



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

JOSÉ SABINO DA SILVA NETO

**CATALISADORES DE Ni, Cu E Mo APLICADOS NA DESOXIGENAÇÃO DE
COMPOSTO MODELO E RESÍDUO DE ÓLEO VEGETAL, VIA PIRÓLISE**

RECIFE
2024

JOSÉ SABINO DA SILVA NETO

**CATALISADORES DE Ni, Cu E Mo APLICADOS NA DESOXIGENAÇÃO DE
COMPOSTO MODELO E RESÍDUO DE ÓLEO VEGETAL, VIA PIRÓLISE**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

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

Prof^a. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

Coorientadora: Prof^a Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva Neto, José Sabino da.

Catalisadores de Ni, Cu e Mo aplicados na desoxigenação de composto modelo e resíduo de óleo vegetal, via pirólise / Jose Sabino da Silva Neto. - Recife, 2024.
138f.: il.

Inclui referências, apêndices e anexos.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2024.

Orientação: José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Coorientação: Ivoneide de Carvalho Lopes Barros.

Coorientação: Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.

1. Hidróxido duplo lamelar; 2. Resíduo oleoso; 3. Pirólise; 4. Biocombustível. I. Filho, José Geraldo de Andrade Pacheco. II. Barros, Ivoneide de Carvalho Lopes. III. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes. IV. Título.

UFPE-Biblioteca Central

JOSÉ SABINO DA SILVA NETO

**CATALISADORES DE Ni, Cu E Mo APLICADOS NA DESOXIGENAÇÃO DE
COMPOSTO MODELO E RESÍDUO DE ÓLEO VEGETAL, VIA PIRÓLISE**

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

Aprovado em: 28 / 08 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Profa. Dr. Aruzza Mabel de Moraes Araújo (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. James Correia de Melo (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof. Dr. Luiz Stragevitch (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Nelio Teixeira Machado (Examinador Externo)
Universidade Federal do Pará

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pela oportunidade de ter vivenciado, e superado, todos os desafios vivenciados na pós-graduação.

À minha mãe, Mírian, que em todas as etapas de minha vida deu o apoio necessário para meu crescimento pessoal e profissional, não me faltando em nenhum momento, inclusive no doutorado. À minha esposa, Kézia, pelo seu companheirismo e por ter gerado nosso filho, Augusto, que hoje é a razão de cada decisão de nossas vidas.

Aos meus orientadores, prof. Dr. José Geraldo Pacheco e prof^a. Dr. Ivoneide Barros pelo constante suporte, bem como à prof^a. Dr. Celmy Barbosa, pelo seu importante papel como coorientadora.

À toda equipe do LabRefino/Lateclim-LITIPEG, que me deu suporte fundamental para o desenvolvimento dos estudos.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pela oportunidade de realização do Doutorado através do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio através do qual o presente estudo foi desenvolvido.

Catalisadores de Ni, Cu e Mo aplicados na desoxigenação de composto modelo e resíduo de óleo vegetal, via pirólise

RESUMO

A pirólise de resíduos de óleos vegetais é uma forma alternativa de converter biomassa em biocombustíveis de segunda geração de alta qualidade, com sustentabilidade social, econômica e ambiental. Este estudo teve como objetivo o desenvolvimento de novos catalisadores do tipo óxidos mistos contendo metais de transição (Ni, Cu e Mo) a partir de precursores do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL), para aplicação na pirólise do ácido oleico e de um resíduo industrial de óleos vegetais. As análises por DRX, EDXRF, TG, FTIR e porosidade demonstraram que foram obtidos precursores cristalinos de NiAl e CuNiAl, com estrutura do tipo HDL contendo tereftalato como ânion de compensação, bem como óxidos mistos mesoporosos com diferentes razões Cu/Ni (0–0,4) e alta fração de alumínio ($x = 0,55–0,59$). As reações dos óleos pré-adsorvidos sobre os catalisadores foram realizadas em um sistema de micropirólise a 550 °C e os produtos foram analisados por CG/MS. Os resultados mostram que a atividade de craqueamento do ácido oleico aumentou com a adição de cobre aos catalisadores óxidos mistos de NiAl. O aumento do teor de cobre também promoveu a diminuição da formação de compostos aromáticos e precursores de coque, bem como de oxigenados. O catalisador CuNiAl, com razão Cu/Ni = 0,4 apresentou alta atividade catalítica na conversão (96%) de um resíduo industrial de óleo vegetal com alta concentração de ácidos graxos livres, resultando na diminuição do teor de oxigenados e aumento de hidrocarbonetos, particularmente na faixa de gasolina (C5–C9). Reações com os óxidos mistos impregnados com Mo, por sua vez, indicam menor atividade em reações de craqueamento com maior formação de hidrocarbonetos na faixa do querosene e diesel (C10+), bem como aumento na formação de compostos aromáticos, em especial alquilbenzenos lineares. A modelagem cinética da conversão térmica do rejeito de óleo vegetal resultou em bom ajuste do método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), considerando um modelo de reação de primeira ordem. Foram identificados dois eventos de conversão térmica, cujos valores de E_a calculados foram 86,7 e 203,1 kJ mol⁻¹.

Palavras-chave: Hidróxido duplo lamelar; Resíduo oleoso; Pirólise; Biocombustível.

Catalisadores de Ni, Cu e Mo aplicados na desoxigenação de composto modelo e resíduo de óleo vegetal, via pirólise

ABSTRACT

The pyrolysis of vegetable oils residue is an alternative way for converting biomass into high-quality second-generation biofuels, with social, economic and environmental sustainability. This study aimed to develop new mixed oxide catalysts containing transition metals (Ni, Cu and Mo) from layered double hydroxides (LDH) precursors, for application in the pyrolysis of oleic acid and an industrial waste of vegetable oil. XRD, EDXRF, TG, FTIR and porosity analyzes demonstrated that crystalline precursors of NiAl and CuNiAl were obtained, with an LDH-type structure containing terephthalate as a compensating anion, as well as mesoporous mixed oxides with different Cu/Ni ratios (0–0.4) and high aluminum fraction ($x = 0.55–0.59$). The reactions of the oils pre-adsorbed on the catalysts were carried out in a micropyrolysis system at 550 °C and the products were analyzed by GC/MS. The results show that the cracking activity of oleic acid increased with the addition of copper to NiAl mixed oxide catalysts. The increase in copper content also promoted a decrease in the formation of aromatic compounds and coke precursors, as well as oxygenates. The CuNiAl catalyst, with a Cu/Ni ratio = 0.4, showed high catalytic activity in the conversion (96%) of an industrial waste of vegetable oil with a high concentration of free fatty acids, resulting in a decrease in the oxygenated content and an increase in hydrocarbons, particularly in the range of gasoline (C5–C9). Reactions with mixed oxides impregnated with Mo, in turn, indicate lower activity in cracking reactions with greater formation of hydrocarbons in the kerosene and diesel range (C10+), as well as an increase in the formation of aromatic compounds, especially linear alkylbenzenes. The kinetic modeling of the thermal conversion of the vegetable oil waste resulted in a good fit of the Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method, considering a first-order reaction model. Two thermal conversion events were identified, whose calculated E_a values were 86.7 and 203.1 kJ mol⁻¹.

Keywords: Layered double hydroxide; Oily waste; Pyrolysis; Biofuel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Principais rotas de conversão de biomassa	24
Figura 2 –	Esquema comparativo entre os processos de (A) pirólise e (B) liquefação	27
Figura 3 –	Diagramas de contorno da (A) influência do tempo de residência e temperatura na formação do bio-óleo e (B) da taxa de aquecimento e temperatura	30
Figura 4 –	Estrutura da zeólita ZSM-5	33
Figura 5 –	Esquema da conversão de biomassas por meio de zeólitas hierárquicas (MCM-41/ZSM-5)	34
Figura 6 –	Catalisadores de óxidos metálicos aplicados na pirólise	36
Figura 7 –	Hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como hidrotalcitas	41
Figura 8 –	Estratégias para o design catalítico de compostos do tipo HDL e derivados	44
Figura 9 –	Difratogramas de compostos de NiMgAl do tipo HDL	46
Figura 10 –	TG /DTG de HDLs de Ni-Al contendo o ânion tereftalato	47
Figura 11 –	Espectros FTIR de HDLs de NiAl e CuNiAl contendo o ânion tereftalato	48
Figura 12 –	Classes de biocombustíveis	49
Figura 13 –	Mecanismos envolvidos na pirólise de triglicerídeos saturados	53
Figura 14 –	Mecanismo da pirólise de triglicerídeos insaturados	54
Figura 15 –	Mecanismos propostos para a formação de cetonas simétricas sobre catalisadores heterogêneos	55
Figura 16 –	Mecanismo de formação de metil cetonas	56
Figura 17 –	Reações de desoxigenação e transferência de hidrogênio envolvidas no craqueamento do ácido oleico	56
Figura 18 –	Mecanismo de desoxigenação catalítica do ácido oleico, em atmosfera inerte, envolvendo etapa de hidrogenação via H ₂ endógeno	57

