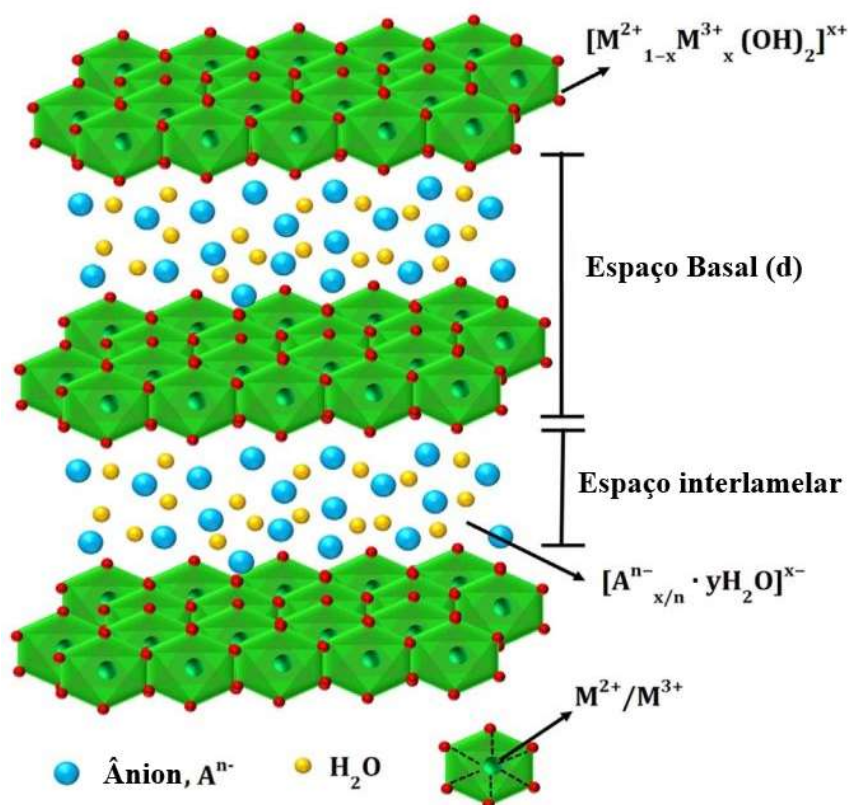
Certos tipos de catalisadores favorecem a formação de hidrocarbonetos e melhoram as propriedades do bio-óleo produzido no processo de pirólise da biomassa, como, por exemplo, catalisadores de metais suportados em alumina (BHOI *et al.* 2020). Uma possível alternativa é a utilização de hidróxidos duplos lamelares como precursores para a obtenção e óxidos mistos,

que por sua vez, podem ser utilizados como suporte para metais, ou apenas na forma de óxido misto, formando catalisadores bifuncionais (DO NASCIMENTO *et al.* 2021) (YAN *et al.* 2018) (CHEN *et al.* 2009) (XIANG; WEN; ZHANG, 2014).

2.3.1 Hidróxidos duplos lamelares

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL's) apresentam estrutura que pode ser comparada à de camadas de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), de formato octaédrico, com os cátions di e trivalentes no centro e os ânions hidroxila em seus vértices (NAVARRO *et al.* 2018). Possuem a fórmula $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} \left[\text{A}_{\frac{x}{n}}^{n-} \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O} \right]^{x-}$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos bi e trivalentes, respectivamente, A^- é o ânion intercalado com carga n^- , e x é a fração molar de M^{3+} em relação ao total de moles de metais. A Figura 2 ilustra a estrutura geral de um HDL.

Figura 2 - Estrutura de hidróxidos duplos lamelares.



Fonte: MISHRA, DASH, PANDEY, 2018. Adaptado.

Os metais geralmente utilizados como cátions divalentes para HDL's são: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca, Mn dentre outros. Já como cátion trivalente normalmente aplicam-se: Al, Cr, Fe, Mn, Sc e Ga (CREPALDI e VALIM, 1998). Precursores do tipo HDL podem ser

bifuncionais, contendo tanto sítios ácidos quanto metálicos. Desta forma, proporcionam respectivamente o craqueamento e a desoxigenação (NAVARRO *et al.* 2018). A utilização do tereftalato (TA) como o ânion de compensação em HDL's é bastante interessante, pois confere larga região interlamelar na estrutura do precursor, além de estabilidade, pois este ânion possui uma carga negativa em cada extremidade, interagindo fortemente com as lamelas (ARIAS *et al.* 2013).

O principal desafio é o desenvolvimento de catalisadores ativos para craqueamento e desoxigenação que sejam estáveis e que proporcionem pequena formação de coque. Através da adição de um segundo metal aos catalisadores bifuncionais e da variação a sua proporção é possível controlar a performance destes catalisadores. O primeiro metal pode ter suas propriedades influenciadas devido aos efeitos de ligação do segundo metal (ROBINSON; HENSLEY; MEDLIN, 2016).

Geralmente, as etapas ativação do hidrogênio e de cisão C-O não podem ser catalisadas de maneira eficaz por um único tipo de sítio ativo. Sendo assim, os mecanismos mais comumente propostos para a desoxigenação envolvem um sítio ativo (como um metal de transição) que prontamente ativa o hidrogênio e outro tipo de sítio próximo, como um sítio ácido em um suporte de óxido, para a cisão da ligação C-O (ROBINSON; HENSLEY; MEDLIN, 2016). Entretanto, compostos bimetálicos podem ser utilizados de modo a suprir a necessidade de um sítio ácido no catalisador, substituindo-o por um metal oxofílico. Os principais metais oxofílicos e hidrogenantes foram listados por Robinson, Hensley e Medlin (2016), sendo Co, Cr, Fe, W, Mo e Re oxofílicos, e Ni, Pd, Pt e Rh hidrogenantes. Dentre estes, o W se destaca por sua alta força de ligação W-O, sendo então escolhido para o atual trabalho.

Após calcinação do material, são obtidos óxidos mistos dos metais utilizados, que possuem diversas propriedades interessantes para utilização na catálise heterogênea, podendo-se destacar: alta área superficial, devido a estrutura do precursor, propriedades básicas, estabilidade térmica (CAVANI; TRIFFIRO; VACCARI, 1991).

2.3.2 Catalisadores de metal suportado

Também chamados de catalisadores impregnados, consistem em materiais formados por metais/óxidos metálicos impregnados na superfície de materiais pré-formados, estes chamados de suporte. Consiste no maior grupo de catalisadores heterogêneos e desempenham papel vital na indústria química, especialmente no refino do petróleo (AVCI e ÖNSAN, 2018).

Existem diversos métodos para síntese de catalisadores de metais suportados, porém os mais simples e mais utilizados são os métodos da impregnação úmida e da impregnação

incipiente, também chamada de seca. A impregnação úmida consiste na utilização de uma solução do metal a ser suportado com volume excedendo o volume poroso do suporte, formando uma lama. Neste método, o conteúdo suportado é filtrado e há uma necessidade de reciclar o líquido, até que toda a solução seja utilizada. Na impregnação seca, por sua vez, ocorre a utilização do volume de solução apenas equivalente ao volume poroso do suporte, evitando assim o excesso de líquido e de etapas adicionais. Para a obtenção dos metais com valência igual a zero sobre o suporte, é necessário realizar um tratamento térmico, como secagem seguida de calcinação e redução (MEHRABADI *et al.* 2017).

Dentre os diversos estudos já conduzidos com catalisadores de metal suportado contendo NiW, pode-se destacar os que analisaram a influência da razão entre estes metais no desempenho do catalisador para HDS (ZUO *et al.* 2004), HDO (LECKEL, 2008) (XING *et al.* 2020) e DDO (HSU; JIANG; LIN, 2018). Os trabalhos concluíram que a presença de um metal fortemente oxofílico como o W em um catalisador bimetálico é importante para a eficiência do *upgrading* de bio-óleo. O Ni é um metal barato, quando comparado a outros metais nobres, e é conhecido por sua alta capacidade de hidrogenação em vários grupos orgânicos como, por exemplo, alta atividade no hidrotratamento de cetonas e ácidos orgânicos (ARDIYANTI *et al.* 2012) (XU *et al.* 2010). Uma alternativa para suporte de metais na formação de catalisadores são os óxidos mistos obtidos a partir de precursores HDL (DO NASCIMENTO *et al.* 2021) (YAN *et al.* 2018) (CHEN *et al.* 2009) (XIANG; WEN; ZHANG, 2014).

3 METODOLOGIA

3.1 SÍNTESES

Para este trabalho, foram sintetizados um óxido misto (OM) obtido a partir da calcinação do HDL e 5 catalisadores por impregnação. Dois catalisadores foram obtidos através de impregnação no OM obtido e outros três obtidos por impregnação em Al_2O_3 , com teores de Ni fixos em 20% em massa e variando o teor de W impregnado entre 0, 5 e 15% em massa, para melhor efeito comparativo do desempenho dos catalisadores.

3.1.1 Hidróxido duplo lamelar $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}$ -HDL

Inicialmente, o precursor $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}$ -HDL foi sintetizado através do método de coprecipitação com pH controlado, também conhecido como método de baixa supersaturação (ARIAS *et al.* 2013). Consiste na adição lenta, controlada e simultânea, sob agitação de aproximadamente 900 rpm e aquecimento a 70°C , em um balão de 3 bocas, de duas soluções, denominadas A e B, de modo a manter o pH constante. A solução A continha nitratos dos dois cátions escolhidos, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98,5%) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 98%) na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e volume de 0,2 L. A solução B continha o ânion de compensação, tereftalato (TA), através do $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (Sigma-Aldrich, 98%), e NaOH (Neon. 99,2%) na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e volume de 0,4 L, conforme ilustrado na Figura 3(a). O pH para qual a reação de síntese se torna mais eficiente pôde ser estudado com base nos resultados de estudos anteriores (CAVANI; TRIFFIRO; VACCARI, 1991) (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000), sendo utilizado $\text{pH} = 6,5 \pm 0,3$.

Figura 3 - (a) Síntese do precursor $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}$ -HDL. (b) Produto após maceração.



As quantidades de reagente a serem utilizados foram determinadas através de estequiometria a partir da fórmula geral de hidróxidos duplos lamelares, utilizando os metais escolhidos, $[\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}(\text{OH})_2][\text{TA}_{0,4}\text{m} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, conforme a Equação 1.

$$m \text{ (g)} = n \cdot \frac{\text{MM}}{10 \cdot \text{Pureza}} \quad (1)$$

Sendo n a fração molar do reagente, MM é a massa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), P é a pureza do reagente (%) e 10 é o fator de redução de massa do reagente. As massas de NaOH e $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ foram adicionadas com excesso de 100% (duplicadas), para manutenção do pH e para favorecimento da presença do ânion de compensação TA, respectivamente.

Ao concluir a síntese, o meio reacional é deixado sob agitação constante durante 20 h, sem aquecimento, para envelhecimento. Em seguida, o material obtido é filtrado até atingir pH neutro, com água deionizada previamente aquecida, de modo a eliminar a presença de ânions CO_3^{2-} , para que não haja troca iônica do ânion de compensação TA na estrutura do precursor. Em seguida, o material foi seco na estufa a 105°C durante 24 h, e macerado.

3.1.2 Óxido misto e catalisadores de metais suportados

Para a obtenção do óxido misto (OM) derivado do precursor HDL, foi realizada a calcinação do HDL obtido à 650°C durante 3 h, com taxa de aquecimento na rampa de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. O OM obtido a partir da calcinação do precursor foi denominado $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$, fazendo alusão à estequiometria de Ni e Al no precursor.

Na sequência, foi utilizado o método de impregnação seca, conforme a metodologia descrita por De Jong (2009). Para tal, foi realizada, previamente, a determinação do volume poroso do suporte (OM derivado do precursor HDL) e em seguida foi realizada a impregnação do tungstênio através de uma solução de metatungstato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ (Sigma-Aldrich, 99,99%), com o volume de acordo com o volume poroso, de modo a não encharcar o suporte. Desta forma, foram obtidos dois catalisadores de W suportado em OM com teores de 5 e 15% de W, em massa.

O catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ também foi obtido através do método de impregnação seca, semelhante à metodologia descrita anteriormente, porém a impregnação do Ni através de uma solução de nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98,5%), com o volume de acordo com o volume poroso, de modo a não encharcar o suporte.

Os catalisadores de W e Ni suportados em Al_2O_3 em duas proporções foram sintetizados através de impregnações secas sucessivas. Primeiramente foi realizada a impregnação do W de acordo com a metodologia descrita anteriormente. Em seguida foi realizada uma calcinação à temperatura de 650°C , durante 3 h e com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Posteriormente foi realizada a impregnação do Ni, com metodologia similar ao do primeiro passo, também seguida de calcinação nas mesmas condições. Foram realizados os cálculos para 5% e 15% de W em massa.

Desta forma, foram sintetizados os materiais de acordo com a nomenclatura descrita na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição das nomenclaturas dos materiais sintetizados no presente trabalho.

Material	Descrição
$\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$	Precursor hidróxido duplo lamelar contendo níquel e alumínio com $X = 0,8$.
$\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$	Óxido misto obtido a partir da calcinação do precursor HDL.
$\text{W}_{0,05}/\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$	Catalisador obtido a partir da impregnação de 5% de W, utilizando o OM como suporte.
$\text{W}_{0,15}/\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$	Catalisador obtido a partir da impregnação de 15% de W, utilizando o OM como suporte.
$\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Catalisador obtido a partir da impregnação de 21,07% de Ni, utilizando o Al_2O_3 como suporte.
$\text{W}_{0,05}\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Catalisador obtido a partir da impregnação de 5% de W e de 21,07% de Ni, utilizando o Al_2O_3 como suporte.
$\text{W}_{0,15}\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Catalisador obtido a partir da impregnação de 15% de W e de 21,07% de Ni, utilizando Al_2O_3 como suporte.

3.2 CARACTERIZAÇÕES

3.2.1 Biomassa

A biomassa lignocelulósica utilizada foi a fibra de coco. Inicialmente, foi realizado o preparo da amostra, através de sua secagem por exposição ao sol durante 3 dias, seguido por secagem em estufa a 105°C durante 24h, moagem e peneiramento. Para tal, foi utilizado um micro moinho tipo Willye TE-648 para moagem, seguido por peneiramento em mesh 40, obtendo assim a biomassa em condições de análise, com diâmetro de partículas $d \leq 425 \mu\text{m}$.

3.2.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi conduzida na fibra de coco, para observar os grupos funcionais presentes no material. Foi realizada em um espectrômetro Bruker Tensor II com ATR (Refletância Total Atenuada), do Laboratório de Tecnologias Limpas – Laboratório de Refino (LATECLIM-LABREFINO/LITPEG/UFPE), usando 30 varreduras na faixa de infravermelho médio cujo comprimento de onda está entre $4000\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.1.2 Análise Elementar

A análise elementar (CHONS) foi realizada externamente, pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A análise de CHN foi realizada através do método de Pregl-Dumas, em que as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector de condutividade térmica (TCD). A análise de enxofre foi realizada através de um Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos, com limite de detecção de $0,01\text{ mg.L}^{-1}$ e limite de quantificação de $0,10\text{ mg.L}^{-1}$.

3.2.1.3 Composição Bioquímica

A análise da composição bioquímica da biomassa foi realizada em duplicata de acordo com as metodologias no documento nº 236 da EMBRAPA, ISSN 0103 – 0205 (2010). A partir das análises, são determinados os teores de extrativos, lignina insolúvel, celulose e hemicelulose. Os dados obtidos fornecem uma melhor compreensão dos resultados dos testes de pirólise.

Os extrativos são definidos como compostos que podem ser extraídos de materiais lignocelulósicos, tanto por solventes polares quanto por apolares (EMBRAPA, 2010). No processo de pirólise, são responsáveis pela formação de compostos mais voláteis e leves ou intermediários como os óleos vegetais. A análise foi realizada através de uma extração, de acordo com a metodologia descrita por TAPPI (1997). Inicialmente foram adicionados $4,0000\text{ g}$ da amostra em um cartucho de extração, confeccionado com papel de filtro. A extração foi realizada durante 5 h utilizando-se um soxhlet e solução de tolueno:etanol 2:1 (v/v), que é a adaptação recomendada pela EMBRAPA (2010) da metodologia original, na qual é utilizada a mistura etanol:benzeno. A extração foi realizada sob aquecimento em manta aquecedora com a temperatura variando entre $80\text{ e }97^{\circ}\text{C}$ de acordo com os refluxos, de modo que houvessem pelo

menos 24 refluxos durante a análise. Em seguida, o balão contendo solventes e extrativos foi submetido ao rotaevaporador, recuperando o solvente. O balão com os extrativos foi então levado a estufa a 105°C durante 24 h. O teor de extrativos (TE) foi determinado através da Equação 2, na qual MRE corresponde à massa do recipiente somada a massa de extrativos, MR é a massa do recipiente vazio e MA é a massa da amostra.

$$TE\% = \frac{(MRE - MR) \cdot 100}{MA} \quad (2)$$

A lignina é um dos principais constituintes dos vegetais e é a principal responsável pela formação de compostos do tipo guaiacil, siringil, fenóis e alifáticos no processo de pirólise. O teor de lignina insolúvel foi determinado através do método de lignina segundo a norma TAPPI T 222 om-22 (2002), com modificações propostas pela EMBRAPA (2010). Foi utilizado 1,0000 g da amostra livre de umidade e de extrativos. Foi realizada uma hidrólise, com auxílio de almofariz e pistilo, através da adição de 17 mL de H₂SO₄ 72% v/v. O conteúdo foi agitado com o pistilo durante 15 min e então deixado em repouso por 24 h. Na sequência, foram adicionados 306 mL de água deionizada, de modo a diluir o H₂SO₄ a 4% v/v, e o conteúdo foi transferido para um balão de 1000 mL. O material foi submetido a refluxo sob aquecimento durante 4 h, contadas a partir do início da fervura. Após esta etapa, o conteúdo do balão foi submetido a filtração a vácuo, retirando uma pequena alíquota inicial do filtrado líquido para análise externa de lignina solúvel. A filtração a vácuo prosseguiu até que o líquido filtrado saísse com pH igual ao da água utilizada para filtração. Após a secagem do filtrado na estufa a 105°C durante 20h, o teor de lignina insolúvel (TLI) foi determinado por gravimetria através da Equação 3, na qual MFL corresponde à massa do papel de filtro somada a de lignina, MF é a massa do papel de filtro e MA é a massa da amostra.

$$TLI\% = \frac{(MFL - MF) \cdot 100}{MA} \quad (3)$$

A lignina solúvel foi determinada no Laboratório de Biomassas do Departamento de Energia Nuclear da UFPE, em duplicata, através de espectrofotometria, realizando uma varredura da absorbância de 280 nm a 215 nm. A amostra deve ser diluída com ácido sulfúrico 4% até que a absorbância fique menor do que 1,0. O teor de lignina solúvel (TLS) foi determinado através da Equação 4, na qual A₂₁₅ corresponde à absorbância a 215 nm, A₂₈₀ corresponde à absorbância a 280 nm, MA é a massa da amostra e 0,323 representa o volume da

amostra inicial.

$$TLS = \left(\frac{4,53 \cdot A_{215} - A_{280}}{300} \right) \cdot \left(\frac{0,323 \cdot 100}{MA} \right) \quad (4)$$

O teor de holocelulose representa os carboidratos totais presentes em uma célula vegetal, englobando assim a celulose e a hemicelulose. Para sua determinação, foi utilizada a metodologia descrita pela EMBRAPA (2010). Foram adicionados 3,0000 g da amostra, livre de umidade e extrativos, e 120 mL de água deionizada em um Erlenmeyer de 500 mL. Sob aquecimento e agitação, foram adicionados 2,5 g de NaClO_2 e 1 mL de ácido acético glacial. O conjunto foi tampado com um Erlenmeyer de 25 mL durante 1 h. Após esse tempo, foi realizada mais uma adição de 2,5 g de NaClO_2 e 1 mL de ácido acético glacial, aguardando por mais 1 h. Na sequência, foram adicionados novamente 2,5 g de NaClO_2 e 1 mL de ácido acético glacial, aguardando 3 h dessa vez. Finalizado o tempo, o Erlenmeyer foi transferido para um banho de gelo por 30 min. O conteúdo foi então submetido a filtração a vácuo até pH neutro. O sólido filtrado foi seco em estufa a 105°C durante 20 h e pesado, determinando-se assim o teor de holocelulose (TH) na biomassa através da Equação 5, na qual MFH corresponde à massa do papel de filtro somada a de holocelulose, MF é a massa do papel de filtro e MA é a massa da amostra.

$$TH\% = \frac{(MFH - MF) \cdot 100}{MA} \quad (5)$$

A determinação do teor de alfacelulose é necessária para o cálculo do teor de hemicelulose na amostra, através da diferença entre os teores de holocelulose e alfacelulose, segundo a TAPPI T 203 cm-99 (2009). Inicialmente foram adicionados, em um almofariz, 1,0000 g da holocelulose seca obtida e 15 mL de uma solução de NaOH 17,5%. Foram aguardados 2 min para contato entre a solução e a celulose, para então macerar o conteúdo durante 8 min. Foram adicionados 40 mL de água deionizada, para diminuição da concentração de NaOH, e foi realizada a filtração a vácuo até pH neutro. Em seguida o sólido filtrado foi seco em estufa a 105°C durante 20 h e pesado. O teor de alfacelulose (TAC) na biomassa foi determinado através da Equação 6, na qual MFA é a massa do papel de filtro somada a massa de alfacelulose, MF é a massa do papel de filtro, MA é a massa da amostra e TH é o teor de holocelulose.

$$\text{TAC\%} = \frac{(\text{MFA} - \text{MF}) \cdot \text{TH}}{\text{MAH}} \quad (6)$$

O teor de hemicelulose (TheC) foi determinado através da diferença entre os teores de holocelulose e alfacelulose, conforme descrito na Equação 7.

$$\text{TheC\%} = \text{TH} - \text{TA} \quad (7)$$

3.2.1.4 Análise imediata

Na análise imediata são determinados os teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas. É uma importante análise, pois o teor de materiais voláteis corresponde ao rendimento de produto no processo de pirólise, enquanto o teor de umidade interfere na sua eficiência da pirólise. O teor de carbono fixo representa o percentual da biomassa que apenas é passível de combustão na presença de oxigênio. De maneira geral, a análise imediata indica o comportamento da biomassa no processo.

A análise foi realizada conforme os parâmetros descritos na norma da ASTM D7582-15 através de análise termogravimétrica no equipamento STA 449 F3 Júpiter NETZSCH do Laboratório de Tecnologias Limpas – Laboratório de Refino (LATECLIM-LABREFINO/LITPEG/UFPE). Foram pesadas cerca de 5 mg da amostra no cadinho de alumina. A temperatura ao longo da análise foi programada da seguinte forma: aquecimento 25 a 105°C, a uma taxa de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de N₂ à vazão de 50 mL.min⁻¹ e mantida por 3 min a 105°C; mantida a atmosfera à 50 mL.min⁻¹, aquecimento a uma taxa de 20°C.min⁻¹, até 950°C; resfriamento à 20°C.min⁻¹ e atmosfera de N₂ à 50 mL.min⁻¹ até 450°C; por fim, aquecimento sob atmosfera de ar sintético (50 mL.min⁻¹) até 800°C à taxa de 20°C.min⁻¹ e posteriormente mantida nesta temperatura por 3 min.

O teor de umidade é referente a perda de massa até o fim do primeiro patamar à 105°C, o de materiais voláteis é referente à perda de massa até o resfriamento a 450°C a partir do ponto de determinação da umidade, o teor de carbono fixo equivale à perda de massa em atmosfera de ar sintético até o fim do último patamar à 800°C e o teor de cinzas é obtido através do restante da massa no cadinho no término da análise.

3.2.2 Precursor HDL, óxido misto e catalisadores

3.2.2.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) foi realizada no precursor hidróxido duplo lamelar,

de modo a estudar sua estabilidade térmica e determinar sua temperatura mínima de calcinação para obtenção dos catalisadores óxidos mistos. O método consiste na análise da perda de massa do material conforme o aumento programado da temperatura em atmosfera de inerte.

A análise foi conduzida no equipamento STA 449 F3 Júpiter NETZSCH do Laboratório de Tecnologias Limpas – Laboratório de Refino (LATECLIM-LABREFINO/LITPEG/UFPE). Foram pesados cerca de 30 mg da amostra em um cadinho de alumina. A rampa de aquecimento programada foi de 25 a 900°C, a uma taxa de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético a vazão de 50 mL.min⁻¹.

3.2.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi conduzida no precursor hidróxido duplo lamelar, para observar os grupos funcionais presentes no material. Foi realizada através do equipamento descrito na seção 3.2.1.1, usando 30 varreduras na faixa de infravermelho médio cujo comprimento de onda está entre 4000-850 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

3.2.2.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

As análises de espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX) foram conduzidas no OM e nos catalisadores obtidos por impregnação. A técnica permite obter os teores dos elementos metálicos presentes no material, tais como níquel, alumínio e tungstênio, bem como impurezas. A técnica realiza a determinação da composição química do material analisado a partir da medição dos raios X fluorescentes emitidos quando os metais são excitados por um raio-X primário. A intensidade dos raios X medidos são proporcionais a concentração do metal na amostra e são característicos para cada elemento (FENG; ZHANG; YU, 2021).

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Limpas – Laboratório de Refino (LATECLIM-LABREFINO/LITPEG/UFPE), em um instrumento Rigaku modelo NEX DE com configuração de tensão máxima de 60 kV, corrente máxima de 200 µA, canal Na-U e tempo de medição de 100 s. As amostras foram distribuídas em um porta-amostras, de modo a preencher completamente o fundo dos recipientes, e introduzidas no equipamento para análise. As concentrações dos elementos químicos foram medidas com base no material de referência padrão MCA R-1798. A partir dos resultados, é possível determinar a composição metálica dos óxidos mistos, bem como o valor da fração molar (x) no precursor.

3.2.2.4 Análise de Difração de Raios X

As análises de difração de raios X (DRX) foram conduzidas no precursor HDL, no OM e nos catalisadores obtidos por impregnação. A técnica permite avaliar a estrutura cristalina e as fases de óxidos presentes nos materiais a partir dos difratogramas obtidos, comparando-os com dados da literatura e da Base de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica (ICSD).

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Limpas – Laboratório de Refino (LATECLIM-LABREFINO/LITPEG/UFPE), através de um difratômetro Rigaku SmartLab SE, utilizando a fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, comprimento de onda ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), com variação do ângulo 2θ entre 3 e 70° , incremento de $0,02^\circ$ e velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$.

3.2.2.5 Redução à Temperatura Programada

As análises de redução à temperatura programada (H_2 -TPR) foram conduzidas no OM e nos catalisadores obtidos por impregnação. Esta técnica possibilita o estudo do comportamento de redução de materiais sólidos através do consumo de H_2 presente na atmosfera da análise com o aumento programado da temperatura. As espécies químicas em condição redutora (MO) são reduzidas, conforme descrito na Equação 8, onde M representa a espécie química reduzida, formando água.



As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Limpas – Laboratório de Refino (LATECLIM-LABREFINO/LITPEG/UFPE), através de um Micromeritics Chemisorb 2720 com um detector TCD. Foi realizada a calibração por pulsos de hidrogênio para quantificação do consumo. Para cada análise, cerca de 0,020 g da amostra foi inserida em um tubo de quartzo em U, juntamente com lã de quartzo de modo a impedir que a amostra desça para o fundo do tubo. O pré-tratamento da amostra foi realizado sob atmosfera de Argônio, aquecendo-a à 300°C durante 1 h, à uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Após seu resfriamento, a amostra foi submetida à etapa de redução, com aquecimento à 1000°C à $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de 10% H_2 em Argônio.

3.3 TESTES DE PIRÓLISE

As pirólises foram realizadas em duplicata em um micro reator μ Frontier Tandem Rx-3050TR, seguido por um segundo reator conectado a um cromatógrafo a gás, que por sua vez

é acoplado a um espectrômetro de massa Shimadzu GC-MS QP 2010 Plus no Laboratório de Tecnologias Limpas – Laboratório de Refino (LATECLIM-LABREFINO/LITPEG/UFPE). Para cada teste, em torno de 0,000200 g da biomassa foi disposto em cadinho de aço inoxidável. No caso das pirólises catalíticas, também é adicionado cerca de 0,001000 g do catalisador é disposto acima da biomassa no cadinho, de modo a cobrir completamente a superfície da biomassa. Após isso, é adicionada uma pequena quantidade de lã de quartzo no cadinho para evitar a contaminação do equipamento com materiais sólidos durante a análise. O cadinho é então injetado no reator e a pirólise ocorre à 650°C durante 0,30 min, sob fluxo de 1,0 mL.min⁻¹ de He.