Figura 19 –	Reações de hidrogenação de produtos da conversão de ácidos graxos	57
Figura 20 –	Possíveis rotas reacionais envolvidas na pirólise catalítica do ácido oleico, sobre catalisador Ce-Mo/Al-MCM-41	58
Figura 21 –	Esquema ilustrativo da obtenção dos precursores do tipo HDL, dividido nas etapas (a) adição simultânea das soluções (1) e (2) e (b) aquecimento da mistura sob agitação e (c) envelhecimento	63
Figura 22 –	(a) Reator RX-3050TR e (b) procedimento de pirólise com lançamento de cadinho no reator 1	69
Figura 23 –	Espectros de absorção na região do IR dos HDLs de NiAl e CuNiAl	73
Figura 24 –	Análise termogravimétrica (TG) dos HDLs de NiAl e CuNiAl	75
Figura 25 –	Curvas de DTG dos HDLs de NiAl e CuNiAl	76
Figura 26 –	DRX dos HDLs de NiAl e CuNiAl	77
Figura 27 –	DRX dos catalisadores de óxidos mistos	79
Figura 28 –	Deconvolução dos picos de reflexão do catalisador de óxido misto 0.4CuNiAl, localizados em $2\theta \sim$ (a) 44° e (b) 64°	80
Figura 29 –	Perfis de redução a temperatura programada (TPR) dos catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl	81
Figura 30 –	Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e distribuição de poros dos catalisadores metálicos de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, derivados de precursores do tipo HDL	83
Figura 31 –	Cromatogramas de íons totais da pirólise rápida do ácido oleico (AO), puro e em presença de catalisador, a 550°C . Principais compostos identificados: (1) 1,3-ciclopentadieno, (2) 1-hexeno, (3) n-hexano, (4) benzeno, (5) 1-hepteno, (6) heptano (7) tolueno, (8) 1-octeno, (9) octano, (10) hexanal, (11) etilbenzeno, (12) 1-noneno, (13) estireno, (14) o-xileno, (15) ciclohexano, etenil-, (16)	

	1-deceno, (17) octanal, (18) ciclopentanona, (19) indeno, (20) 1-undeceno, (21) 2-nonanona, (22) nonanal, (23) 1,4-undecadieno, (24) benzeno, pentil-, (25) 2-decanona, (26) naftaleno, (27) 8-dodecen-1-ol, (28) 1-tetradeceno, (29) benzeno, octil-, (30) 1-pentadeceno, (31) pentadecano, (32) 1,7-hexadecadieno, (33) benzeno, nonil-, (34) 8-heptadeceno, (35) benzeno, decil-, (36) <i>n</i> -heptadecanol-1, (37) benzeno, undecil-, (38) 9-octadecenal, (39) ácido oleico, (40) acetato de oleíia	84
Figura 32 –	Distribuição de produtos da pirólise do ácido oleico (AO), puro e em presença dos catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, a 550 °C	86
Figura 33 –	Distribuição de hidrocarbonetos por números de carbonos, da pirólise do ácido oleico (AO), puro e em presença de catalisadores, a 550 °C	87
Figura 34 –	Distribuição de hidrocarbonetos, por famílias, da pirólise do ácido oleico (AO), puro e em presença de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, a 550 °C	88
Figura 35 –	Distribuição de produtos oxigenados da pirólise do ácido oleico (AO), puro e em presença de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, a 550 °C	89
Figura 36 –	Principais rotas de reação propostas para a pirólise do ácido oleico em presença de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, a 550 °C	91
Figura 37 –	Cromatogramas de íons totais da pirólise rápida do resíduo de óleo vegetal (ROV), puro e adsorvido no catalisador 0.4CuNiAl, a 550 °C. Principais compostos identificados: (1) dióxido de carbono, (2) propeno, (3) 2-buteno, (4) 1-penteno, (5) 1,3-ciclopentadieno; (6) 1-hexeno, (7) <i>n</i> -hexano, (8) benzeno, (9) 1-hepteno, (10) heptano, (11) tolueno, (12) 1-octeno, (13) hexanal, (14) 1-noneno, (15) estireno, (16) <i>o</i> -xileno, (17) nonano, (18) ciclohexano, etenil-, (19) 1-deceno, (20) benzeno, <i>n</i> -butil-	

	, (21) 1-undeceno, (22) 1,4-undecadieno, (23) benzeno, pentil-, (24) 1-dodeceno, (25) naftaleno, (26) 1-trideceno, (27) tridecano, (28) 1-tetradeceno, (29) benzeno, octil-, (30) 1-pentadeceno, (31) pentadecano, (32) dodecanoato de metila (33) 1,7-hexadecadieno, (34) benzeno, nonil-, (35) 1-hexadecanol, (36) 1-heptadeceno, (37) 3-heptadeceno, (38) benzeno, decil-, (39) <i>n</i> -heptadecanol-1, (40) 2-hexadecanona. A linha azul pontilhada em 46,5 min indica o início de uma região rica em ésteres de ácidos graxos (EAGs) e compostos não identificados	93
Figura 38 –	Distribuição de produtos da pirólise do resíduo de óleo vegetal (ROV), puro e em presença do óxido misto 0.4CuNiAl, a 550 °C	94
Figura 39 –	Distribuição de compostos oxigenados da pirólise do resíduo de óleo vegetal (ROV), puro e em presença do óxido misto 0.4CuNiAl, a 550 °C	95
Figura 40 –	Distribuição de hidrocarbonetos provenientes da pirólise a 550 °C do resíduo de óleo vegetal (ROV)	95
Figura 41 –	Distribuição de número de carbonos dos hidrocarbonetos da pirólise a 550 °C do resíduo de óleo vegetal (ROV), puro e em presença do catalisador 0.4CuNiAl	96
Figura 42 –	DRX dos catalisadores impregnados com molibdênio	98
Figura 43 –	Perfis de redução a temperatura programada (TPR) dos catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl impregnados com Mo	98
Figura 44 –	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição de poros dos catalisadores metálicos de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl impregnado com Mo	99
Figura 45 –	Cromatogramas de íons totais da pirólise rápida do ácido oleico (AO), puro e em presença dos catalisadores impregnados com Mo, a 550 °C. Principais compostos identificados: (1) CO ₂ , (2) propeno, (3) 2-buteno, (4) 1-penteno, (5) 1-hexeno, (6) benzeno, (7) 1-hepteno, (8)	

	heptano (9) tolueno, (10) 1-octeno,(11) hexanal, (12) etilbenzeno, (13) 1-noneno, (14) o-xileno, (15) ciclohexano, etenil-, (16) 1-metil, etilbenzeno, (17) 1-deceno, (18) indeno, (19) benzeno, octil, (20) 1-undeceno, (21) 1,4-undecadieno, (22) benzeno, pentil-, (23) 1-dodeceno, (24) naftaleno, (25) benzeno, hexil, (26) 1- trideceno, (27) benzeno, octil-, (28) 1-pentadeceno, (29) 1,7-hexadecadieno, (30) benzeno, nonil-, (31) 8-heptadeceno, (32) 3-heptadeceno, (33) benzeno, decil-, (34) n-heptadecanol-1, (35) hepdecano, (36) benzeno, undecil-, (37) 7-hexadecenal, (38) 9-octadecenal, (39) ácido oleico, (40) acetato de oleía	101
Figura 46 –	Comparativo da distribuição de produtos da pirólise do ácido oleico (AO) em presença dos catalisadores de óxidos mistos de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, e de seus respectivos óxidos não impregnados, a 550 °C	103
Figura 47 –	Comparativo da distribuição de hidrocarbonetos por números de carbonos, da pirólise do ácido oleico (AO) em presença dos catalisadores NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, e de seus respectivos óxidos não impregnados, a 550 °C	104
Figura 48 –	Comparativo da distribuição hidrocarbonetos, por famílias, da pirólise do ácido oleico (AO) em presença dos catalisadores NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, e de seus respectivos óxidos não impregnados, a 550 °C	105
Figura 49 –	Comparativo da distribuição de produtos oxigenados da pirólise do ácido oleico (AO) em presença de óxidos mistos de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, e de seus respectivos óxidos não impregnados, a 550 °C	107
Figura 50 –	Principais rotas de reação propostas para a pirólise do ácido oleico em presença de óxidos mistos impregnados de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, a 550 °C	108
Figura 51 –	Cromatogramas de íons totais da pirólise rápida do resíduo de óleo vegetal (ROV), puro e adsorvido no	

catalisador 0.4CuNiAl-Mo, a 550 °C. Principais compostos identificados: (1) dióxido de carbono, (2) propeno, (3) 2-buteno, (4) 1-penteno, (5) 1-hexeno, (6) *n*-hexano, (7) benzeno, (8) 1-hepteno, (9) heptano, (10) tolueno, (11) 1-octeno, (12) octano, (13) 1-noneno, (14) *o*-xileno, (15) nonano, (16) ciclohexano, etenil-, (17) 1-deceno, (18) benzeno, *n*-butil-, (19) 1-undeceno, (20) undecano, (21) benzeno, pentil-, (22) 1-dodeceno, (23) naftaleno, (24) benzeno, hexil, (25) 1-trideceno, (26) tridecano, (27) 1-tetradeceno, (28) benzeno, octil-, (29) 1-pentadeceno, (30) pentadecano, (31) ácido dodecanoico, metil éster, (32) 1,7-hexadecadieno, (33) benzeno, nonil-, (34) 1-hexadecanol, (35) 1-heptadeceno, (36) 3-heptadeceno, (37) benzeno, decil-, (38) *n*-heptadecanol-1, (39) heptadecano, (40) 2-hexadecanona. A linha azul pontilhada em 46,5 min indica o início de uma região rica em ésteres de ácidos graxos (EAGs) e compostos não identificados

111

Figura 52 – Comparativo da distribuição de produtos da pirólise do resíduo de óleo vegetal (ROV) em presença do óxido misto 0.4CuNiAl-Mo e de seu respectivo óxido não impregnado, a 550 °C

112

Figura 53 – Comparativo da distribuição de hidrocarbonetos provenientes da pirólise a 550 °C do resíduo de óleo vegetal (ROV) em presença do óxido misto 0.4CuNiAl-Mo e de seu respectivo óxido não impregnado, de acordo com suas famílias

113

Figura 54 – Comparativo da distribuição de hidrocarbonetos provenientes da pirólise a 550 °C do resíduo de óleo vegetal (ROV) em presença do óxido misto 0.4CuNiAl-Mo e de seu respectivo óxido não impregnado, de acordo com o número de carbonos