Os vapores resultantes da pirólise passam pela interface entre os reatores, pelo segundo reator e pela interface entre o segundo reator e o GC, todos à 300°C. Os gases entram na coluna SH-Rtx-5 (fase estacionária 5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano), de dimensões 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (comprimento x espessura x diâmetro), numa razão split 1/50. A temperatura da coluna foi programada para que inicialmente fosse de 40°C, permanecendo constante por 1 min, com um aquecimento subsequente a 10°C min⁻¹ até 280°C, mantida nesta por 10 min. A temperatura da interface GC/MS foi fixada em 300°C. O espectrômetro de massas foi configurado de modo que as temperaturas da fonte de íons e do injetor fossem mantidas a 250°C, e a varredura de aquisição no modo Scan foi realizada na faixa de 40-400 m/z. Os compostos correspondentes aos picos presentes nos cromatogramas obtidos foram identificados a partir da base de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), onde apenas os compostos com similaridade igual ou superior a 80% e os picos com área percentual superior a 0,20% foram considerados.

Primeiramente foram realizados testes com temperaturas do primeiro reator em 450°C, 550°C e 650°C, para determinar a melhor temperatura para condução das pirólises térmicas e catalíticas. Uma vez constatada esta temperatura (650°C), todas as pirólises catalíticas foram realizadas sob estas condições.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos nas caracterizações, da biomassa e dos catalisadores, e os resultados dos testes de pirólise.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

4.1.1 Composição Bioquímica

Os resultados da composição bioquímica da fibra de coco estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da análise de composição química da biomassa.

Análise	Média
Extrativos (%)	$0,96 \pm 0,17$
Lignina Solúvel (%)	$0,64 \pm 0,02$
Lignina Insolúvel (%)	$34,16 \pm 0,08$
Celulose (%)	$21,71 \pm 0,22$
Hemicelulose (%)	$29,73 \pm 0,99$

Fonte: Autor, 2022.

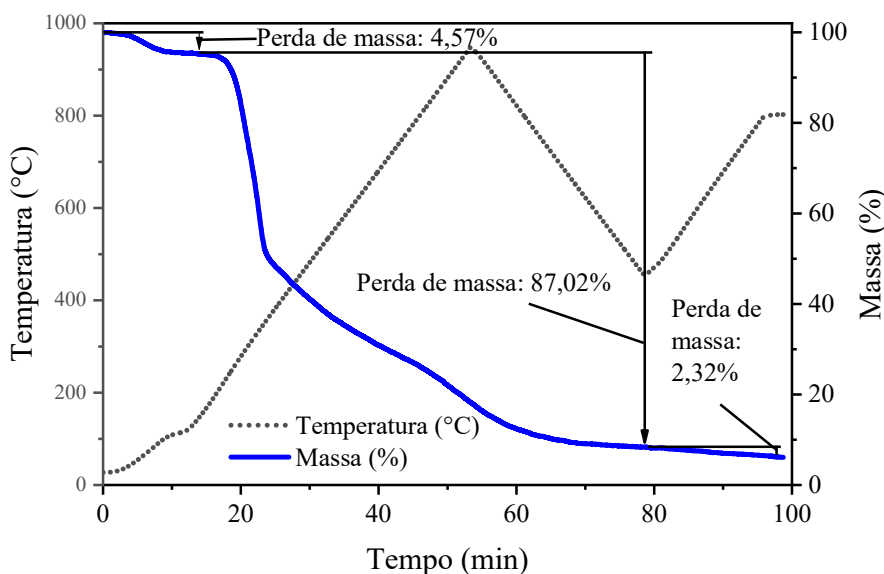
A partir dos resultados, é possível observar altos teores de celulose e hemicelulose, que são as principais fontes de voláteis. Também é observado um alto teor de lignina, principal fonte de fenóis e alifáticos. No caso da fibra de coco, pode ocorrer da lignina ser o componente estrutural majoritário, devido a suas condições de maturação, por exemplo (WANG e SARKAR, 2018). Desta forma, é um indicativo de que a utilização da fibra de coco é viável para obtenção de biocombustíveis, através do bio-óleo obtido na pirólise catalítica (BOREL *et al.* 2020). Estes resultados não são compatíveis com os descritos na literatura (WEI *et al.* 2020) (BOREL *et al.* 2020) (WANG e SARKAR, 2018), pois segundo Wang e Sarkar (2020), a composição da biomassa também é afetada por suas condições de maturação, bem como de produção. Isto justifica, por exemplo, baixos teores de extrativos em coco verde e secado, que foi o caso utilizado.

4.1.2 Análise Imediata

Os resultados da análise imediata da fibra de coco através de análise termogravimétrica estão ilustrados na Figura 4. A partir do gráfico, é possível determinar os teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e de cinzas, que corresponde ao restante ao fim da análise.

Observa-se que há três eventos de perdas de massa. Dois eventos ocorrem sobre a atmosfera de N₂, que são referentes a perda de massa por conta de umidade e de materiais voláteis, e um evento ocorre na presença de ar sintético, caracterizando a perda de massa por carbono fixo. Desta forma, o teor de cinzas pode ser obtido por diferença, correspondendo a 6,09%. Os resultados não correspondem numericamente aos já reportados na literatura (BISPO *et al.* 2018) (SARKAR e WANG, 2020) (BOREL *et al.* 2020). Isso se deve ao fato de os componentes da biomassa são significativamente dependentes do nível de maturação do coco, bem como da qualidade do solo e condições de plantio durante sua produção (SARKAR e WANG, 2020).

Figura 4 - Gráfico de análise imediata via ATG da fibra de coco.



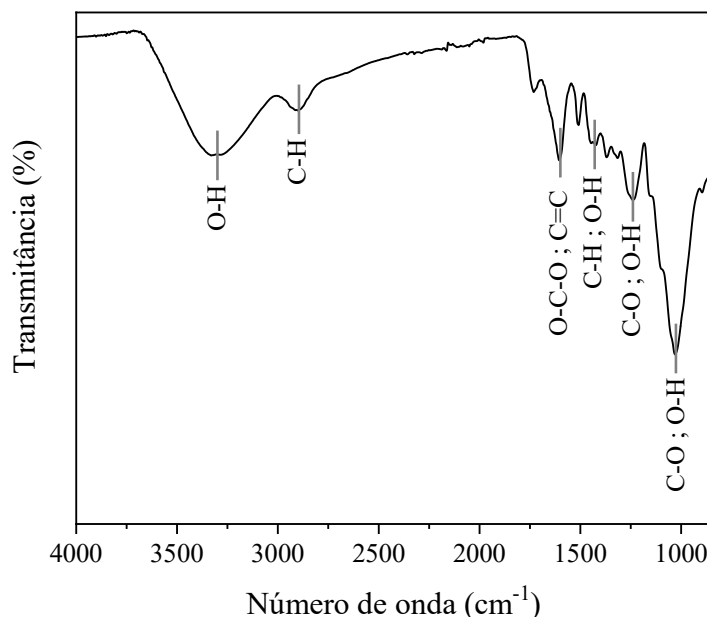
Fonte: Autor, 2022.

Os resultados obtidos na análise imediata são condizentes com os resultados obtidos da composição bioquímica. O teor de materiais voláteis pode ser comparado à soma dos teores de extrativos, lignina solúvel e insolúvel, celulose e hemicelulose, que totalizam 87,2%, mostrando assim a concordância entre os resultados. Também são observados baixos teores de umidade e de cinzas que, quando em grandes quantidades, interferem negativamente no desempenho da pirólise.

4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro de FTIR da fibra de coco está ilustrada na Figura 5. A banda situada entre 3700 e 2800 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento do grupo hidroxila $\nu(\text{OH})$, presentes na água e em grupos funcionais orgânicos, como álcoois e fenóis, bem como em polímeros de lignina e polifenóis. A banda presente no comprimento de onda de 2900 cm^{-1} é correspondente às vibrações simétricas e assimétricas de ligações C-H presentes na biomassa lignocelulósica $\nu(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{a}}(\text{C-H})$, próprias de ácidos carboxílicos e fenóis. Os picos na região de 1800 a 1550 cm^{-1} correspondem aos estiramentos do grupo carboxila $\nu(\text{C=O})$ e de ligações C=C em anéis aromáticos (BOREL *et al.* 2020), que estão relacionadas com estruturas fenólicas de lignina.

Figura 5 - Espectro FTIR da fibra de coco.



Fonte: Autor, 2022.

As bandas presentes em 1440 cm^{-1} são correspondentes as vibrações angulares das ligações C-H e O-H em fenóis e alcanos. As bandas na região do espectro entre $1300\text{ e }900\text{ cm}^{-1}$ são correspondentes aos estiramentos C-H e vibrações angulares O-H, que são características de compostos de taninos e dímeros de ácidos carboxílicos presentes na lignina. Esses resultados de FTIR corroboram com os relatados por Borel *et al.* (2020) e Vidal *et al.* (2018).

4.1.4 Análise Elementar

Os teores percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio na fibra de coco estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da análise elementar (CHONS) da fibra de coco.

Ensaio	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	Oxigênio (%)
1	44,87	5,50	0,27	0,06	49,30
2	44,67	5,48	0,32	0,06	49,47
Média	44,77	5,49	0,30	0,06	49,38

Fonte: Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio não batem exatamente com os reportados na literatura (BISPO *et al.* 2018) (SARKAR e WANG, 2020) (BOREL *et al.* 2020). Isso ocorre

porque os componentes da biomassa são significativamente dependentes do nível de maturação do coco, qualidade do solo e condições de plantio (SARKAR e WANG, 2020). Através dos resultados obtidos, é possível estimar a o teor de oxigênio na biomassa como 49,38%, por diferença, considerando que não há outros componentes na biomassa lignocelulósica estudada.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$

Na síntese do Precursor $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$ foram obtidos 10,3443 g de produto de coloração azul clara, após maceração, como mostrado na Figura 3(b). A distribuição granulométrica do HDL após maceração está descrita na Tabela 4.

Tabela 4 - Distribuição granulométrica do precursor $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$.

Granulometria (μm)	Distribuição (%)
$425 \mu\text{m} \leq d$	0,88
$300 \mu\text{m} \leq d < 425 \mu\text{m}$	9,00
$180 \mu\text{m} \leq d < 300 \mu\text{m}$	36,40
$150 \mu\text{m} \leq d < 180 \mu\text{m}$	38,24
$106 \mu\text{m} \leq d < 150 \mu\text{m}$	10,47
$d < 106 \mu\text{m}$	5,01

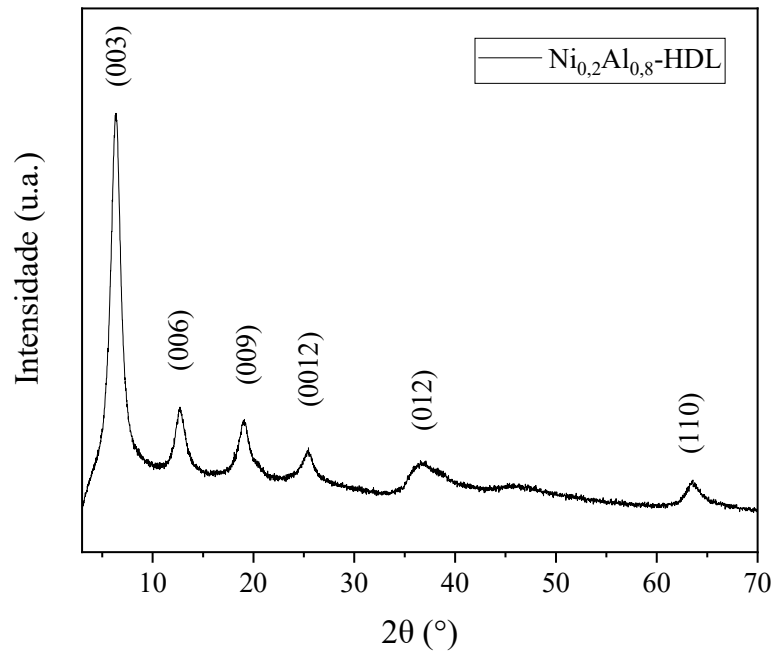
Fonte: Autor, 2022.

Foi obtida uma boa distribuição granulométrica do precursor, visto que a maior parte do precursor foi obtido com granulometria entre 150 e 300 μm (74,64%).

4.2.1 Difração de raios X

A Figura 6 ilustra o difratograma correspondente à análise do precursor $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$. Os índices de Miller foram identificados no difratograma ilustrado na Figura 6, sendo eles os picos na região de baixo ângulo ($3 - 30^\circ$) correspondentes aos planos (003), (006), (009) e (0012), característicos de HDL's com tereftalato verticalmente alinhado como ânion de compensação, com reflexões em 2θ iguais a $6,35^\circ$, $12,72^\circ$, $19,15^\circ$ e $25,45^\circ$, respectivamente (ARIAS *et al.* 2013). Na região de altos ângulos ($30 - 70^\circ$) foram identificados dois picos correspondentes aos planos (012) e (110), com reflexões em 2θ por volta de 37° e 63° , respectivamente, também comuns à difratogramas de hidróxidos duplos lamelares (LOPES; ZOTIN e PALACIO, 2018).

Figura 6 - Análise de DRX do precursor $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$.



Fonte: Autor, 2022.

A primeira reflexão corresponde ao espaço basal da estrutura (003), enquanto que a reflexão por volta de $63,5^\circ$ corresponde à direção (110). Através dessas duas reflexões, é possível determinar os parâmetros c e a das células unitárias, respectivamente, através das Equações 9 e 10.

$$c = 3d(003) \quad (9)$$

$$a = 2d(110) \quad (10)$$

As distâncias d_{hkl} , por sua vez, são calculadas através da Equação 11.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (11)$$

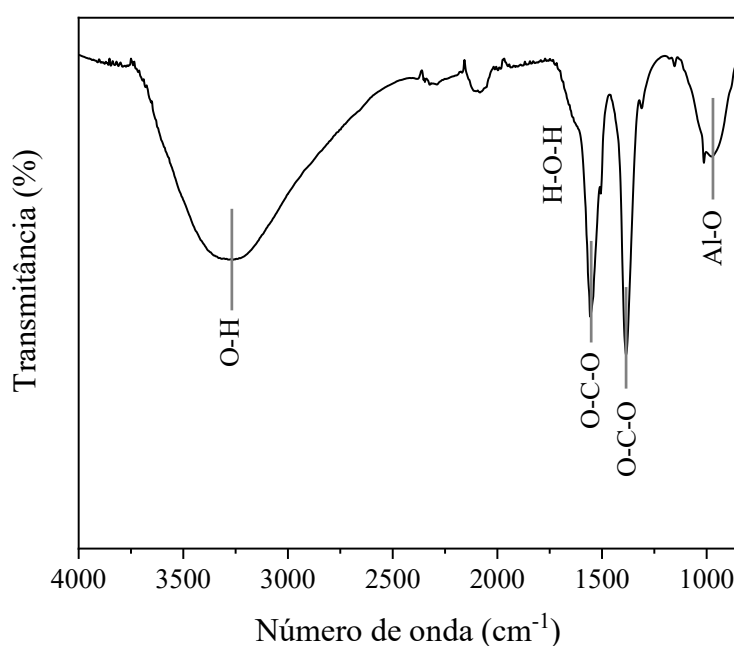
Sendo $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, que corresponde ao comprimento de onda a fonte de radiação utilizada ($\text{CuK}\alpha$). Desta forma, os parâmetros c e a da célula unitária correspondem a $41,79$ e $2,93 \text{ \AA}$, respectivamente. A distância $d(003)$ é distância interlamelar somada à largura de uma lamela em uma estrutura com simetria $3R$, na qual há três lamelas por célula. Foi obtido que $d(003)$ corresponde à $13,93 \text{ \AA}$, que é próximo ao reportado na literatura para HDL's com tereftalato verticalmente alinhado como ânion de compensação (ARIAS et al. 2020). Não foram

observados picos em valores de 2θ abaixo de 30° que não são múltiplos aproximados do valor no pico correspondente ao plano basal (003), o que indica que não houve formação de fases com diferentes orientações de ânion de compensação ou com contaminantes. Os picos observados são largos, correspondendo a uma estrutura de baixa cristalinidade.

4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro de FTIR do precursor HDL está ilustrada na Figura 7.

Figura 7 - Espectro FTIR do $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$.



Fonte: Autor, 2022.

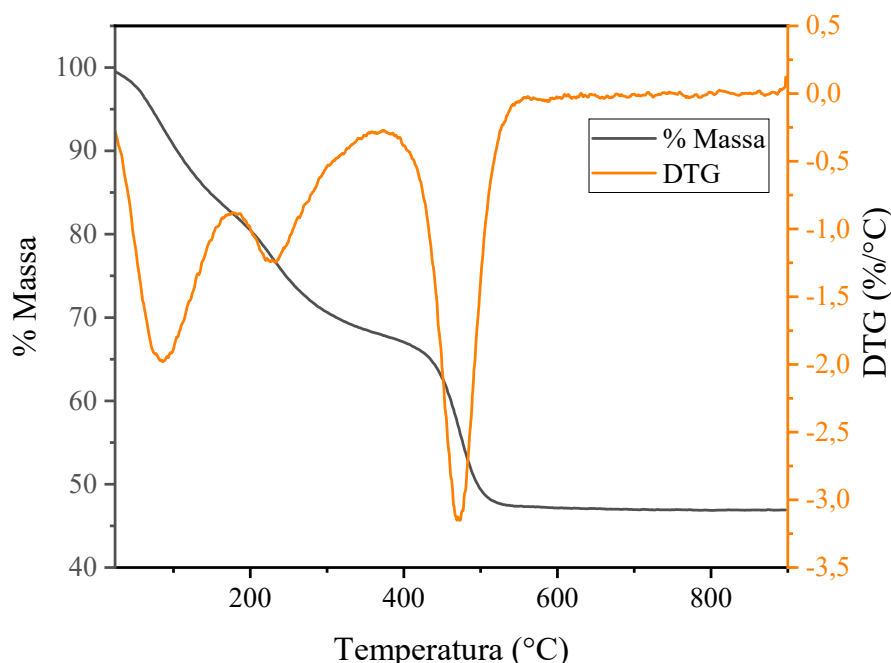
É possível observar a presença de uma larga banda situada no comprimento de onda entre 3700 e 2400 cm^{-1} , que é atribuído às vibrações de estiramento do grupo hidroxila $\nu(\text{OH})$, presentes na estrutura das lamelas e no ânion de compensação TA, e também às moléculas de água presentes na estrutura do precursor. Também é possível constatar a presença de uma banda menor na região de 1600 cm^{-1} , que corresponde às vibrações angulares da água $\delta(\text{HOH})$, conforme encontrado por Lopes, Zotin e Palacio (2018). Outras duas bandas são observadas, situadas nas faixas de comprimento de onda de $1580\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$ e $1420\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$, com picos intensos em 1555 e 1384 cm^{-1} , que são correspondentes às vibrações assimétricas e simétricas do grupo carboxila, $\nu(\text{OCO})$ e $\nu_a(\text{OCO})$ respectivamente, presente no ânion tereftalato, conforme discutido por ARIAS *et al.* (2020). Desta forma, é confirmada a presença do tereftalato como ânion de compensação na estrutura do precursor. A banda entre 1120 e 850 cm^{-1}

¹ com pico em 978 cm^{-1} é correspondente às vibrações das ligações Al-O, fortemente presente devido ao alto teor de alumínio no precursor, de acordo com o discutido por ARIAS *et al.* (2020).

4.2.3 Análise Termogravimétrica

Através da análise termogravimétrica do precursor $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$, foi possível obter a curva de perda de massa e sua derivada (DTG) com o aumento da temperatura. Os resultados encontram-se ilustrados na Figura 8.

Figura 8 - Análise termogravimétrica do $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{-HDL}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de ar sintético.



Fonte: Autor, 2022.

A Figura 8 mostra o perfil de ATG e DTG típico de HDL's, com 3 eventos de perda de massa no gráfico T x m. Esses eventos são melhor visualizados através da curva de DTG. O primeiro, partindo da temperatura ambiente até aproximadamente 200°C , é referente à desidratação do material. O segundo, entre 200 e 400°C , à saída do grupo OH presente na estrutura do catalisador. O terceiro evento, de 400 a 550°C , é referente a decomposição do ânion de compensação tereftalato (TA), conforme descrito na literatura (ARIAS *et al.* 2018) (TEIXEIRA *et al.* 2014) (CREPALDI e VALIM, 1998). Foi observado que a temperatura ideal a partir da qual a calcinação pode ser realizada, pois a perda de massa diminui e se estabiliza devido à formação dos óxidos, é 550°C . Entretanto, como seriam feitos testes de pirólise

também até 650°C, a calcinação do material foi realizada à 650°C durante 3 h, com taxa de aquecimento na rampa de 10°C.min⁻¹. Foi obtido um material de aparência azul clara.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO E DOS CATALISADORES

4.3.1 Espectroscopia de fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

Os resultados das análises de EDX dos óxidos mistos estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados das análises EDX.

Material	Teor em massa (%)					
	Valores obtidos			Valores teóricos		
	Ni	Al	W	Ni	Al	W
Ni _{0,2} Al _{0,8} O	40,63	25,56	0,00	21,07	38,74	0,00
W _{0,05} /Ni _{0,2} Al _{0,8} O	40,70	16,14	13,13	20,06	36,89	5,00
W _{0,15} /Ni _{0,2} Al _{0,8} O	30,65	10,74	30,19	18,32	33,68	15,00
Ni _{0,2} /Al ₂ O ₃	51,86	17,99	0,00	21,07	38,74	0,00
W _{0,05} Ni _{0,2} /Al ₂ O ₃	48,64	11,11	12,68	20,06	36,89	5,00
W _{0,15} Ni _{0,2} /Al ₂ O ₃	41,57	4,54	28,63	18,32	33,68	15,00

Fonte: Autor, 2022.

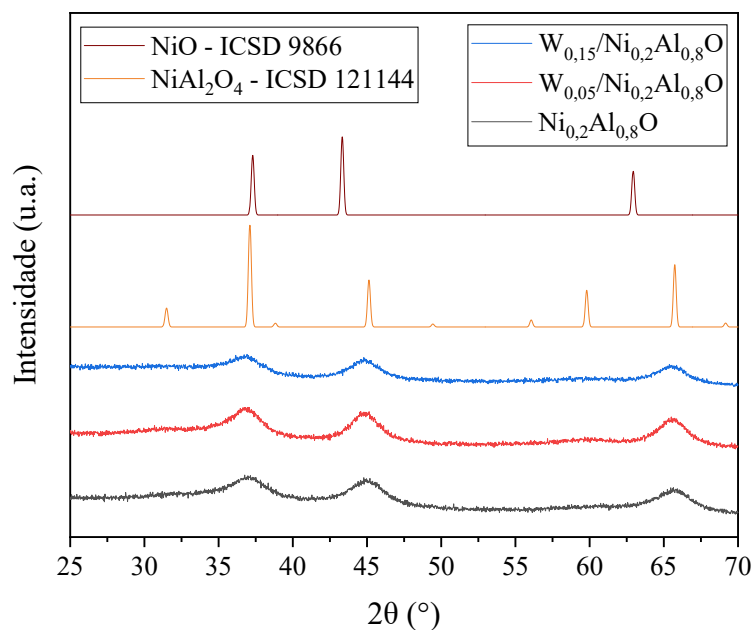
Os resultados descritos da Tabela 5 são referentes às porcentagens mássicas dos metais em cada material obtido. Como pode ser observado, os teores de Al nos óxidos mistos estão muito abaixo do esperado. Este fato fica ainda mais evidenciado nos catalisadores obtidos através de impregnação em Al₂O₃, nos quais os valores de Al chegaram a menos que 5% em massa, o que não está certo, pois o próprio suporte é a Al₂O₃. Uma possível causa para estes resultados seria problemas com os reagentes utilizados, porém é uma possibilidade pouco provável, uma vez que foram usadas duas fontes de Al diferentes, dependendo da síntese (Al₂O₃ ou Al(NO₃)₃.9H₂O). Outra possibilidade mais provável que explica esses resultados seria uma falha instrumental, na qual o equipamento não consegue detectar o Al na intensidade correta. Esta hipótese também explicaria os resultados elevados do Ni e W, visto que ao detectar menos Al, os teores percentuais dos demais metais viriam a aumentar proporcionalmente. Desta forma, não é possível utilizar estes resultados de forma quantitativa, apenas qualitativa, constatando a incorporação dos metais desejados no óxido misto e nos catalisadores de metais suportados.

4.3.2 Difração de raios X

A Figura 9 mostra o difratograma das análises de DRX dos óxidos mistos obtidos a

partir do precursor hidróxido duplo lamelar.

Figura 9 - Análise de DRX do OM obtido a partir do precursor HDL e dos catalisadores de W impregnados no OM.

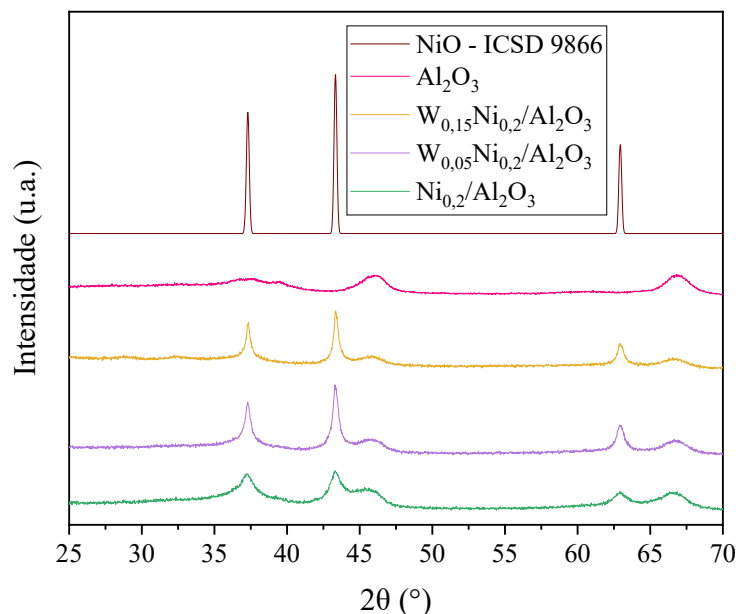


Fonte: Autor, 2022.

Através dos difratogramas mostrados na Figura 9, é possível constatar que a principal fase formada foi a de NiAl_2O_4 pouco cristalina. O óxido misto obtido possui baixa cristalinidade, devido ao alargamento dos picos do difratograma. Este alargamento também pode ser por conta da presença de uma fase minoritária de NiO em meio a de NiAl_2O_4 . Os resultados obtidos são similares aos constatados por ARIAS *et al.* (2020). A maior presença da fase de NiAl_2O_4 pode ser devido à alta quantidade de alumínio presente na estrutura do precursor, levando à formação do óxido com maior interação entre os dois metais, ao invés do NiO . Não foi detectada nenhuma alteração nos difratogramas devido a presença de WO_3 .

Os difratogramas correspondentes as análises de DRX dos catalisadores obtidos por impregnação em Al_2O_3 estão ilustrados na Figura 10.

Figura 10 - Análise de DRX dos catalisadores obtidos por impregnação em Al_2O_3 .



Fonte: Autor, 2022.

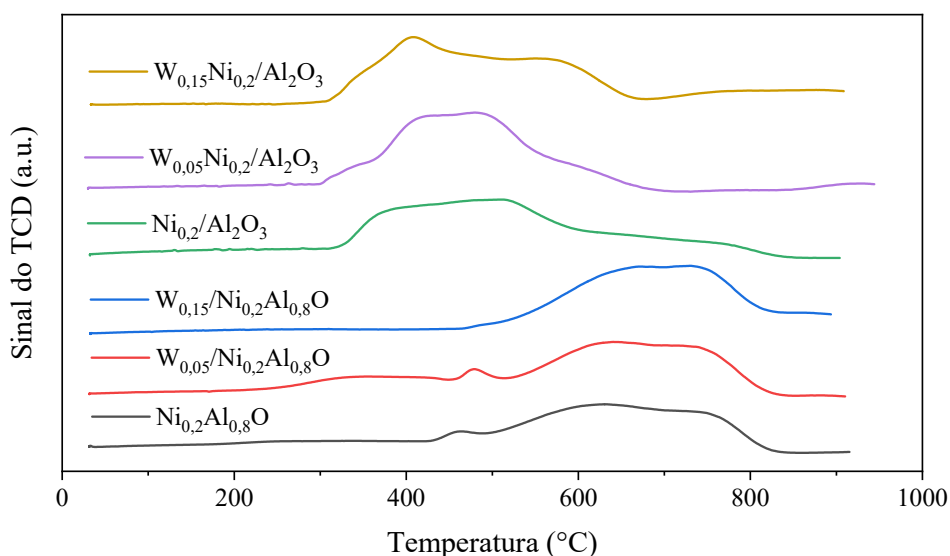
Através dos difratogramas ilustrados na Figura 10, observa-se que os catalisadores obtidos por impregnação em Al_2O_3 apresentam os picos similares ao difratograma obtido experimentalmente da Al_2O_3 utilizada como suporte, e do padrão de NiO, obtido através da base de dados ICSD (NiO - ICSD 9866). Pode-se constatar então que o NiO foi a principal fase de níquel formada através da impregnação de Ni sobre o suporte de alumina. Os catalisadores com W impregnado apresentaram cristalinidade um pouco maior, embora não apresentem picos diferentes devido a presença de W em forma de óxido.