113

Figura 55 –	Comparativo da distribuição de oxigenados provenientes da pirólise a 550 °C do resíduo de óleo vegetal (ROV) em presença do óxido misto 0.4CuNiAl-Mo e de seu respectivo óxido não impregnado	114
Figura 56 –	Curvas termograviméticas (TG/DTG) do resíduo de óleo vegetal (ROV) em atmosfera de N ₂ (50 mL min ⁻¹) com diferentes taxas de aquecimento	115
Figura 57 –	Gráficos de ajuste linear dos modelos isoconversionais FWO e KAS	116
Figura 58 –	Valores da energia de ativação calculadas pelos modelos FWO e KAS, para conversões $0,1 \leq \alpha \leq 0,9$	117
Figura 59 –	Ajustes lineares de $\ln(A)$ vs E_a , para os eventos DE-E1 e DE-E2	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Visão geral dos parâmetros operacionais e distribuição de produtos típicos dos diferentes tipos de pirólise	28
Tabela 2 –	Grau de desoxigenação do bio-óleo da pirólise térmica e da pirólise termocatalítica	32
Tabela 3 –	Comparativo entre as propriedades físico-químicas do diesel e do bio-óleo derivado da pirólise não catalítica de resíduos de óleo	50
Tabela 4 –	Principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais	51
Tabela 5 –	Expressões de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ para alguns modelos de reação	60
Tabela 6 –	Catalisadores de óxidos mistos obtidos através de precursores do tipo HDL	63
Tabela 7 –	Composição metálica (massa %) e razões molares dos óxidos mistos de NiAl e CuNiAl	72
Tabela 8 –	Bandas de absorção do espectro IR das amostras do tipo HDL sintetizadas	74
Tabela 9 –	Comparação entre os valores de perda de massa teórico e experimental, obtidos por TGA, dos HDLs de NiAl e CuNiAl	76
Tabela 10 –	Valores d calculados par os picos de reflexão ($2\theta < 30^\circ$) dos HDLs de NiAl e CuNiAl	78
Tabela 11 –	Parâmetros de rede dos precursores de NiAl e CuNiAl do tipo HDL	79
Tabela 12 –	Resultados da análise textural dos catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl	82
Tabela 13 –	Distribuição de alcanos e alcenos na pirólise do ácido oleico (AO), puro e em presença de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, a 550 °C, de acordo com suas famílias	89
Tabela 14 –	Quantidade de molibdênio (massa%) identificada nos óxidos mistos impregnados	97
Tabela 15 –	Resultados da análise textural dos catalisadores NiAl-Mo e CuNiAl-Mo	99

Tabela 16 –	Distribuição de alcanos e alcenos na pirólise do ácido oleico (AO), puro e em presença de óxidos mistos de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, a 550 °C, de acordo com suas famílias	106
Tabela 17 –	Valores médios da energia de ativação E_a (kJ mol ⁻¹), fator pré-exponencial A (min ⁻¹), e respectivos R ² calculados para cada evento de conversão	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AO	Ácido oleico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
DCO	Descarbonilação
DCO ₂	Descarboxilação
DRX	Difração de raios-X
DTG	Curva termogravimétrica derivada
EAGs	Ésteres de ácidos graxos
EDXRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em energia
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
HDL	Hidróxido duplo lamelar
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
ROV	Resíduo de óleo vegetal
TG	Análise termogravimétrica
TPR	Redução a temperatura programada

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator de pré-exponencial da equação de Arrhenius
a	Parâmetro de rede
B	Largura a meia altura do pico de difração
c	Parâmetro de rede
c'	Distância basal
d	Distância entre planos
d_{ILM}	Distância interlamelar
E_a	Energia de ativação
$g(\alpha)$	Função do modelo de reação
k	Fator de forma da equação de Scherrer
$k(T)$	Constante de taxa de reação
m	Massa
P	Pressão
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
x	Razão molar de alumínio
α	Conversão
β	Taxa de aquecimento
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação de entropia
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	TÉCNICAS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA	24
2.2	PIRÓLISE	27
2.2.1	Classificação das tecnologias de pirólise	27
2.2.2	Influência dos parâmetros operacionais na pirólise	29
2.2.2.1	Temperatura e taxa de aquecimento	29
2.2.2.2	Tempo de residência	30
2.2.2.3	Matéria prima	31
2.3	PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA	31
2.3.1	Catalisadores microporosos	33
2.3.2	Catalisadores mesoporosos	34
2.3.3	Carvão ativado	35
2.3.4	Óxidos metálicos	36
2.3.4.1	Óxidos metálicos ácidos	37
2.3.4.2	Óxidos metálicos básicos	37
2.3.4.3	Óxidos metálicos de transição	37
2.3.4.4	Óxidos metálicos mistos	40
2.4	ÓXIDOS MISTOS OBTIDOS ATRAVÉS DE PRECURSORES DO TIPO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	41
2.4.1	Estrutura de compostos do tipo hidróxido duplo lamelar	41
2.4.2	Características dos hidróxidos duplos lamelares (HDL)	43
2.4.3	Caracterização físico-química de compostos do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL)	45
2.4.3.1	Difração de raios-X de compostos do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL)	45
2.4.3.2	Análise termogravimétrica de compostos do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL)	46
2.4.3.3	Espectroscopia no infravermelho de compostos do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL)	47
2.5	PIRÓLISE DE RESÍDOS DE ÓLEOS VEGETAIS	48

2.6	MECANISMOS DA PIRÓLISE DE ÓLEOS E RESÍDUOS DE ÓLEOS	52
2.7	CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA	59
3.1	METODOLOGIA	62
3.1	MATERIAIS	62
3.2	SÍNTESE DOS PRECURSORES E CATALISADORES	62
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES E CATALISADORES	64
3.3.1	Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em energia	64
3.3.2	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier	65
3.3.3	Análise termogravimétrica	65
3.3.4	Análise por Difração de Raios-X	66
3.3.5	Redução a temperatura programada	68
3.3.6	Análise de área superficial e porosidade	68
3.4	ENSAIOS DE PIRÓLISE RÁPIDA DO ÁCIDO OLEICO E DO RESÍDUO DE ÓLEO VEGETAL	69
3.5	ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO RESÍDUO DE ÓLEO VEGETAL	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1	CATALISADORES DE NiAl e CuNiAl	72
4.1.1	Caracterização	72
4.1.1.1	Análises de espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX)	72
4.1.1.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	73
4.1.1.3	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	74
4.1.1.4	Análises por difração de raios-X (DRX)	76
4.1.1.5	Análises de redução a temperatura programada (TPR)	80
4.1.1.6	Análises de área superficial e porosidade	82
4.1.2	Ensaio de pirólise sobre catalisadores NiAl e CuNiAl	83
4.1.2.1	Ensaio de pirólise do ácido oleico sobre catalisadores NiAl e CuNiAl	83

4.1.2.2	Rotas de reação na pirólise do ácido oleico sobre óxidos mistos de NiAl e CuNiAl	90
4.1.2.3	Ensaio de pirólise de resíduo de óleo vegetal sobre catalisadores NiAl e CuNiAl	92
4.2	CATALISADORES DE CuNiAl IMPREGNADOS COM MOLIBDÊNIO	97
4.2.1	Caracterização	97
4.2.2	Ensaio de pirólise sobre catalisadores NiAl-Mo e CuNiAl-Mo	100
4.2.2.1	Ensaio de pirólise do ácido oleico sobre catalisadores NiAl-Mo e CuNiAl-Mo	100
4.2.2.2	Rotas de reação na pirólise do ácido oleico sobre óxidos mistos de NiAl e CuNiAl impregnados com Mo	107
4.2.2.3	Ensaio de pirólise de resíduo de óleo vegetal sobre catalisadores NiAl-Mo e CuNiAl-Mo	110
4.3	ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO RESÍDUO DE ÓLEO VEGETAL (ROV)	114
5	CONCLUSÕES	120
	REFERÊNCIAS	122
	APÊNDICE A – IMPREGNAÇÃO POR UMIDADE INCIPIENTE	130
	APÊNDICE B – CROMATOGRAMAS DA PIRÓLISE DO ÁCIDO OLEICO COM CATALISADORES DE NiAl e CuNiAl	132
	APÊNDICE C – ARTIGO DA TESE PUBLICADO NA REVISTA ENERGIES	133
	APÊNDICE D – DETALHAMENTO DOS VALORES DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO CALCULADOS ATRAVÉS DOS MODELOS FLYNN-WALL-OZAWA (FWO) E KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE (KAS)	134
	APÊNDICE E – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	135
	ANEXO A – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE HDLs	136
	ANEXO B – CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ÓLEO VEGETAL (ROV)	137

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda pela redução da emissão fóssil de gases de efeito estufa, por meio de acordos internacionais, tem favorecido o desenvolvimento de rotas sustentáveis de produção de combustíveis (Lucantonio *et al.*, 2023). A produção de combustíveis renováveis, derivados de óleos vegetais e resíduos de biomassa, tem se mostrado uma alternativa atrativa. Na primeira geração de biocombustíveis, algumas tecnologias envolvem o uso de glicose para produção de etanol e o uso de óleos vegetais e gordura animal para produção de biodiesel. As propriedades físico-químicas desses biocombustíveis, entretanto, limitam sua aplicação como combustíveis substitutos (Wang *et al.*, 2021). Outro desafio é o fato de matérias primas utilizadas na produção de etanol e biodiesel de primeira geração competirem com a produção de alimentos (Kurowska *et al.*, 2020), sendo, portanto, requeridos novos processos de conversão de biomassas e resíduos em combustíveis, com sustentabilidade socioambiental e econômica.

Na produção sustentável de biocombustíveis de segunda geração, a pirólise tem sido reconhecida como uma das rotas mais promissoras (Kumar *et al.*, 2020), tendo como principais produtos o bio-óleo, bio-carvão e o gás de síntese (Ong *et al.*, 2020). Biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir de resíduos, considerados como matéria prima, que não competem com alimentos (Tropea, 2022). Algumas dessas matérias primas são resíduos da manufatura e do uso de óleos vegetais (Azahar *et al.*, 2023), gorduras e graxas (Menezes; Suarez; Ghesti, 2022) e óleos lubrificantes (Gao *et al.*, 2023; Mishra *et al.*, 2021).

Apesar do potencial da pirólise na transformação dos resíduos de biomassa, ainda há necessidade de avanços tecnológicos para garantir maior obtenção de produtos desoxigenados. O bio-óleo da pirólise contém uma variedade de compostos oxigenados que confere características indesejáveis ao combustível, tais como instabilidade química, baixo poder calorífico e alta corrosividade (Lup *et al.*, 2017; Su *et al.*, 2022a). Um dos métodos mais comuns de desoxigenação do bio-óleo é a hidrodesoxigenação catalítica (HDO) (Costa *et al.*, 2022). Entretanto, a HDO apresenta dificuldades como alto consumo de hidrogênio e necessidade de operação a altas pressões (Dimitriadis *et al.*, 2021). Portanto, a produção direta de um bio-óleo com baixo conteúdo de oxigênio por meio de pirólise catalítica é uma proposta atrativa.

No processo de pirólise, o uso de catalisadores pode induzir a formação de compostos de interesse, promovendo reações como aromatização, desidrogenação, desoxigenação e craqueamento (Dada *et al.*, 2023; Su *et al.*, 2022b). A pirólise rápida catalítica tem sido então estudada como uma alternativa para a produção de um bio-óleo com menor conteúdo de oxigênio e maior conteúdo de hidrocarbonetos (Duan *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020). Nesse sentido, o desenvolvimento e aplicação de catalisadores seletivos para produtos desoxigenados é de grande importância, tendo em vista a produção de combustíveis com a qualidade requerida pelo setor de transportes (Altalhi *et al.*, 2022).

Combinando baixo custo com satisfatória atividade catalítica, catalisadores à base de metais de transição (*e.g.*, NiO, ZnO, CeO₂, Fe₂O₃, CuO, MoO₃) têm sido estudados na pirólise (Li *et al.*, 2022; Nabgan *et al.*, 2023; Shafizadeh *et al.*, 2023; Zheng *et al.*, 2020). A presença do metal níquel favorece reações de hidrogenação e quebra de ligações C–C (Nabgan *et al.*, 2023). Entretanto, catalisadores de Ni estão sujeitos a desativação por deposição de carbono e sinterização (Hongloi *et al.*, 2022), sendo comum a adição de outros metais para a melhora do desempenho catalítico. Por exemplo, a adição de cobre ajuda na dispersão e redutibilidade do Ni, diminui a formação de coque e aumenta a atividade catalítica (Eschenbacher; Fennell; Jensen, 2021; Zhang *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2020). Zheng *et al.* (2020) investigaram o uso de Ni-Cu suportado em MCM-42 na pirólise do ácido oleico e concluíram que a adição de Cu suprimiu a desativação catalítica causada pelo coque e por produtos da pirólise.

Além do aumento da estabilidade catalítica, a adição de determinadas espécies metálicas pode promover reações de desoxigenação. Devido ao seu caráter oxofílico, o molibdênio é reportado como promotor de mecanismos de cisão C–O (Lup *et al.*, 2017) e tem sido aplicado em reações de pirólise (Tian *et al.*, 2023) e desoxigenação em atmosfera inerte (Krobkrong *et al.*, 2018). Krobkrong *et al.* (2018) estudaram a desoxigenação do ácido oleico em atmosfera inerte (N₂) com catalisadores de Mo e, dentre os materiais estudados, o catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃ exibiu a maior atividade desoxigenante.

Outros catalisadores combinam o uso de Al₂O₃, SiO₂ ou zeólitas para modular características ácido-base e promover reações de craqueamento e desoxigenação (Shafizadeh *et al.*, 2023). Alumina (Al₂O₃) tem sido reportada como um suporte eficiente na decomposição de ácidos graxos e triglicerídeos, tendo em vista a forte interação desses compostos com sua superfície (Hongloi *et al.*, 2022). Além de ser

usada como suporte, a alumina pode compor óxidos mistos derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL). Os HDL são amplamente utilizados como precursores para obtenção, através de decomposição térmica, de óxidos mistos termicamente estáveis com alta área superficial (Yan *et al.*, 2017). Arias *et al.* (2021) investigaram a pirólise do ácido mirístico utilizando óxidos mistos de NiAl, derivados de precursores do tipo HDL, e reportaram influência significativa da composição metálica na conversão do ácido graxo e na seletividade para hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Portanto, a modulação da composição metálica em precursores do tipo HDL, visando explorar propriedades ácidas e efeitos sinérgicos intermetálicos pode melhorar a atividade catalítica e estabilidade dos óxidos mistos, bem como a seletividade para compostos de interesse.

Com base no exposto acima, o presente estudo teve por objetivo avaliar a influência do Cu e Mo em óxidos mistos de NiAl, derivados de hidróxidos duplos lamelares, na desoxigenação do ácido oleico e, do mesmo modo, de um resíduo industrial de óleos vegetais, por meio de pirólise em atmosfera inerte, partindo-se dos seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar compostos de CuNiAl do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL) com diferentes razões Cu/Ni;
- Obter catalisadores de óxidos mistos de Ni, Cu e Al a partir dos precursores do tipo HDL sintetizados;
- Preparar catalisadores de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo através de impregnação por umidade incipiente dos óxidos mistos de NiAl e CuNiAl produzidos;
- Caracterizar os precursores e catalisadores sintetizados;
- Aplicar os catalisadores na pirólise rápida do ácido oleico, como composto modelo de resíduos de óleos vegetais, a 550 °C;
- Aplicar o catalisador de CuNiAl de melhor desempenho e seu derivado CuNiAl-Mo na pirólise rápida de um resíduo industrial de óleos vegetais, rico em ácidos graxos livres;
- Realizar avaliação cinética da degradação do resíduo industrial de óleos vegetais.

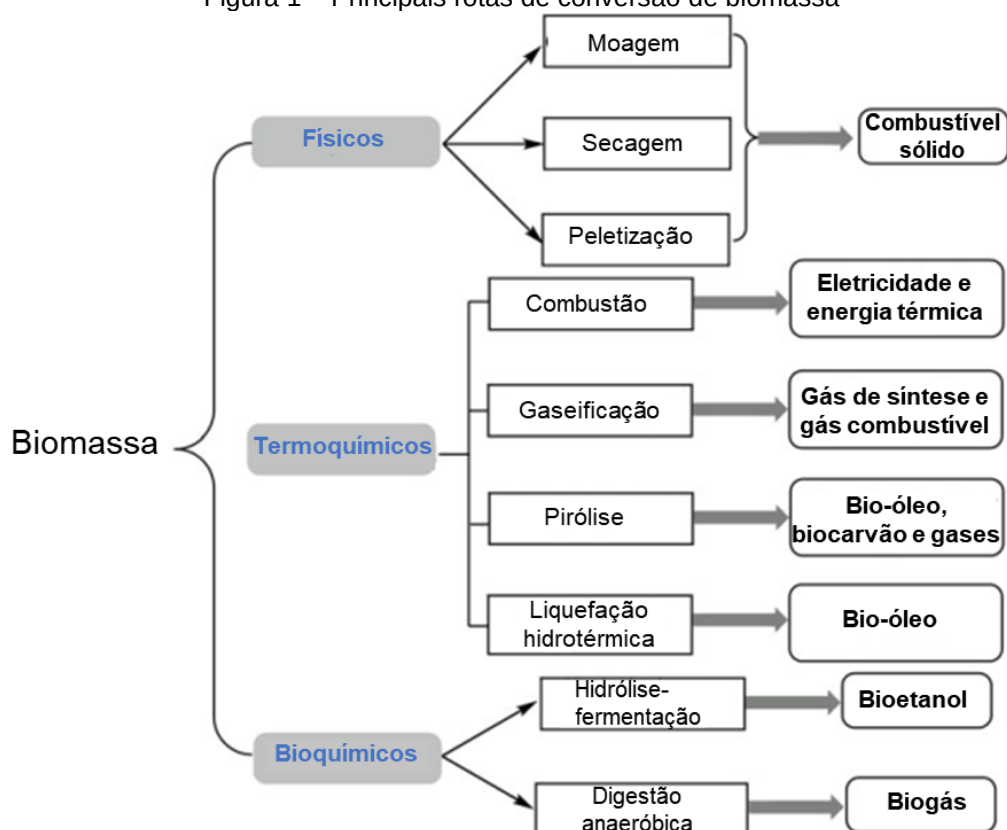
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta sessão estão presentes a fundamentação teórica e o estado da arte da pirólise de resíduos de óleos vegetais e de seus compostos modelo, bem como da aplicação de catalisadores de óxidos mistos obtidos por precursores do tipo hidróxidos duplos lamelares (HDL) para esse fim.

2.1 TÉCNICAS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

A biomassa têm sido alvo de diversos estudos visando o aprimoramento de sua conversão em energia e biocombustíveis, tendo em vista seu potencial como fonte neutra de carbono (Xu *et al.*, 2020). Dentre os muitos tipos de biomassas utilizadas como matéria prima, destacam-se as biomassas lignocelulósicas, as gorduras de origem animal e vegetal, bem como os resíduos agroindustriais (Bhatt *et al.*, 2021; Pattnaik *et al.*, 2022). As principais rotas de conversão da biomassa estão descritas na Figura 1:

Figura 1 – Principais rotas de conversão de biomassa



Fonte: Adaptado de Xu *et al.* (2020)

Conforme descrito na Figura 1, a biomassa pode ser convertida em produtos de interesse por meio de diversos tipos de processos físicos, termoquímicos e bioquímicos, sendo possível que sua conversão resulte em calor, eletricidade ou combustíveis como o bio-óleo ou biogás, a depender do método de conversão empregado (Xu *et al.*, 2020; Su *et al.*, 2022a; Aghamiri; Lahijani, 2024).