4.3.3 Redução à Temperatura Programada

A Figura 11 a seguir mostra os resultados das análises de H_2 -TPR para todos os óxidos mistos obtidos.

É possível perceber claramente a diferença entre os perfis de H_2 -TPR dos catalisadores suportados em Al_2O_3 e suportados em $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$. Os catalisadores suportados em alumina apresentaram perfis de redução à temperaturas mais baixas, em torno de 300 a 700°C. Isto se deve ao fato de que nesse óxido misto não há interações fortes entre o níquel e o alumínio, pois a principal fase de níquel presente é o óxido de níquel como observado por difração de raios-X.

Figura 11 - Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores e óxidos misto.



Fonte: Autor, 2022.

O óxido misto e os catalisadores de W suportado no OM, por sua vez, apresentam perfis de redução a temperaturas mais elevadas, em torno de 430 a 850°C. Isto se deve ao fato de que nesse óxido misto há interações fortes entre o níquel e o alumínio, pois a principal fase de níquel presente é o NiAl_2O_4 (ARIAS, *et al.* 2018). Desta forma, é necessário um maior aquecimento para que haja a redução do níquel presente no catalisador. Os dados de consumo de H_2 estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Consumo de hidrogênio através de redução à temperatura programada do óxido misto e dos catalisadores de metal suportado.

Amostra	Consumo experimental de H_2 (mmol.g^{-1})	Consumo teórico de H_2 (mmol.g^{-1})	Grau de redução (%)
$\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$	3,57	3,59	99,40
$\text{W}_{0,05}/\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$	4,23	4,33	97,78
$\text{W}_{0,15}/\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$	3,08	5,57	55,31
$\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,15	3,59	115,66
$\text{W}_{0,05}\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,02	4,33	92,89
$\text{W}_{0,15}\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,86	5,57	87,33

Fonte: Autor, 2022.

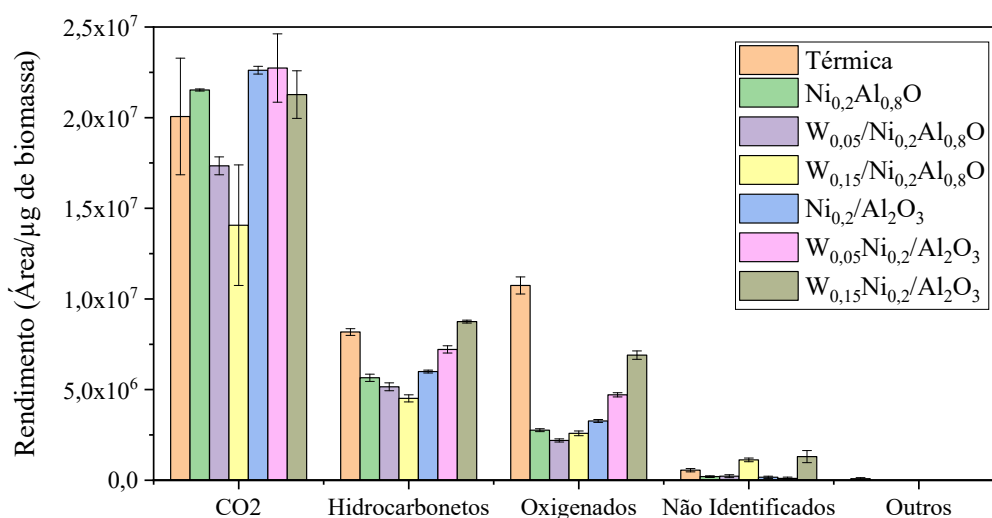
Como pode ser observado através da Tabela 6, o consumo de H_2 na análise aumentou de acordo com o aumento do teor de metais impregnados, mais especificamente de W, o que é

esperado devido a maior presença de óxidos a serem reduzidos, conforme corroborado por ARIAS, *et al.* (2018). Observa-se que a análise referente ao catalisador $\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou resultados de consumo de H_2 maiores que o esperado teoricamente, que pode ter ocorrido devido a algum vazamento no equipamento durante a análise. Isso também explica a divergência quanto ao resultado do consumo para o $\text{W}_{0,05}\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que deu menor que o $\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$, embora possua WO_3 a ser reduzido.

4.4 TESTES DE PIROLÍSE

Os compostos identificados em cada pirólise, atendendo aos critérios de seleção, bem como as áreas dos picos nos cromatogramas de íons totais, estão descritos nos Apêndices A, B e C. Os cromatogramas das pirólises rápidas térmicas e catalíticas estão ilustrados Apêndices D, E e F. O principal produto detectado foi o CO_2 , o que é esperado devido à alta temperatura dos testes de pirólise e ao processo catalítico de desoxigenação (WEI *et al.* 2021) (WANG e SARKAR, 2018) (JOARDDER; ISLAM; BEG, 2011). Na sequência, foram detectados majoritariamente hidrocarbonetos, tanto saturados quanto insaturados e aromáticos, seguidos por compostos oxigenados e picos não identificados. Por conta disso, os produtos foram divididos nas categorias de CO_2 , Hidrocarbonetos, Oxigenados, Não Identificados e Outros. A Figura 12 mostra as áreas totais de cada grupo de compostos em cada análise nos cromatogramas.

Figura 12 - Grupos de compostos obtidos em cada análise de pirólise da fibra de coco a 650°C .

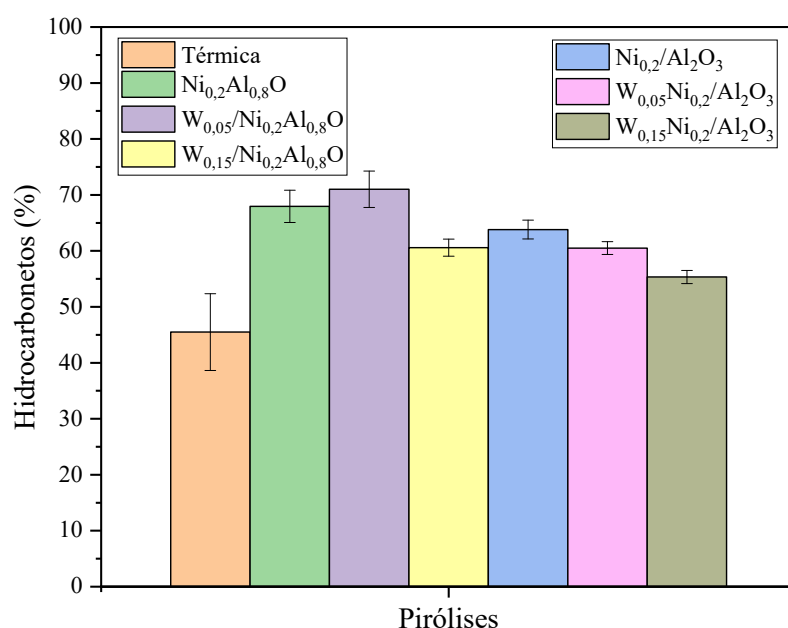


Fonte: Autor, 2022.

Através da Figura 12 é possível observar a influência dos catalisadores no processo de pirólise rápida da fibra de coco. A principal constatação é que a utilização de catalisadores reduziu significativamente o rendimento de compostos oxigenados, principalmente o OM e os catalisadores obtidos por impregnação no OM. Por outro lado, a quebra das ligações C-O dos compostos oxigenados, aliadas as quebras das ligações C-C levaram a uma alta produção de CO_2 , o que já é esperado devido à alta temperatura das pirólises. O baixo teor de nitrogênio e enxofre na biomassa se mostra evidente nas pirólises, com baixa produção de compostos nitrogenados e sulfurados, que estão incluídos na categoria “Outros”. Foi observado um maior rendimento de hidrocarbonetos na pirólise térmica, quando comparado aos rendimentos nas pirólises catalíticas, com exceção do $\text{W}_{0,15}\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Porém, a utilização de catalisadores se justifica pelos menores rendimentos de compostos oxigenados, melhorando a qualidade inicial dos produtos para futuros processos de desoxigenação (ZHANG *et al.* 2018).

Comparando as duas linhas de catalisadores, é possível observar que as pirólises utilizando os catalisadores convencionais de metais suportados em Al_2O_3 apresentaram maior produção de dióxido de carbono, hidrocarbonetos e compostos oxigenados, o que indica uma maior conversão da biomassa durante pirólise. Para melhor analisar os componentes de interesse nos testes de pirólise, foi realizada uma análise livre de CO_2 . A Figura 13 ilustra comparativamente os teores de hidrocarbonetos em percentagem, realizando análise livre de CO_2 , em cada duplicata de pirólise.

Figura 13 - Teor de hidrocarbonetos em cada análise de pirólise da fibra de coco a 650°C .



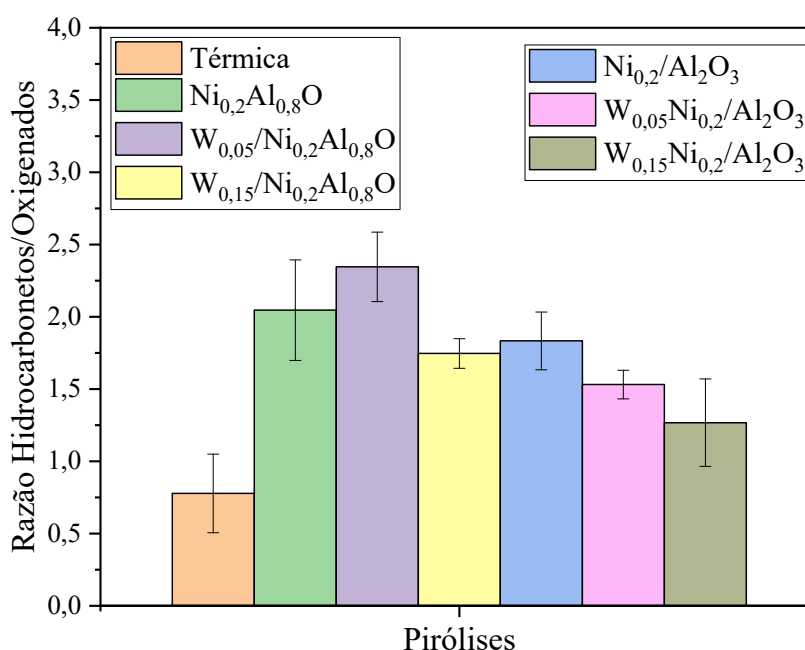
Fonte: Autor, 2022.

Através da análise do teor de hidrocarbonetos nos testes de pirólise, livre de CO_2 , é possível observar primeiramente que todos os testes catalíticos obtiveram maior produção de hidrocarbonetos, com relação a outros compostos. Os testes de pirólise contendo $\text{W}_{0,05}/\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$ apresentaram maior teor de hidrocarbonetos com relação a outros tipos de compostos, seguidos pelos testes utilizando $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$. Dentre os catalisadores obtidos por impregnação no OM, a adição de 5% de W em massa levou a um aumento do rendimento de hidrocarbonetos, o que é previsto devido a adição de um metal oxofílico (HSU; JIANG; LIN, 2018) (XU *et al.* 2010) (ROBINSON; HENSLEY; MEDLIN, 2016). Por outro lado, o aumento do teor de W para 15% levou a uma diminuição do rendimento de hidrocarbonetos. A presença de W nos catalisadores obtidos por impregnação em alumina contribuiu negativamente para a formação de hidrocarbonetos, livre de CO_2 .

Essa diferença entre os resultados pode ser justificada devido as diferentes fases de óxidos presentes nos materiais. No caso do OM e dos catalisadores suportados no OM, há a presença da fase espinélio NiAl_2O_4 , cuja interação mais forte entre os metais pode ter influenciado positivamente a formação de hidrocarbonetos. Fica evidente, porém, que tanto nos catalisadores suportados no OM quanto nos suportados em Al_2O_3 , a presença demasiada de W não contribuiu positivamente para a formação de hidrocarbonetos nos testes de pirólise.

Para analisar a influência dos catalisadores na desoxigenação dos produtos da pirólise, foi calculada a razão H / O, ilustrados graficamente através da Figura 14.

Figura 14 - Razão hidrocarbonetos/oxigenados obtida em cada análise de pirólise da fibra de coco a 650°C .



Fonte: Autor, 2022.

Através da Figura 14, é possível observar que as pirólises catalíticas apresentaram produtos com razões H / O maiores que 1, superiores às térmicas, que, devido ao maior percentual de produtos oxigenados, apresentaram razão H / O menor que 1. O catalisador $W_{0,05}/Ni_{0,2}Al_{0,8}O$ foi o que apresentou maior razão H / O (2,35), seguido pelo óxido misto $Ni_{0,2}Al_{0,8}O$ (2,05). É possível constatar que dentre os catalisadores obtidos por impregnação no OM, a adição de 5% de W em massa levou a um aumento da razão de hidrocarbonetos, porém o aumento do teor de W para 15% levou a uma diminuição da qualidade dos produtos.

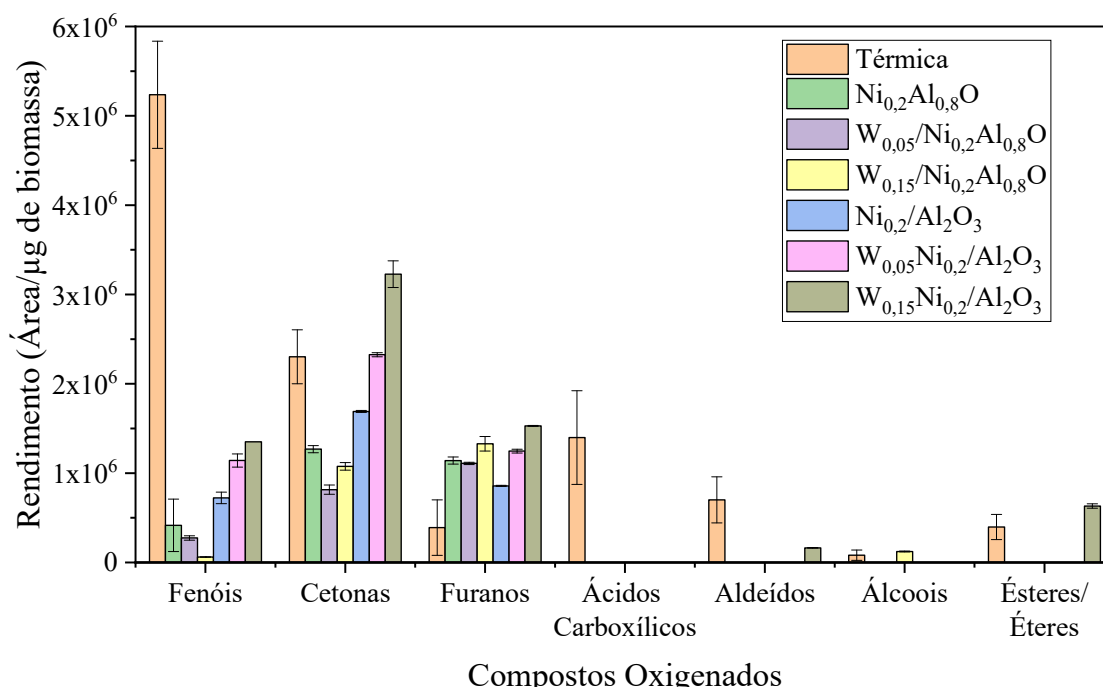
A utilização de W impregnado em suporte de alumina levou a uma diminuição da qualidade do bio-óleo, não contribuindo assim para aumentar o a razão H / O. De modo geral, também se constata que o óxido misto obtido através do precursor HDL já se mostra mais eficiente na remoção de compostos oxigenados do bio-óleo do que o catalisador $Ni_{0,2}/Al_2O_3$, e obtém ainda mais eficiência quando há a impregnação de 5% de W. Porém, tanto nos catalisadores suportados no OM quanto nos suportados em Al_2O_3 , a presença demasiada de W não contribuiu positivamente para a desoxigenação dos produtos da pirólise.