Os processos físicos compreendem a produção de combustíveis sólidos por meio do uso de pressão (peletização), calor (secagem), ou moagem (Xu *et al.*, 2020). Os processos bioquímicos utilizam enzimas e microrganismos para produção de biocombustíveis, a exemplo de processos de digestão anaeróbica e fermentação alcoólica (Aghamiri; Lahijani. 2024; Bhatt *et al.*, 2021).

Por sua vez, os processos termoquímicos compreendem a conversão de biomassa através da degradação térmica controlada de sua matéria orgânica em processos como combustão, gaseificação, liquefação, torrefação e pirólise (Joshi *et al.*, 2024; Ong *et al.*, 2020; Su *et al.*, 2022a). Em comparação com a rota de conversão física, os métodos termoquímicos são capazes de gerar uma maior gama de produtos de interesse, a exemplo do gás de síntese (CO e H_2), biocarvão, bio-óleo e calor. Além disso, em comparação com as rotas bioquímicas, os métodos termoquímicos são tidos como mais eficientes, versáteis e robustos (Joshi *et al.*, 2024; Xu *et al.*, 2020). Nesse contexto, os processos de conversão termoquímica da biomassa são descritos brevemente a seguir:

- **Combustão:** processo exotérmico de queima da biomassa em presença de ar (oxidação), baseada na liberação da energia presente nas ligações químicas. A combustão é comumente usada em processos industriais para a produção de calor visando, dentre outras coisas, a produção de vapor em unidades de geração de eletricidade via turbinas (Joshi *et al.*, 2024; Ong *et al.*, 2020; Joshi *et al.*, 2024).
- **Gaseificação:** processo termoquímico que envolve a oxidação parcial da biomassa. Nesse processo, a biomassa é decomposta termicamente em altas temperaturas (700–1450 °C) e em presença de agentes gaseificantes, como o CO_2 , O_2 e vapor. Os principais produtos dessa rota são gases como o gás de síntese (CO e H_2) e o CH_4 (Pattnaik, *et al.*, 2022; Ong *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2020). É importante destacar que o gás de síntese, ou *syngas*, é uma

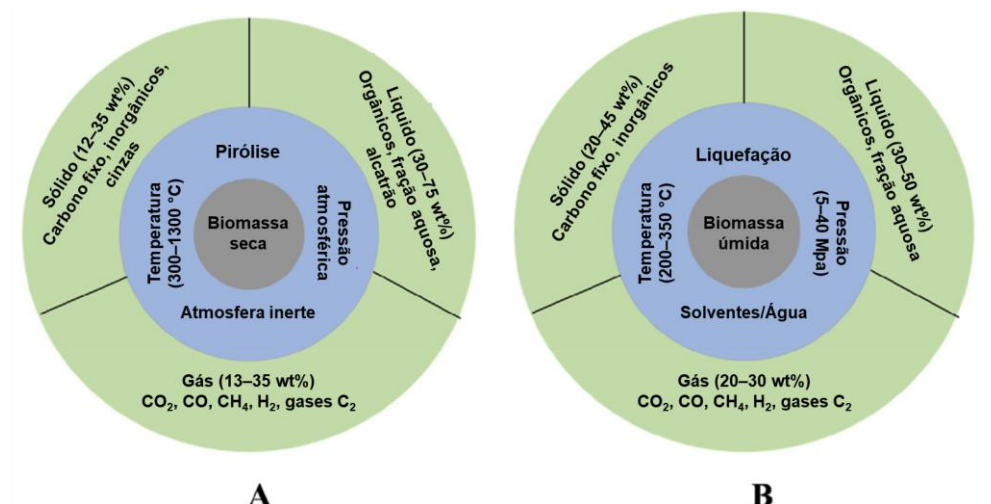
importante plataforma para produção de combustíveis e hidrocarbonetos de interesse em processos de Fischer-Tropsch (Aghamiri; Lahijani, 2024; Bhatt *et al.*, 2021).

- **Liquefação:** processo de conversão da biomassa em um produto líquido, utilizando um solvente, como a água (liquefação hidrotérmica), sob alta pressão (10–25 MPa) e temperaturas moderadas (280–370 °C). O bio-óleo é o principal produto desse processo (40–60%), tendo como coprodutos o biocarvão (10–12%) e gases (35–45%) (Wang; Wu, 2023; Pattnaik, *et al.*, 2022).
- **Torrefação:** É um processo de conversão de biomassa que tem o biocarvão como principal produto, além de líquidos condensáveis e gases como coprodutos. Nesse processo, a biomassa é submetida a tratamento térmico em temperaturas moderadas (200–300 °C) e atmosfera inerte, ou com pouco oxigênio, durante intervalos de tempo que geralmente variam de 15 a 60 min (Ong *et al.*, 2020; Wang; Wu, 2023).
- **Pirólise:** rota endotérmica de conversão da biomassa mediante aquecimento a altas temperaturas (300–800 °C), em atmosfera inerte ou sem O₂. O processo de pirólise é operado em pressão atmosférica e pode ocorrer na presença ou ausência de catalisador. Seus principais produtos são o bio-óleo, biocarvão e gás de síntese (Kumar *et al.*, 2020; Su *et al.*, 2022a; Xu *et al.*, 2020; Shafizadeh *et al.*, 2023).

Dentre todos os processos termoquímicos citados, a pirólise se destaca por ser um processo flexível que permite a geração de combustíveis compatíveis com os motores a combustão comuns, bem como produtos químicos de interesse, através de uma ampla gama de matérias primas, sem a necessidade de operar em temperaturas tão altas como na gaseificação (700–1450 °C), nem altas pressões como na liquefação (10–25 MPa). Além disso, a pirólise é caracterizada por sua alta eficiência de conversão e baixo impacto ambiental (Joshi *et al.*, 2024; Su *et al.*, 2022a).

Na Figura 2 é apresentado um comparativo entre o processo de conversão de biomassa via pirólise e liquefação, no qual pode-se observar que a pirólise apresenta maior potencial de formação de hidrocarbonetos líquidos de interesse.

Figura 2 – Esquema comparativo entre os processos de (A) pirólise e (B) liquefação



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2020)

2.2 PIRÓLISE

A pirólise de biomassa é um dos principais processos de produção de bio-óleo, sendo descrito como um processo termoquímico de decomposição da biomassa em atmosfera livre de oxigênio, operado sob pressão atmosférica e elevada temperatura (300 °C–800 °C), e que promove a formação de uma gama de produtos gasosos, líquidos e sólidos (Kumar *et al.*, 2020; Prasad *et al.*, 2023). A pirólise tem se estabelecido como uma promissora e importante rota para geração sustentável de produtos de valor agregado.

2.2.1 Classificação das tecnologias de pirólise

Com base em seus parâmetros operacionais, em especial o tempo de residência, a pirólise tem sido dividida em subclasses: lenta, rápida e *flash*, conforme exposto na Tabela 1. As pirólises das classes rápidas e *flash* se destacam por promoverem maior formação de bio-óleo (Kumar *et al.*, 2020; Sakthivel *et al.*, 2023).

Tabela 1 – Visão geral dos parâmetros operacionais e distribuição de produtos típicos dos diferentes tipos de pirólise

Tipo	Tempo de residência (s)	Temperatura (K)	Aquecimento (K/s)	Tamanho de partícula (mm)	Produto (%)		
					L	G	S
Lenta	450–550	550–950	0,1–1	5–50	30	35	35
Rápida	0,5–10	850–1250	10–200	<1	60	20	20
Flash	<0,5	1050–1300	>1000	<0,2	75	13	12

L = Líquido (óleo); G = Gás; S = Sólido (carvão)

Fonte: Kumar *et al.* (2020) e Sakthivel *et al.* (2023).

A pirólise lenta é um processo caracterizado por baixas taxas de aquecimento, menores faixas de temperatura e maiores tempos de residência, dentre as demais classes de pirólise, sendo tipicamente operada na faixa de 400–500 °C. O biocarvão é o principal produto dessa classe de pirólise, que também é caracterizada por uma maior extensão das reações de craqueamento que aumentam a formação de gases e conferem má qualidade ao bio-óleo gerado, o que limita a utilização desse processo (Sakthivel *et al.*, 2023; Kumar *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2020).

A pirólise rápida, por sua vez, é conduzida em maiores faixas de temperatura (> 500 °C), menores tempos de residência (1–10s) e maiores taxas de aquecimento do que a pirólise lenta. Devido ao menor tempo de residência, reações secundárias são suprimidas, aumentando consideravelmente formação e qualidade do bio-óleo (Shafizadeh *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2020). Destaca-se que o processo de pirólise rápida permite bom controle de temperatura e uma alta eficiência energética (Kumar *et al.*, 2020).

A pirólise do tipo *flash* é caracterizada por operar nas maiores faixas de temperatura (800-1050 °C) e taxas de aquecimento dentre as classes de pirólise, além de menores tempo de residência (< 0,5 s), o que exige a utilização de matérias primas com pequenos tamanhos de partícula (< 0,2 mm), tendo em vista alcançar as taxas de transferência de calor necessárias. Como consequência, a formação de bio-óleo é maximizada (Xu *et al.*, 2020; Sakthivel *et al.*, 2023). Entretanto, o bio-óleo gerado pela pirólise do tipo *flash* é caracterizado por ter natureza corrosiva e baixa estabilidade térmica (Kumar *et al.*, 2020).

2.2.2 Influência dos parâmetros operacionais na pirólise

Os parâmetros operacionais como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, tamanho de partícula, tipo de atmosfera, presença de catalisador, bem como configuração do reator e tipo de substrato utilizado, exercem forte influência na taxa e grau de decomposição da biomassa, bem como na distribuição dos produtos. A seguir, os parâmetros operacionais de maior influência na pirólise são discutidos.