Como já discutido, a diferença entre os resultados pode ser justificada devido as diferentes fases de óxidos presentes nos materiais. O óxido misto e dos catalisadores suportados no OM contêm a fase $NiAl_2O_4$, cuja interação entre os metais é mais forte, o que pode ter influenciado positivamente as etapas de desoxigenação.

Para estender a análise dos compostos obtidos na pirólise, eles foram separados em subgrupos. Os compostos oxigenados foram subdivididos em fenóis, cetonas, furanos, ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois e ésteres/éteres. A Figura 15 ilustra comparativamente as áreas de cada subdivisão de compostos oxigenados nos cromatogramas dos testes de pirólise.

Os altos teores de fenóis, cetonas e furanos, observados através da Figura 15, são esperados na pirólise da fibra de coco, devido à composição bioquímica da biomassa, que contém teores significativos de lignina, hemicelulose e celulose, conforme observado anteriormente por Dickerson e Soria, (2013). Também se observa que, de modo geral, a utilização de catalisadores levou a uma redução do teor de compostos oxigenados na pirólise. A pirólise térmica apresentou muitos compostos oxigenados, especialmente fenóis, que são muito presentes devido ao alto teor de lignina. As pirólises catalíticas, por sua vez, apresentaram alto nível de desoxigenação dos compostos fenólicos, ácidos carboxílicos e aldeídos. A conversão dos ácidos carboxílicos e aldeídos é esperada, devido ao poder hidrogenante do Ni, que é amplificada na presença de um promotor oxofílico, como o W, de acordo com o descrito por resultados anteriores da literatura (HSU; JIANG; LIN, 2018) (XU *et al.* 2010) (ROBINSON; HENSLEY; MEDLIN, 2016).

Figura 15 - Famílias de compostos oxigenados produzidos em cada análise de pirólise da fibra de coco a 650°C.

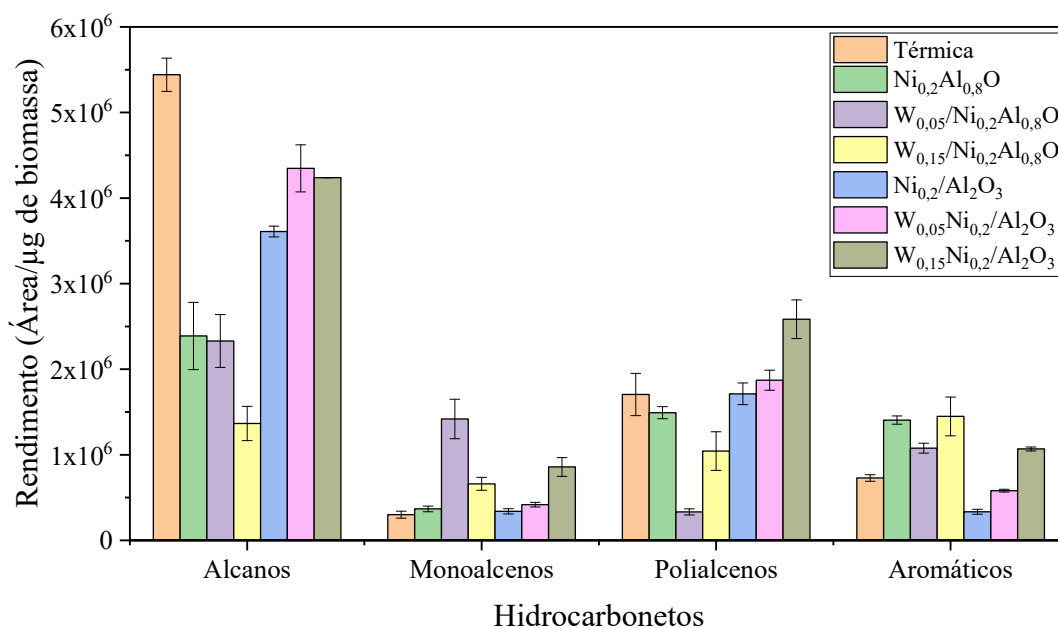


Fonte: Autor, 2022.

As pirólises realizadas com o OM e com os catalisadores obtidos através de impregnação no OM apresentaram os menores níveis de compostos do tipo fenol e cetona, quando comparados com os catalisadores obtidos por impregnação em alumina. O aumento do teor de W nos catalisadores obtidos por impregnação no óxido misto contribuiu positivamente para a desoxigenação dos compostos do tipo fenol. Por outro lado, para desoxigenação dos compostos do tipo cetona e furano, 5% se mostrou o teor ótimo de W nesses catalisadores, dentre os estudados. O aumento do teor de W nos catalisadores obtidos através de impregnação em alumina, por sua vez, contribuiu negativamente para a desoxigenação dos compostos do tipo fenol, cetona e furano. A principal diferença entre as linhas de catalisadores é a presença da fase de NiAl_2O_4 no OM e, por consequência, nos catalisadores obtidos por impregnação no OM, o que pode ter levado maior eficiência nas etapas de desoxigenação destes compostos.

Para analisar as possíveis rotas de desoxigenação, é necessário realizar a mesma análise com os hidrocarbonetos obtidos nas pirólises. Desta forma, os hidrocarbonetos foram subdivididos em alcanos, monoalcenos, polialcenos e aromáticos. A Figura 16 ilustra comparativamente as áreas de cada subdivisão de hidrocarbonetos nos cromatogramas dos testes de pirólise.

Figura 16 - Famílias de hidrocarbonetos produzidos em cada análise de pirólise da fibra de coco a 650°C.



Fonte: Autor, 2022.

Através da Figura 16, constata-se que a pirólise térmica apresentou maiores níveis de alcanos do que as pirólises catalíticas. Isto pode ter sido causado por conta da alta taxa de quebra das ligações C-C e C-O nos oxigenados, levando a uma alta formação de CO₂.

O OM e os catalisadores obtidos por impregnação no OM apresentaram os maiores níveis de monoalcenos e aromáticos, e os menores níveis de alcanos e polialcenos. Dentre os catalisadores obtidos por impregnação no OM, a pirólise com o W_{0,05}/Ni_{0,2}Al_{0,8}O apresentou os menores níveis de polialcenos e aromáticos, o maior nível de monoalcenos e o segundo maior nos teores de alcanos. Isso indica o favorecimento da quebra de compostos oxigenados maiores em monoalcenos. Dentre os compostos aromáticos, estão incluídos especialmente o benzeno e tolueno, provavelmente devido a desoxigenação de compostos fenólicos (CHEN *et al.* 2019).

5 CONCLUSÕES

As sínteses, tanto do precursor quanto dos óxidos mistos, foram realizadas com sucesso, sem problemas para aplicar as metodologias descritas na literatura, com a incorporação dos metais desejados evidenciada qualitativamente pelas análises de EDX. A presença das hidroxilas e do ânion de compensação tereftalato foram evidenciadas no precursor através das análises de FTIR, e DRX e ATG. Os difratogramas das análises de DRX do precursor apresentou reflexões típicas de HDL's, apesar do alto teor de Al utilizado para suas sínteses.

O difratograma das análises de DRX do OM e dos catalisadores obtidos por impregnação no OM revelaram a presença de fases de NiAl_2O_4 e NiO , enquanto que os óxidos mistos obtidos por impregnação em Al_2O_3 apresentaram fases de NiO e Al_2O_3 . As análises de H_2 -TPR reforçaram a diferenças das fases entre os óxidos mistos obtidos a partir do precursor HDL e dos obtidos por impregnação em alumina.

Os resultados obtidos na caracterização da biomassa estão em concordância com o previsto na literatura para biomassas lignocelulósicas utilizadas em pirólise rápida para obtenção de hidrocarbonetos. Seus baixos teores de umidade e cinzas fazem da fibra de coco uma biomassa interessante para utilização em processos de pirólise.

A diferença de fases de óxidos presentes nos materiais influencia diretamente no desempenho da pirólise, bem como na desoxigenação dos produtos. A utilização de catalisadores nas pirólises reduz significativamente o rendimento de compostos oxigenados, principalmente OM e dos catalisadores obtidos por impregnação no OM. As pirólises utilizando os catalisadores convencionais de metais suportados em Al_2O_3 apresentaram maior produção de dióxido de carbono, hidrocarbonetos e compostos oxigenados, o que indica um maior rendimento da pirólise.

Os testes com $\text{W}_{0,05}/\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$ foram os que forneceram a melhor qualidade de bio-óleo, devido à maior razão H/O e maior teor de hidrocarbonetos nos produtos da pirólise, constatando que a adição não demasiada de W no OM, dentre as estudadas, é benéfica para a pirólise da fibra de coco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARDIYANTI, A. R.; KHROMOVA, S. A.; VENDERBOSCH, R. H.; YAKOVLEV, V. A.; & HEERES, H. J. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117, p. 105-117, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Atlas de Energia Elétrica do Brasil, 3. ed. Brasília, p. 236, ISBN: 978-85-87491-10-7, 2008.

ARIAS, S.; EON, J. G.; SAN GIL, R. A.; LICEA, Y. E.; PALACIO, L. A.; FARO, A. C. Synthesis and characterization of terephthalate-intercalated NiAl layered double hydroxides with high Al content. *Dalton transactions*, v. 42, n. 6, p. 2084-2093, 2013.

ARIAS, S.; LICEA, Y. E.; SOARES, D.; EON, J. G.; PALACIO, L. A.; FARO JR, A. C. Mixed NiMo, NiW and NiMoW sulfides obtained from layered double hydroxides as catalysts in simultaneous HDA and HDS reactions. **Catalysis Today**, v. 296, p. 187–196, 2017.

ARIAS, S.; GONZÁLEZ, J. F.; SOUSA, L. V.; BARBOSA, C. B. M.; 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**. 2020.

ARIAS, S.; SOUSA, L. V.; BARBOSA, C. B. M.; SILVA, A. O. S.; FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A. Preparation of NiAlZr-terephthalate LDHs with high Al and Zr content and their mixed oxides for cyclohexane dehydrogenation. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 137–145, 2018.

AVCI, A. K.; ÖNSAN, Z. I. **Comprehensive Energy Systems**, p. 475–523, 2018.

AZETA, O.; AYENI, A. O.; AGBOOLA, O.; ELEHINAFE, F. B. A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass. **Scientific African**, v. 13, p. e00909, 2021.

BALASUNDRAM, V.; ZAMAN, K. K.; IBRAHIM, N.; KASMANI, R. M.; ISHA, R.; HAMID, M. K. A.; HASBULLAH, H. Catalytic upgrading of pyrolysis vapours over metal modified HZSM-5 via in-situ pyrolysis of sugarcane bagasse: effect of nickel to cerium ratio on HZSM-5. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 134, p. 309-325, 2018.

BHOI, P. R.; OUEDRAOGO A.S.; SOLOIU, V.; QUIRINO, R. Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 121, 109676, 2020.

BISPO, M. D.; SCHNEIDER, J. K.; DA SILVA OLIVEIRA, D.; TOMASINI, D.; DA SILVA MACIEL, G. P.; SCHENA, T.; ONOREVOLI, B.; BJERK, T. R.; JACQUES, R. A.; KRAUSE, L. C.; CARAMÃO, E. B. Production of activated biochar from coconut fiber for the removal of organic compounds from phenolic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2743-2750, 2018.

BOREL, L. D. M. S.; LIRA, T. S.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. S. Thermochemical conversion of coconut waste - material characterization and identification of pyrolysis products.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 143, p. 637–646, 2020.

BRAINER, M. S. C. P.; XIMENES, L. F. Produção de coco: soerguimento das áreas tradicionais do Nordeste. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, ano 5, n. 127, 2020.

CAVANI, F.; TRIFFIRO, F.; VACCARI, F. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and Applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.

CHEN, H.; CHEN, X.; QIN, Y.; WEI, J.; LIU, H. Effect of torrefaction on the properties of rice straw high temperature pyrolysis char: Pore structure, aromaticity and gasification activity. **Bioresource technology**, v. 228, p. 241-249, 2017.

CHEN, S.; XU, Z. P.; ZHANG, Q.; LU, G. M.; HAO, Z. P.; LIU, S. Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide. **Separation and purification technology**, v. 67, n. 2, p. 194-200, 2009.

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

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 64-70, 2000.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21 (3), p. 300-311, 1998.

DE JONG, K. P. (Ed.). **Synthesis of solid catalysts**. John Wiley & Sons, 2009.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable energy**, v. 129, p. 695-716, 2018.

DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. **Energies**, v. 6, p. 514-538, 2013.

DO NASCIMENTO, L. A.; PEÇANHA, S. R. S.; ARIAS, S.; SANTOS, B. S.; PACHECO, J. G. A.; INFANTES-MOLINA, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; BARROS, I. D. C. L. NiAlCe mixed oxides obtained from layered double hydroxides applied to anisole hydrodeoxygenation. **Catalysis Today**, 2021.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Procedimentos para análise lignocelulósica. Documentos 236, ISSN 0103 – 0205, 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2012.

FENG, X.; ZHANG, H.; YU, P. X-ray fluorescence application in food, feed, and agricultural science: a critical review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 61, n. 14, p. 2340-2350, 2021.

GOMES, M. A.; ROCHA, M. S. R. S.; BARBOSA, K. L.; ABREU, I. B. S.; PIMENTEL, W.

R. O.; SILVA, C. E. F.; ALMEIDA, R. M. R. G.; ALBUQUERQUE, E. C. M. C.; VIEIRA, R. C. Agricultural Coconut Cultivation Wastes as Feedstock for Lignocellulosic Ethanol Production by *Kluyveromyces marxianus*. **Waste and Biomass Valorization**. 2021.

HOANG, A. T.; ONG, H. C.; FATTAH, I. R.; CHONG, C. T.; CHENG, C. K.; SAKTHIVEL, R.; OK, Y. S. Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. **Fuel Processing Technology**, v. 223, p. 106997, 2021.

HSU, P. J.; JIANG, J. W.; LIN, Y. C. Does a Strong Oxophilic Promoter Enhance Direct Deoxygenation? A Study of NiFe, NiMo, and NiW Catalysts in p-Cresol Conversion. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6 (1), p. 660-667, 2018.

JOARDDER, M.; ISLAM, M. R.; BEG, M. R. A. Pyrolysis of coconut shell for bio-oil. **Proceedings of the 9th international conference on mechanical engineering**. 2011.

JOHARI, K.; SAMAN, N.; SONG, S. T.; CHEU, S. C.; KONG, H.; MAT, H. Development of coconut pith chars towards high elemental mercury adsorption performance – Effect of pyrolysis temperatures. **Chemosphere**, v. 156, p. 56–68, 2016.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016.

KUSWORO, T. D.; WIDAYAT, W.; MAHADITA, A. F.; FIRIZQINA, D.; UTOMO, D. P. Bio-oil and Fuel Gas Production from Agricultural Waste via Pyrolysis: A Comparative Study of Oil Palm Empty Fruit Bunches (OPEFB) and Rice Husk. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 64, n. 2, p. 179-191, 2020.

LECKEL, D. Hydrodeoxygenation of Heavy Oils Derived from Low-Temperature Coal Gasification over NiW Catalysts: Effect of Pore Structure. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 231–236, 2008.

LISA, K., FRENCH, R. J., ORTON, K. A., YUNG, M. M., JOHNSON, D. K., DAM, J. T., WATSON, M. J., NIMLOS, M. R. In Situ and ex Situ Catalytic Pyrolysis of Pine in a Bench-Scale Fluidized Bed Reactor System. **Energy Fuels**, v. 30, n. 3, p. 2144–2157, 2016.

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

MAO, J. D.; JOHNSON, R.; LEHMANN, J.; OLK, D.; NEVES, E.G.; THOMPSON, M.; SCHMIDT-ROHR, K. Abundant and stable char residues in soils: Implications for soil fertility and carbon sequestration. **Environmental Science Technology** v. 46, p. 9571–9576, 2012.

MEHRABADI, B. A. T.; ESKANDARI, S.; KHAN, U.; WHITE, R. D.; REGALBUTO, J. R. A. Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. **Advances in Catalysis**, v. 61, p. 1–35, 2017.

NAVARRO, R. M.; GUIL-LOPEZ, R.; FIERRO, J.L.G.; MOTA, N.; JIMÉNEZ, S.; PIZARRO, P.; CORONADO, J.M.; SERRANO, D.P. Catalytic fast pyrolysis of biomass over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors: Influence of Mg/Al ratio. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 134, p. 362-370, 2018.

QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 87–92, 2007.

RAHARDJO, A. H.; AZMI, R. M.; MUHARJA, M.; APARAMARTA, H. W.; WIDJAJA, A. Pretreatment of Tropical Lignocellulosic Biomass for Industrial Biofuel Production: A Review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012097, 2021.

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, v. 144, p. 696-703, 2015.

ROBINSON, A. M.; HENSLEY, J. E.; MEDLIN, J. W. Bifunctional Catalysts for Upgrading of Biomass-Derived Oxygenates: A Review. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 5026–5043, 2016.

RUDDY, D. A.; SCHAIDLE, J. A.; FERRELL III, J. R.; WANG, J.; MOENS, L.; HENSLEY, J. E. Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “ex situ catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 454-490, 2014.

SARKAR, J. K.; WANG, Q. Different pyrolysis process conditions of south Asian waste coconut Shell and characterization of gas, bio-char, and bio-oil. **Energies**, v. 13, n. 8, p. 1970, 2020.

TAPPI. T 203 cm-99. **Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp**. p. 7, 2009.

TAPPI. T 204 cm-97. **Solvent extractives of wood and pulp**. p. 4, 1997.

TAPPI. T 222 om-02. **Acid-insoluble lignin in wood and pulp**. p. 5, 2002.

VIDAL, N. H.; BAUTISTA, V. L.; MORALES, V. M.; ORDÓÑEZ, W. M.; OSORIO, E. C. Chemical characterization of Coco Fiber (*Cocus nucifera* L.) from Mexico using Infrared Spectroscopy (FTIR). **Ingenieria y Región**, n. 20, p. 67-71, 2018.

WANG, Q.; SARKAR, J. Pyrolysis behaviors of waste coconut shell and husk biomasses. **Towards Energy Sustainability**, v. 111, 2018.

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

WEI, X.; CAO, Y.; TANG, H.; WANG, S.; LIN, J.; WANG, X.; LI, Y.; CAO, X.; LI, J. Catalytic pyrolysis of coconut shell: a study on product distributions, optimized response surface methodology, and catalytic mechanism of bio-oil production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-16, 2021.

WEI, X.; XUE, X.; WU, L.; YU, H.; LIANG, J.; SUN, Y. High-grade bio-oil produced from coconut shell: A comparative study of microwave reactor and core-shell catalyst. **Energy** v. 212, p. 118692, 2020.

XIANG, J.; WEN, X.; ZHANG, F. Supported nickel–cobalt bimetallic catalysts derived from layered double hydroxide precursors for selective hydrogenation of pyrolysis gasoline.

Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 53, n. 40, p. 15600-15610, 2014.

XING, S.; LIU, Y.; LIU, X.; LI, M.; FU, J.; LIU, P.; LV, P.; WANG, Z. Solvent-free hydrodeoxygenation of bio-lipids into renewable alkanes over NiW bimetallic catalyst under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 269, p. 1-11, 118718, 2020.

XU, Y.; WANG, T.; MA, L.; ZHANG, Q.; LIANG, W. Upgrading of the liquid fuel from fast pyrolysis of biomass over MoNi/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Applied Energy**, v. 87, n. 9, p. 2886-2891, 2010.

YAN, J.; WANG, W.; MIAO, L.; WU, K.; CHEN, G.; HUANG, Y.; YANG, Y. Dehydrogenation of methylcyclohexane over PtSn supported on MgAl mixed metal oxides derived from layered double hydroxides. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 19, p. 9343-9352, 2018.

YILDIZ, G.; RONSSE, F.; VERCRUYSSSE, J.; DAELS, J.; TORAMAN, H. E.; VAN GEEM, K. M.; MARIN, G. B.; VAN DUREN, R.; PRINS, W. In situ performance of various metal doped catalysts in micro-pyrolysis and continuous fast pyrolysis. **Fuel processing technology**, v. 144, p. 312-322, 2016.

YOGALAKSHMI, K. N.; SIVASHANMUGAM, P.; KAVITHA, S.; KANNAH, Y.; VARJANI, S.; ADISHKUMAR, S.; KUMAR, G. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 286, p. 131824, 2022.

ZHANG, H.; CHEN, C.; GRAY, E. M.; BOYD, S. E. Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 136-146, 2017.

ZHANG, L.; BAO, Z.; XIA, S.; LU, Q.; WALTERS, K. B. Review: Catalytic Pyrolysis of Biomass and Polymer Wastes. **Catalysts**, v. 8, p. 1-45, 659, 2018.

ZHENG, M.; WANG, Z.; LI, X.; QIAO, X.; SONG, W.; GUO, L. Initial reaction mechanisms of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics. **Fuel**, v. 177, p. 130-141, 2016.

ZHOU, N.; ZHOU, J. DAI, L.; GUO, F.; WANG, Y.; LI, H.; DENG, W.; LEI, H.; CHEN, P.; LIU, Y.; RUAN, R. Syngas production from biomass pyrolysis in a continuous microwave assisted pyrolysis system. **Bioresource Technology**, v. 314, p. 123756, 2020.

ZUO, D., LI, D., NIE, H., SHI, Y., LACROIX, M., VRINAT, M. Acid-base properties of NiW/Al₂O₃sulfided catalysts: relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 211 p. 179–189, 2004.

APÊNDICE A – PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA FIBRA DE COCO À 650°C

Item	Tempo de Retenção (min)	Compostos	Térmica	
			Área TIC	Similaridade (%)
1	4,274	Dióxido de carbono	20064911	97
2	4,442	1,3-Butadiino	1562748,5	86
3	4,504	Propano	2721521,5	92
4	4,59	Não identificado	0	0
5	4,77	Não identificado	0	0
6	4,654	2-Buteno, (E)-	0	0
7	4,782	Não identificado	0	0
8	4,882	2-Buteno, (Z)-	0	0
9	4,968	Butano	2719813,5	92
10	4,996	2-Pentanol	0	0
11	4,983	Acetona	0	0
12	5,029	Furano	0	0
13	5,1	1-Butino, 3-metil-	300079,5	81
14	5,185	Não identificado	0	0
15	5,2	2-Metil-1-buteno	0	0
16	5,235	2-Propanona, 1-hidroxi-	122080,5	80
17	5,261	Não identificado	0	0
18	5,267	Não identificado	0	0
19	5,385	1,3-Ciclopentadieno	141800,5	94
20	5,396	1,4-Pentadieno	0	0
21	5,485	1-Pentino, 4-metil-	0	0
22	5,725	Metacroleína	0	0
23	5,84	Não identificado	0	0
24	5,885	2-Pentanol, acetato	0	0
25	5,932	Não identificado	0	0
26	5,909	2,3-Butanodiona	1085512,5	90
27	5,951	Não identificado	0	0
28	5,96	1-Pentino, 4-metil-	0	0
29	6,055	3-Pentanona	982179	94
30	5,996	2-Propanona, 1-metoxi-	0	0
31	6,051	2-Butanona	0	0
32	6,144	Furano, 3-metil-	0	0
33	6,148	Ácido Acético	1398684	96
34	6,157	Metil vinil cetona	0	0

35	6,318	Furano, 2-metil-	0	0
36	6,827	1,3-Ciclopentadieno, 5-metil-	0	0
37	6,861	1,3,5-Hexatrieno	0	0
38	7,316	Benzeno	184340,5	95
39	7,865	1-Hexeno, 3-metil-	0	0
40	8,603	2,3-Dimetilfurano	83774,5	95
41	10,12	Acetato de metila	210790	94
42	10,179	Tolueno	438294	92
43	10,21	Não identificado	0	0
44	10,34	Não identificado	0	0
45	10,573	Succinaldeído	121847	91
46	10,77	Propanoato de metila, 2-oxo-	186330	92
47	10,834	1-Pentanol, 2-metil-	81680	86
48	12,425	3-Furaldeído	101410	93
49	12,428	3-Ciclopenteno-1-acetaldeído, 2-oxo-	477370	84
50	12,452	Não identificado	143457	0
51	12,442	Não identificado	0	0
52	12,462	Metil 2-hexinoato	0	0
53	12,495	3(2H)-Piridazinona	85360	85
54	12,502	Não identificado	0	0
55	13,575	2-Propanona, 1-(acetiloxi)-	112734	91
56	13,747	p-Xileno	106614	87
57	13,78	Etilbenzeno	0	0
58	13,798	m-Xileno	0	0
59	13,804	Benzeno, 1,3-dimetil-	0	0
60	13,845	Não identificado	0	0
61	14,663	1,3,5-Cicloheptatrieno, 7-etil-	0	0
62	14,681	o-Xileno	0	0
63	14,684	Ciclopenteno, 1-etnil-3-metileno-	0	0
64	17,7	Fenol	3888666,5	94
65	17,81	Não identificado	0	0
66	17,912	Não identificado	0	0
67	17,965	Não identificado	0	0
68	18,03	Não identificado	0	0
69	18,405	Benzeno, 1,3,5-trimetil	0	0
70	18,588	Benzofurano	0	0
71	20,443	Fenol, 2-metil-	180236,5	94
72	21,117	p-Cresol	225135	92
73	21,145	Não identificado	262031,5	0
74	21,237	Não identificado	82582	0

75	21,81	Fenol, 2-metoxi-	383488	95
76	22,61	Não identificado	0	0
77	22,628	Benzofurano, 2-metil-	0	0
78	25,326	Naftaleno	0	0
79	26,07	Benzofurano, 2,3-dihidro-	306428	87
80	29,086	2-Metoxi-4-vinilfenol	428984	90
81	33,023	3-Alil-6-metoxifenol	129399	80
82	40,101	Não identificado	0	0
83	41,829	Não identificado	0	0

APÊNDICE B - PRODUTOS DAS PIRÓLISES RÁPIDAS CATALÍTICAS DA FIBRA DE COCO À 650°C COM OS COM O ÓXIDO MISTO E COM OS CATALISADORES OBTIDOS POR IMPREGNAÇÃO NO ÓXIDO MISTO

Item	$\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$		$\text{W}_{0,05}/\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$		$\text{W}_{0,15}/\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}$	
	Área TIC	Similaridade (%)	Área TIC	Similaridade (%)	Área TIC	Similaridade (%)
1	21527018	97	17341877	98	14067733	98
2	1187808,5	85	1161829,5	86	852604,5	86
3	2388639	92	2329866,5	92	1366605,5	91
4	0	0	0	0	268189	0
5	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	243082	86
7	0	0	0	0	134538	0
8	0	0	0	0	180853	90
9	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	122792	83
11	981099,5	96	681559	97	784114,5	97
12	663636	95	656226,5	96	588723,5	96
13	135339	86	148971	89	142594	88
14	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	56505	94
16	81605	80	0	0	72873	80
17	0	0	111158	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0
19	164703,5	93	127081,5	93	110489	92
20	94787	82	0	0	80372	93
21	0	0	0	0	0	0
22	0	0	0	0	0	0
23	0	0	0	0	0	0
24	0	0	0	0	0	0
25	0	0	113682	0	0	0
26	0	0	0	0	0	0
27	0	0	0	0	175069	0
28	137812	88	62591	87	0	0
29	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0
31	205944	96	133131	97	113071	96
32	0	0	234119	95	348405	96
33	0	0	0	0	0	0
34	0	0	0	0	105911	85