2.2.2.1 Temperatura e taxa de aquecimento

A temperatura de reação é o parâmetro que exerce maior influência na pirólise e na distribuição dos produtos. Temperaturas mais elevadas favorecem rápida conversão da matéria prima, entretanto, também levam a ocorrência de reações secundárias, como as de craqueamento C–C e C–H, contribuindo para formação de gases não condensáveis. Além disso, o aumento da temperatura reduz a formação de biocarvão; favorece a formação de CO frente ao CO₂ na fase gasosa e eleva o conteúdo de hidrocarbonetos leves no bio-óleo (Sakthivel *et al.*, 2023; Igliński; Kujawski; Kielkowska, 2023; Xu *et al.* 2020).

Yu *et al.* (2022) investigaram o efeito da temperatura (400 °C–700 °C) na pirólise de um resíduo de óleos vegetais (borra) em reator de leito fluidizado. Os autores relataram decréscimo na formação de biocarvão com o aumento da temperatura e um rendimento máximo de bio-óleo (21,05 %wt.) a 600 °C. O aumento da temperatura também promoveu a formação de alcanos de cadeia curta e a conversão de alcenos em aromáticos. Além de hidrocarbonetos, cetonas e álcoois estiveram entre os produtos majoritários.

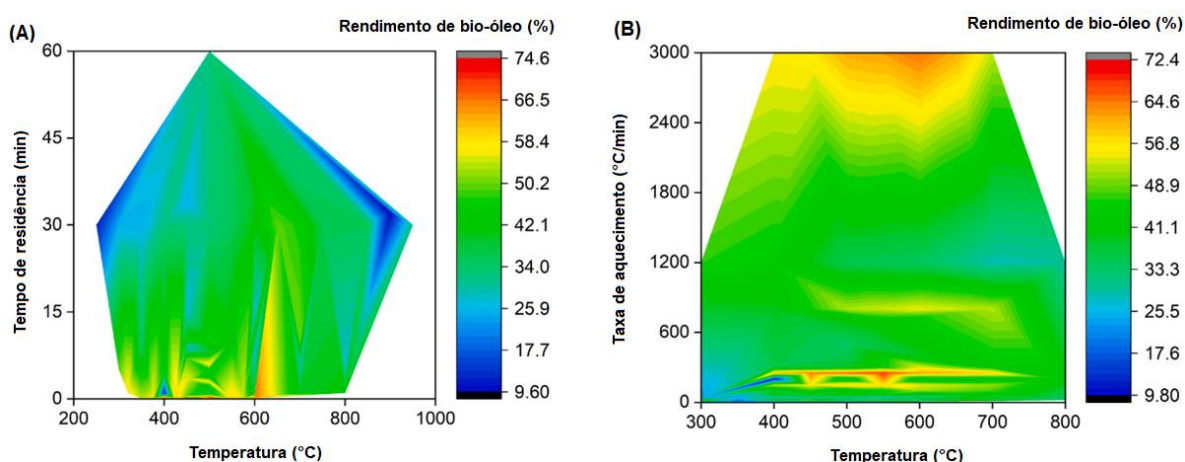
Segundo Su *et al.* (2022a), a obtenção de rendimento máximo de bio-óleo na pirólise de resíduos de óleo geralmente ocorre na faixa de temperatura de 500–600 °C. Entretanto, diferentes valores de temperatura ótima para a formação de bio-óleo podem ser encontrados na literatura, tendo em vista este fator ser significativamente influenciado pelo tipo de biomassa utilizada. Segundo Xu *et al.* (2020), esses valores variam de 450–600 °C na maior parte dos casos. Como exemplos, os autores citam valores de 450 °C para a celulose e 500 °C para casca de pinho e palhas.

A Figura 3 mostra a influência de parâmetros operacionais na formação do bio-óleo. Conforme pode ser observado na Figura 3a, a formação de bio-óleo é favorecida

em temperaturas na faixa de 500-650 °C, tendo em vista a ocorrência de reações de craqueamento primárias que geram compostos voláteis condensáveis, como hidrocarbonetos de cadeia longa, álcoois e ácidos. Por outro lado, é observada queda de rendimento em temperaturas mais elevadas devido a uma maior extensão das reações de craqueamento, conforme discutido anteriormente (Shafizadeh *et al.*; 2023). Duan *et al.* (2020) estudaram a pirólise de resíduo de óleo em temperaturas entre 450 e 600 °C, obtendo rendimento máximo de bio-óleo (45,3 %wt.) a 500 °C, com posterior decréscimo com aumento da temperatura.

Da mesma maneira, pela análise da Figura 3b, é observado que altas taxas de aquecimento favorecem a formação de bio-óleo. Este efeito também está relacionado a supressão de reações secundárias de craqueamento. De forma análoga, também é importante trabalhar com altas taxas de resfriamento dos vapores gerados, para a obtenção de um produto líquido de melhor qualidade (Xu *et al.*, 2020).

Figura 3 – Diagramas de contorno da (A) influência do tempo de residência e temperatura na formação do bio-óleo e (B) da taxa de aquecimento e temperatura



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

2.2.2.2 Tempo de residência

Conforme pode ser observado na Figura 3a, maiores rendimentos de bio-óleo podem ser obtidos em baixos tempos de residência, tendo em vista uma menor extensão das reações secundárias de craqueamento dos produtos voláteis primários. Além disso, baixos tempos de residência contribuem para uma menor formação de biocarvão. Entretanto, é importante salientar que o tempo de residência também está

relacionado ao grau de conversão da matéria prima, sendo importante sua otimização junto as demais variáveis de processo, como a temperatura (Sakthivel *et al.*, 2023).

2.2.2.3 Matéria prima

Apesar de ser comum sua associação com matérias primas lignocelulósicas, a biomassa é um termo genérico relacionado a diversos tipos de compostos orgânicos de origem vegetal ou animal, como madeira, palha, gordura animal, óleos e resíduos de óleos vegetais, algas, dentre outros (Xu *et al.*, 2020). Nesse sentido, devido à grande variedade de composições desses materiais, o tipo de biomassa utilizada como matéria prima na pirólise está diretamente relacionado a quantidade e qualidade do bio-óleo gerado (Vuppaladadiyam *et al.*, 2023; Wang, Y. *et al.*, 2023; Terry *et al.*, 2021).

Segundo Su *et al.* (2022a), a pirólise puramente térmica de resíduos de óleo tem um alto rendimento de bio-óleo (~ 80%) devido à grande presença de compostos voláteis e baixa quantidade de cinzas. Além disso, o bio-óleo gerado por essa matéria prima tem propriedades superiores às do bio-óleo gerado pela pirólise da biomassa lignocelulósica, a exemplo de seu poder calorífico, que se situa na faixa de 30–47 MJ/kg (Su *et al.*, 2022a), frente aos valores de 16–19 MJ/kg provenientes da biomassa lignocelulósica (Kumar *et al.*, 2020).

2.3 PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA

Apesar de ser possível obter um alto rendimento de bio-óleo por meio do ajuste dos parâmetros operacionais supracitados, o bio-óleo produzido pela pirólise térmica é caracterizado por conter alto conteúdo de oxigênio, estando na faixa de 40–50% em processos de pirólise rápida (Haqbin *et al.*, 2022).

Essa alta quantidade de oxigênio confere características indesejadas ao bio-óleo, que dificultam sua utilização como combustível em motores de combustão convencionais, a exemplo de um baixo poder calorífico, alta viscosidade, miscibilidade parcial com combustíveis convencionais, alta corrosividade, bem como instabilidade relacionada a ocorrência de reações entre seus componentes ao longo do tempo (Kariim; Swai; Kivevele, 2022; Kumar *et al.*, 2020).

Nesse sentido, a utilização de catalisadores durante a pirólise tem sido alvo de estudos que visam a produção de um bio-óleo com menor conteúdo de oxigênio. A Tabela 2 apresenta o grau de desoxigenação, referente ao rendimento de produtos não oxigenados, do bio-óleo obtido da pirólise puramente térmica em comparação como o obtido da pirólise termocatalítica, com base em trabalhos da literatura. É possível observar que, de forma geral, a pirólise termocatalítica é mais eficiente na formação de bio-óleos com menor conteúdo de oxigênio.

Tabela 2 – Grau de desoxigenação do bio-óleo da pirólise térmica e da pirólise termocatalítica

Matéria prima	Condição	Desoxigenação (%)	Fonte
Palha de soja + borra (<i>soapstock</i>)	Sem catalisador ZSM-5/SiC	74,2 83,8	Jiang <i>et al.</i> (2019)
Ácido oleico	Sem catalisador Ni@CMK-3	6,6 48,9	Çakman; Ceylan; Balci (2023)
Oleato de metila	Sem catalisador HZSM-5	15,5 58,1	Padilha <i>et al.</i> (2022)
Resíduo de óleo	Sem catalisador Biocarvão ativado	72,0 > 98,7	Duan <i>et al.</i> (2020)

Fonte: O autor (2024).

A ação dos catalisadores se baseia na diminuição da energia de ativação das reações de conversão dos componentes do substrato e seus intermediários, como reações de craqueamento, aromatização, alquilação, hidrogenação, descarboxilação, dentre outras. Diferentes características texturais e químicas dos catalisadores exercem influência na seletividade dessas reações, sendo comum o estudo da influência da composição metálica dos catalisadores, visando a maximizar a desoxigenação e a formação de hidrocarbonetos de interesse (Shafizadeh *et al.*; 2023).