35	267288,5	95	51728	89	132936,5	93
36	0	0	77192	93	0	0
37	82211	92	0	0	0	0
38	706196,5	98	535818	97	728273,5	97
39	0	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0	0
41	0	0	0	0	0	0
42	426590,5	98	369932	97	417149	98
43	0	0	0	0	0	0
44	0	0	0	0	47019	0
45	0	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0	0
48	0	0	0	0	0	0
49	0	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0	0
51	0	0	0	0	0	0
52	0	0	0	0	0	0
53	0	0	0	0	0	0
54	0	0	0	0	0	0
55	0	0	0	0	0	0
56	0	0	0	0	0	0
57	0	0	48790	85	0	0
58	66802	81	0	0	0	0
59	0	0	0	0	98613	90
60	0	0	0	0	43331	0
61	0	0	80662	83	0	0
62	0	0	52267	87	118928	80
63	0	0	0	0	0	0
64	415293	94	274455	94	60796,5	86
65	0	0	0	0	99225	0
66	0	0	0	0	119083	0
67	0	0	0	0	46722	0
68	0	0	0	0	74516	0
69	0	0	0	0	49773	82
70	97789,5	94	167573	91	173973,5	93
71	0	0	0	0	0	0
72	0	0	0	0	0	0
73	0	0	0	0	0	0
74	0	0	0	0	0	0
75	0	0	0	0	0	0

76	72427	0	0	0	0	0
77	0	0	0	0	84118	89
78	83894,5	91	70720	90	0	0
79	0	0	0	0	0	0
80	0	0	0	0	0	0
81	0	0	0	0	0	0
82	68467	0	0	0	0	0
83	61007	0	0	0	0	0

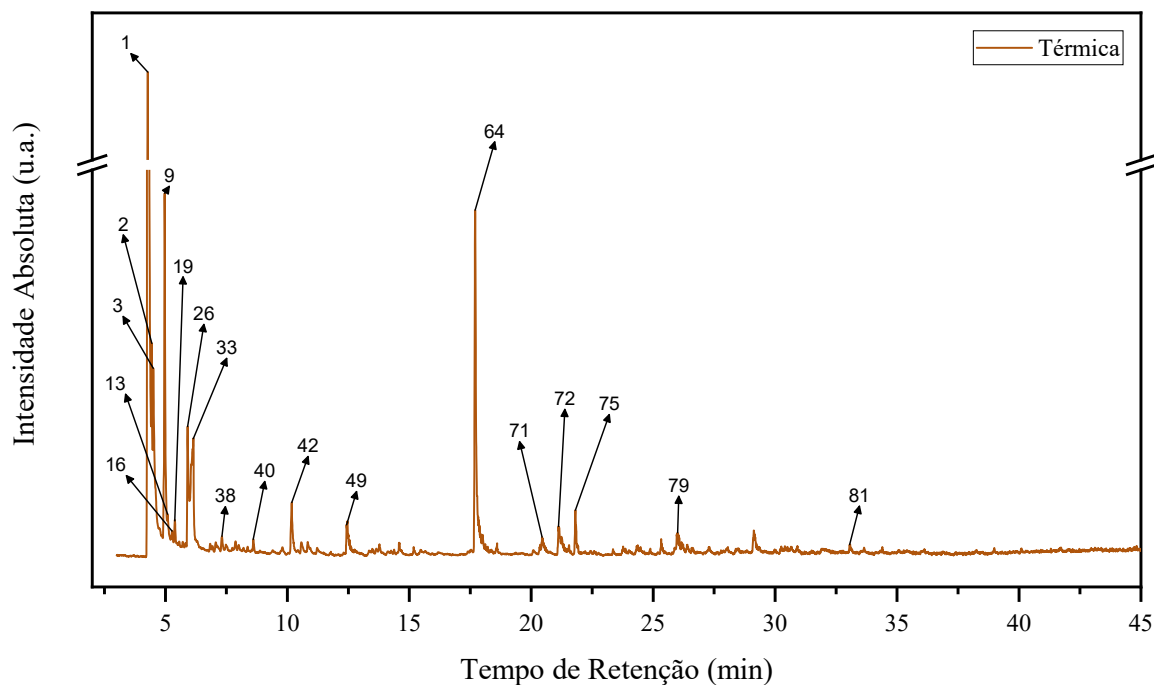
APÊNDICE C - PRODUTOS DAS PIRÓLISES RÁPIDAS CATALÍTICAS DA FIBRA DE COCO À 650°C COM OS CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DE IMPREGNAÇÃO EM Al_2O_3

Item	$\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{W}_{0,05}\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{W}_{0,15}\text{Ni}_{0,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	
	Área TIC	Similaridade (%)	Área TIC	Similaridade (%)	Área TIC	Similaridade (%)
1	22618038	97	22735464	97	21273074	97
2	1466458	86	1646281	86	1627488	86
3	3609529	91	4347509	92	4238089,5	92
4	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	517505	0
6	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
11	1088513	96	1261999	95	1617388	96
12	601764	95	753953,5	95	834135	96
13	237412,5	86	289624	89	372700	87
14	97663	0	0	0	0	0
15	101829	86	128103	90	170875,5	90
16	198832	92	307239	88	256738	87
17	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	494514	0
19	164137	94	225456	94	306731,5	94
20	0	0	0	0	0	0
21	0	0	0	0	237221	83
22	0	0	0	0	163674	90
23	0	0	0	0	105578	0
24	0	0	0	0	489951	88
25	0	0	0	0	0	0
26	211843	89	480885,5	88	650721	86
27	0	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	0	0
29	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	645096	82
31	191506	96	275892	96	707773	88
32	0	0	0	0	339207	96
33	0	0	0	0	0	0
34	0	0	0	0	0	0

35	175323,5	95	262220	97	73698	90
36	0	0	0	0	0	0
37	0	0	0	0	0	0
38	213865,5	96	268513	97	505044,5	98
39	0	0	0	0	77019,5	90
40	0	0	0	0	0	0
41	0	0	0	0	0	0
42	120336	93	247589	97	382594	96
43	65669	0	0	0	0	0
44	0	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0	0
48	0	0	0	0	0	0
49	0	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0	0
51	0	0	0	0	188589	0
52	0	0	0	0	142069	81
53	0	0	0	0	0	0
54	0	0	100696	0	0	0
55	0	0	0	0	0	0
56	0	0	0	0	0	0
57	0	0	64816	86	91814	94
58	0	0	0	0	0	0
59	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0	0
61	0	0	0	0	0	0
62	0	0	0	0	0	0
63	82332	82	0	0	0	0
64	722654	94	1141466	93	1351465	92
65	0	0	0	0	0	0
66	0	0	0	0	0	0
67	0	0	0	0	0	0
68	0	0	0	0	0	0
69	0	0	0	0	0	0
70	80286,5	90	140710	93	198551	94
71	0	0	0	0	0	0
72	0	0	0	0	0	0
73	0	0	0	0	0	0
74	0	0	0	0	0	0
75	0	0	0	0	0	0

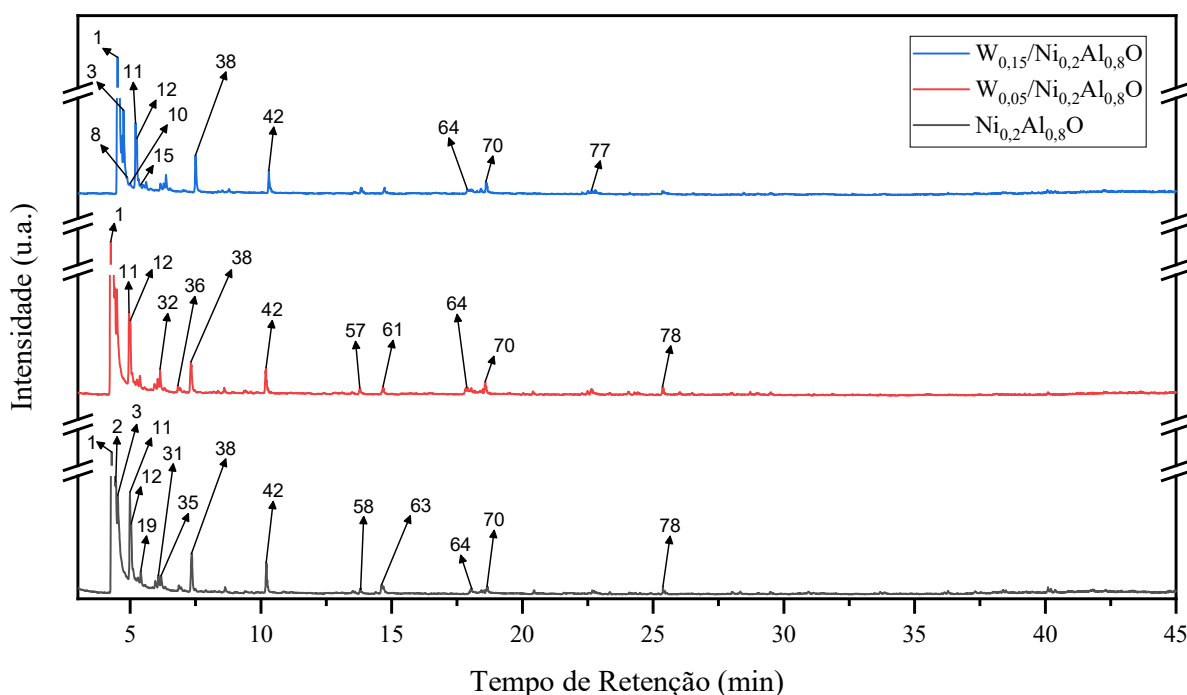
76	0	0	0	0	0	0
77	0	0	89505	88	83719,5	86
78	0	0	0	0	88705	92
79	0	0	0	0	0	0
80	0	0	0	0	0	0
81	0	0	0	0	0	0
82	0	0	0	0	0	0
83	0	0	0	0	0	0

APÊNDICE D – CROMATOGRAMA DA PIRÓLISE RÁPIDA TÉRMICA DA FIBRA DE COCO À 650°C



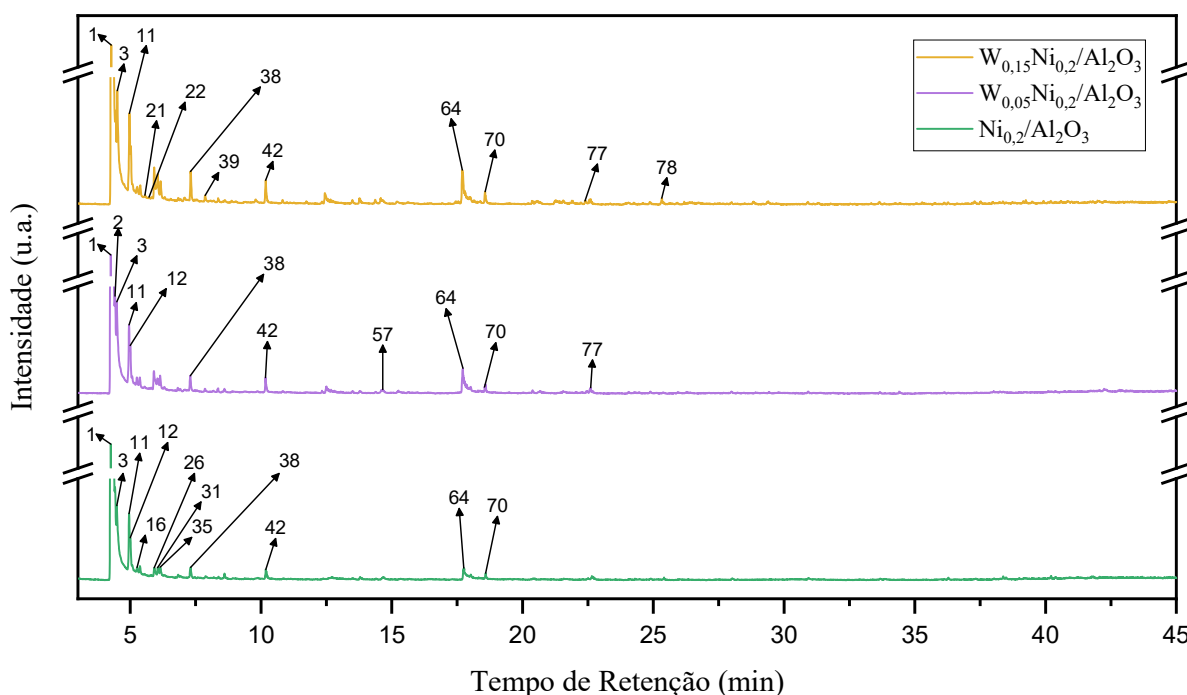
Sendo: (1) Dióxido de Carbono; (2) 1,3-Butadieno; (3) Propano; (9) Butano; (13) 1-Butino, 3-metil-; (16) 2-Propanona, 1-hidroxi-; (19) 1,3-Ciclopentadieno; (26) 2,3-Butanodiona; (33) Ácido Acético; (38) Benzeno; (40) 2,3-Dimetilfurano; (42) Tolueno; (49) 3-Ciclopenteno-1-acetaldeído, 2-oxo-; (64) Fenol; (71) Fenol, 2-metil-; (72) p-Cresol; (75) Fenol, 2-metoxi-; (79) Benzofurano, 2,3-dihidro-; (81) 3-Alil-6-metoxifenol.

APÊNDICE E - CROMATOGRAMAS DAS PIRÓLISES RÁPIDAS CATALÍTICAS DA FIBRA DE COCO À 650°C COM O ÓXIDO MISTO E COM OS CATALISADORES OBTIDOS POR IMPREGNAÇÃO NO ÓXIDO MISTO



Sendo: (1) Dióxido de Carbono; (2) 1,3-Butadiino; (3) Propano; (8) 2-Buteno, (Z)-; (11) Acetona; (12) Furano; (15) 2-Metil-1-buteno; (19) 1,3-Ciclopentadieno; (31) 2-Butanona; (32) Furano, 3-metil-; (35) Furano, 2-metil-; (36) 1,3-Ciclopentadieno, 5-metil-; (38) Benzeno; (42) Tolueno; (57) Etilbenzeno; (58) m-Xileno; (63) Benzeno, 1,3-dimetil-; (64) Fenol; (70) Benzofurano; (77) Benzofurano, 2-metil-; (78) Naftaleno.

APÊNDICE F - CROMATOGRAMAS DAS PIRÓLISES RÁPIDAS CATALÍTICAS DA FIBRA DE COCO À 650°C COM OS CATALISADORES OBTIDOS A PARTIR DE IMPREGNAÇÃO EM Al_2O_3



Sendo: (1) Dióxido de Carbono; (2) 1,3-Butadieno; (3) Propano; (11) Acetona; (12) Furano; (16) 2-Propanona, 1-hidroxi-; (22) 1-Penteno, 4-metil-; (22) Metacroleína; (26) 2,3-Butanodiona; (31) 2-Butanona; (35) Furano, 2-metil-; (38) Benzeno; (39) 1-Hexeno, 3-metil-; (42) Tolueno; (57) Etilbenzeno; (64) Fenol; (70) Benzofurano; (77) Benzofurano, 2-metil-; (78) Naftaleno.