Apesar dos benefícios citados, os catalisadores utilizados na pirólise estão sujeitos a problemas como a desativação e redução da atividade catalítica devido a formação de coque. Nesse sentido, além de promover alta conversão e desoxigenação, busca-se o desenvolvimento de catalisadores com maior resistência e estabilidade catalítica, bem como menor seletividade a formação de precursores de

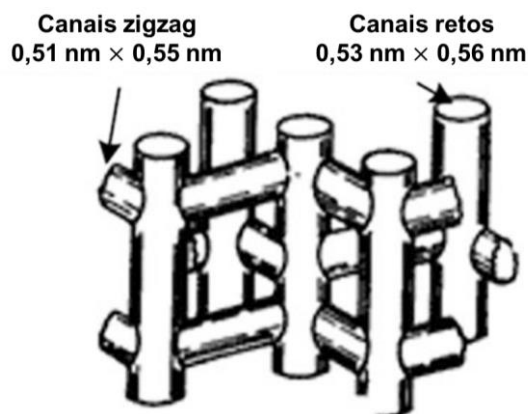
coque, sendo importante o conhecimento das características dos principais materiais utilizados para esse fim.

2.3.1 Catalisadores microporosos

As zeólitas micropososas, como ZSM-5 e HZSM-5, são aluminossilicatos, caracterizados por suas propriedades ácidas ajustáveis que são influenciadas pela razão entre os tetraedros $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ de sua composição, além de serem formadas por uma estrutura peculiar de canais e poros, conforme apresentado na Figura 4. A presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted em sua superfície faz com que esses materiais sejam eficientes em reações de desoxigenação e craqueamento, sendo seletivos a determinados compostos, como hidrocarbonetos aromáticos devido a sua estrutura de poros (Hongloi *et al.*, 2022; Deng *et al.*, 2023). Entretanto, essa classe de catalisadores está sujeita a rápida desativação por acúmulo de coque e bloqueio de seus poros (Shafizadeh *et al.*, 2023).

Altalhi *et al.* (2022) estudaram a aplicação da zeólita ZSM-5 modificada na pirólise catalítica de resíduos de óleos comestíveis e as propriedades do biocombustível gerado. Em termos gerais, as propriedades do biocombustível estiveram dentro recomendações da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Com base nos resultados, os autores também concluíram que o controle dos sítios ácidos de Lewis e/ou Brønsted na superfície dos catalisadores, por meio da adição de outros metais, pode ser uma alternativa para a melhora das propriedades dos biocombustíveis de pirólise.

Figura 4 – Estrutura da zeólita ZSM-5

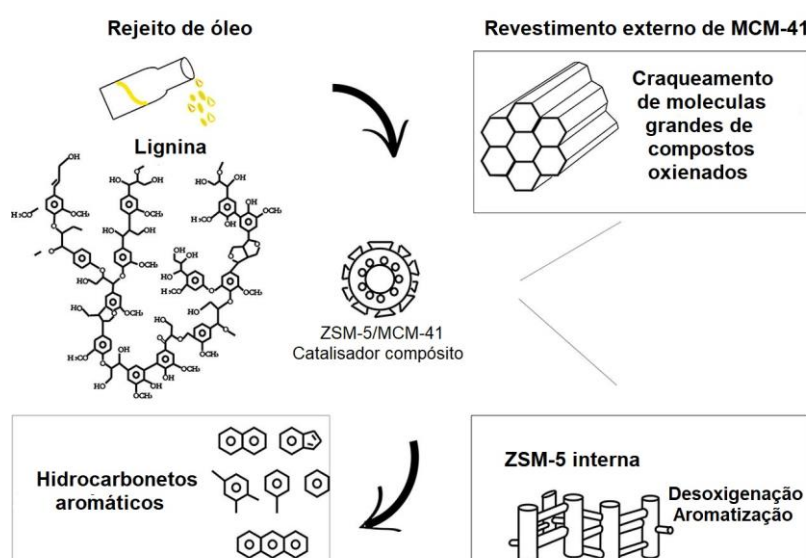


Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2020).

Além da melhoria nas propriedades do bio-óleo gerado na pirólise, proposta por Altalhi *et al.* (2022), é comum a associação de zeólitas com espécies metálicas, como metais de transição (e.g Ni, Cu, Mo, Ce), tendo em vista diminuir a formação de precursores de coque. Por outro lado, a impregnação pode levar a um menor rendimento de bio-óleo devido a uma maior extensão das reações de craqueamento (Shafizadeh *et al.*, 2023).

Outro tipo de zeólita utilizada na pirólise são as zeólitas hierárquicas, a exemplo da ZSM-5/MCM-41, que associa microporos e macroporos. Esses materiais são capazes de catalisar o craqueamento de compostos de maior comprimento de cadeia, conforme esquematizado na Figura 5. Entretanto, além de serem menos seletivos, é dito que a formação de coque nesses catalisadores é ainda mais pronunciada (Shafizadeh *et al.*, 2023).

Figura 5 – Esquema da conversão de biomassas por meio de zeólitas hierárquicas (MCM-41/ZSM-5)



Fonte: Adaptado de Zou *et al.* (2019).

2.3.2 Catalisadores mesoporosos

Catalisadores mesoporosos de sílica são caracterizados por possuírem alta área superficial e estabilidade térmica, entretanto, apresentam menor atividade catalítica na conversão da biomassa, quando comparados aos catalisadores microporosos. Nesse sentido, é comum sua utilização como suporte catalítico para

fases metálicas ativas, ou sua associação com zeólitas, visando maior estabilidade catalítica e menor formação de precursores de coque. (Shafizadeh *et al.*, 2023).

Outro tipo de catalisador mesoporoso bastante utilizado são as peneiras moleculares mesoporosas, como a MCM-41 e SBA-15. Como já citado anteriormente (Figura 5), essas zeólitas são capazes de catalisar a conversão de macromoléculas da biomassa. Entretanto, como característica negativa, se destaca sua baixa estabilidade térmica. Na literatura, é comum sua associação a outros materiais, como óxidos metálicos, tendo em vista a melhoria de suas propriedades catalíticas (Rong *et al.*, 2023).

J. Wang *et al.* (2023) investigaram o efeito da composição metálica em catalisadores de Mo/Al-MCM-41, utilizando diversos metais (Zr, Zn, Pt, Cu, Co, Ce, Ni), na pirólise do ácido oleico. Os resultados apontaram para uma atividade de desoxigenação, mediante descarboxilação e descarbonilação, na ordem: Ce>Cu>Zn>Ni>Zr~Pt>Co. Os autores atribuíram a boa atividade desoxigenante do catalisador Ce-Mo/Al-MCM-41 às vacâncias de oxigênio Ce-□-Mo, às propriedades texturais e aos sítios ácidos. O aumento da área específica e do volume de poros, proporcionado pelo Ce, foi benéfico para a formação de hidrocarbonetos, em especial os aromáticos, e o efeito sinérgico das espécies de Ce e MoO_x promoveu maior resistência ao coque. Com o catalisador 3Ce-1Mo/Al-MCM-41 foi obtido rendimento de hidrocarbonetos de 97,7%, sendo 75,3% de aromáticos constituídos principalmente de monoaromáticos (MAHs).

2.3.3 Carvão ativado

O carvão ativado, em especial o biocarvão, é um material de baixo custo e alta área específica, caracterizado pela presença de determinados grupos funcionais orgânicos em sua superfície, que conferem a ele boa atividade catalítica e estabilidade química. Entretanto, a seletividade geral a hidrocarbonetos de interesse por parte dos biocarvões é baixa (Mishra; Singh; Acharya, 2024; Shafizadeh *et al.*, 2023; Hongloi *et al.*, 2022).

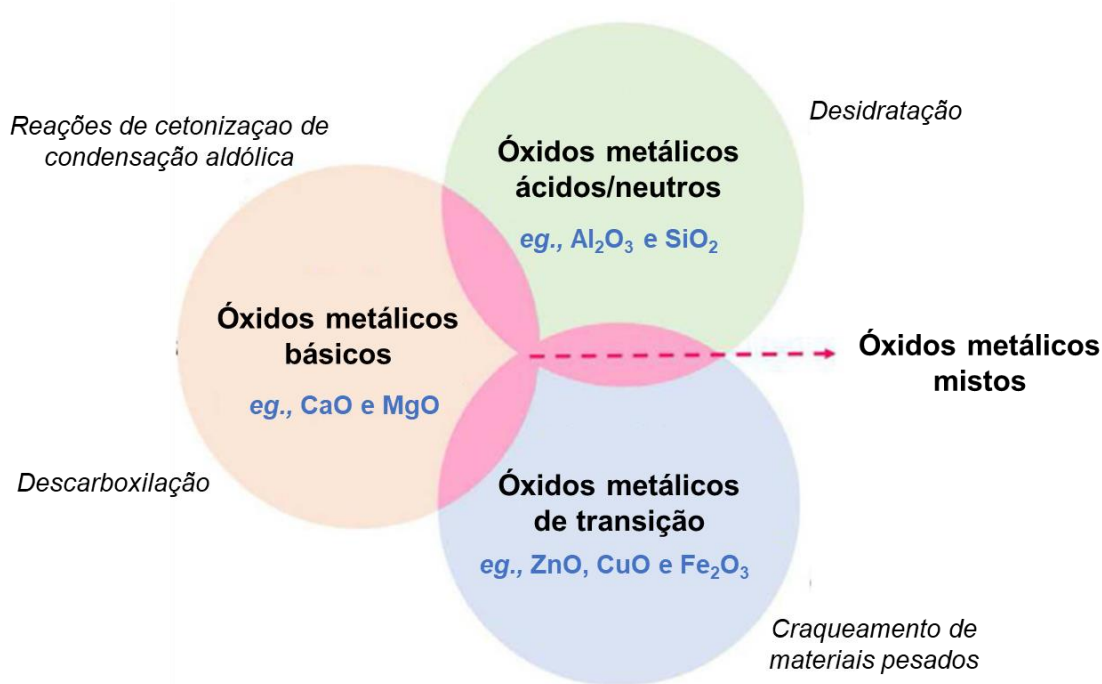
Duan *et al.* (2020) estudaram o efeito de catalisadores de carvão ativado, provenientes de espigas de milho ativadas com H₃PO₄, na pirólise rápida de um resíduo de óleo de milho (borra). Os autores relataram notável atividade catalítica na formação de hidrocarbonetos aromáticos C₆-C₁₆, com seletividade para querosene e

gasolina de até 98,8% e 91%, respectivamente. A concentração do agente de ativação, temperatura de pirólise e razão de catalisador tiveram forte influência na seletividade e rendimento do bio-óleo, tendo sido obtido máximo rendimento de bio-óleo, bem como seletividade a hidrocarbonetos na faixa do querosene e gasolina, a 500 °C.

2.3.4 Óxidos metálicos

Devido as suas propriedades redox e ácido-base, bem como a capacidade de promover preferencialmente determinadas reações de conversão, catalisadores de óxidos metálicos, como os óxidos metálicos ácidos, óxidos metálicos básicos e óxidos metálicos de transição, têm sido aplicados em reações de pirólise (Deng *et al.*, 2023; Shafizadeh *et al.*, 2023; Rong *et al.*, 2023; Gao *et al.*, 2023; Khalid *et al.*, 2022), como esquematizado na Figura 6. Além dos óxidos metálicos citados, também pode-se destacar a utilização de óxidos metálicos mistos (Sankaranarayanan; Won, 2024; Wu *et al.*, 2023).

Figura 6 – Catalisadores de óxidos metálicos aplicados na pirólise



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

2.3.4.1 Óxidos metálicos ácidos

Óxidos metálicos ácidos como o Al_2O_3 e óxidos ácidos como o SiO_2 apresentam vantagens relacionadas a sua porosidade, propriedades redox e características ácido-base (Deng *et al.*, 2023; Shafizadeh *et al.*, 2023). A Al_2O_3 , por exemplo, é eficiente na decomposição de ácidos graxos e triglicerídeos por meio de mecanismos de desoxigenação e transferência de hidrogênio moderada, relacionados aos seus sítios ácidos de Lewis (Hongloi *et al.*, 2022; Maher; Bressler, 2007; Wang *et al.*, 2019). Um exemplo é a transformação/desidratação de ácidos graxos (AG) em aldeídos por meio de um mecanismo que envolve a quimissorção do oxigênio presente na carbonila do AG, nos sítios ácidos de Lewis presentes na superfície da Al_2O_3 (Wang *et al.*, 2019). Outra vantagem desses catalisadores é a menor formação de compostos poliaromáticos, precursores de coque, devido à sua acidez moderada (Shafizadeh *et al.*, 2023).

2.3.4.2 Óxidos metálicos básicos

Óxidos metálicos básicos como MgO e CaO são conhecidos por suas características básicas, redox, eletrônicas e térmicas, sendo aplicados como catalisadores em diversos tipos de processos químicos, como na pirólise, onde têm demonstrado alta atividade catalítica na diminuição do conteúdo de oxigênio por meio de reações de descarboxilação, cetonização e condensação aldólica. Entretanto, esses catalisadores promovem menor formação de bio-óleo (Rong *et al.*, 2023; Shafizadeh *et al.*, 2023; Nabgan *et al.* 2023).

2.3.4.3 Óxidos metálicos de transição

Óxidos metálicos de transição (e.g., NiO , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 , CuO , MoO_3) têm atraído atenção especial devido ao seu custo de baixo a moderado, ampla disponibilidade e atividade catalítica satisfatória na pirólise de biomassas, em relação aos metais nobres, por meio de reações de craqueamento e desoxigenação que promovem a formação de uma ampla gama de produtos desoxigenados.

A escolha e ajuste da composição metálica desses catalisadores é de suma importância para otimização de sua atividade catalítica e seletividade (Li *et al.*, 2022; Nabgan *et al.*, 2023; Shafizadeh *et al.*, 2023; Zheng *et al.*, 2020). Gao *et al.* (2023) estudaram a pirólise de um resíduo de óleo lubrificante em presença de Fe_3O_4 . Estudos termogravimétricos demonstraram que o craqueamento do resíduo de óleo lubrificante se dividiu em três estágios: volatilização de pequenas moléculas; craqueamento de moléculas maiores e carbonização. Os autores identificaram H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e hidrocarbonetos leves como os principais produtos do craqueamento do resíduo de óleo a alta temperatura e demonstraram que a presença de catalisador teve efeito positivo no craqueamento e formação de gases.

Catalisadores de níquel estão entre os materiais de baixo custo mais utilizados em reações de pirólise por causa de sua notável atividade na quebra de ligações do tipo C–C e C–H; promoção de reações de hidrogenação e resistência mecânica (Nabgan *et al.*, 2023; Rong *et al.*, 2023). Çakman; Ceylan; Balci (2023) aplicaram o catalisador Ni@CMK-3, sintetizado por impregnação a umidade incipiente, na pirólise do ácido oleico a 350 °C e estudaram as reações de desoxigenação envolvidas. Os resultados demonstraram que o catalisador promoveu aumento da conversão global, do grau de desoxigenação, bem como da formação de moléculas menores. A reação não-catalítica teve ácidos carboxílicos como principais produtos (84,9%), já a reação catalítica gerou mais hidrocarbonetos (49,9%).

Entretanto, as condições de alta temperatura (> 500 °C) associadas a composição química das biomassas utilizadas na pirólise, fazem com que os catalisadores de Ni sofram inativação por sinterização ou com redução/inativação da atividade catalítica, pela deposição de carbono (coqueamento) em sua superfície (Nabgan *et al.*, 2023; Rong *et al.*, 2023).

Tendo em vista os problemas mencionados, é comum a utilização do óxido de Ni junto a suportes catalíticos, a exemplo de zeólitas, carvões ativados e óxidos metálicos (e.g MgO e Al_2O_3), podendo essa associação contribuir para a seletividade catalítica, por meio da promoção de reações específicas, como descarboxilação, decarbonilação e aromatização. Nesse sentido, pode-se promover a formação de um bio-óleo de maior qualidade, com maior rendimento, ao diminuir a formação de gases não condensáveis e aumentar a formação de hidrocarbonetos de interesse e de maior comprimento de cadeia de carbonos (Nabgan *et al.*, 2023; Hongloi *et al.*, 2022).

Além de suportes catalíticos, é comum a associação do níquel com metais auxiliares, a exemplo de metais alcalinos terrosos, terras raras e metais de transição (eg. Fe, Cu, Mo, etc.). O uso de metais auxiliares também tem por objetivo a melhoria da atividade, estabilidade e resistência catalítica. Tais objetivos podem ser alcançados por meio do aumento da dispersão das espécies de Ni na superfície dos catalisadores; da diminuição da formação de precursores de coque ou por meio da formação de ligas metálicas de Ni mais resistentes à deposição de carbono (Rong *et al.*, 2023).

A adição de Cu a catalisadores de Ni, por exemplo, resulta em uma maior dispersão e redutibilidade do Ni, menor formação de coque, bem como maior atividade catalítica e seletividade a reações de descarboxilação (Eschenbacher; Fennell; Jensen, 2021; Zhang *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2020). Zhang *et al.* (2018), ao estudarem a desoxigenação do ácido oleico, verificaram que a adição de Cu também contribui para o aumento da atividade catalítica do Ni em reações de hidrogenação *in situ*. Zheng *et al.* (2020), por sua vez, estudaram o efeito da temperatura e da razão de mistura de Ni–Cu, suportados em MCM-41, na pirólise catalítica *ex situ* do ácido oleico. A reação a 500 °C com catalisador Cu–Ni/MCM-41 de razão metálica 1:2 foi a mais eficiente em termos de desoxigenação (86%). Os autores observaram que a adição de cobre suprimiu a formação de coque, o que contribuiu para uma boa estabilidade catalítica observada em um teste de três ciclos de regeneração.

Conforme já mencionado, o alto conteúdo de oxigênio no bio-óleo da pirólise torna imprescindível a utilização de catalisadores com poder desoxigenante. Nesse sentido, também é comum a associação do Ni com metais oxofílicos, como o ferro e o molibdênio. Catalisadores de Mo, por exemplo, são reportados como promotores de mecanismo de cisão C–O (Lup *et al.*, 2017), sendo utilizados em reações de pirólise e desoxigenação em atmosfera inerte (Tian *et al.* 2023; Krobkrong *et al.*, 2018).

Krobkrong *et al.* (2018) estudaram o efeito da composição metálica de catalisadores de molibdênio na desoxigenação do ácido oleico em atmosfera inerte (N₂). Dentre os materiais estudados, os catalisadores de NiMo/ γ -Al₂O₃ foram os que promoveram maior conversão e desoxigenação, tendo também apresentado satisfatória estabilidade catalítica. Através da análise dos produtos gerados, os autores também concluíram que as reações de descarboxilação e descarbonilação estiveram entre as principais rotas reacionais de remoção de oxigênio.

2.3.4.4 Óxidos metálicos mistos

Tendo em vista a importância do método de síntese na estrutura e atividade dos catalisadores de óxidos metálicos, nos últimos anos tem-se buscado novas configurações catalíticas, visando a contornar limitações reacionais. Dentre os novos catalisadores estudados, óxidos metálicos mistos se destacam.

Esses materiais permitem explorar propriedades ácidas e efeitos sinérgicos intermetálicos entre diversos óxidos ácidos, básicos e metais de transição, por meio da modulação da composição desses metais, que estão presentes de forma altamente dispersa e homogênea na estrutura do catalisador. Assim, óxidos mistos têm sido aplicados na pirólise catalítica de biomassas (Sankaranarayanan; Won, 2024; Wu *et al.*, 2023).

Barbosa *et al.* (2021) estudaram a aplicação de óxidos mistos de Mg-Al, derivados de compostos do tipo hidróxidos duplos lamelares (HDL), na pirólise solar catalítica *ex situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. Os autores obtiveram 38,55% de rendimento de bio-óleo, com 32,65% de hidrocarbonetos, em condições ótimas de tempo de reação, quantidade de biomassa e razão catalítica.

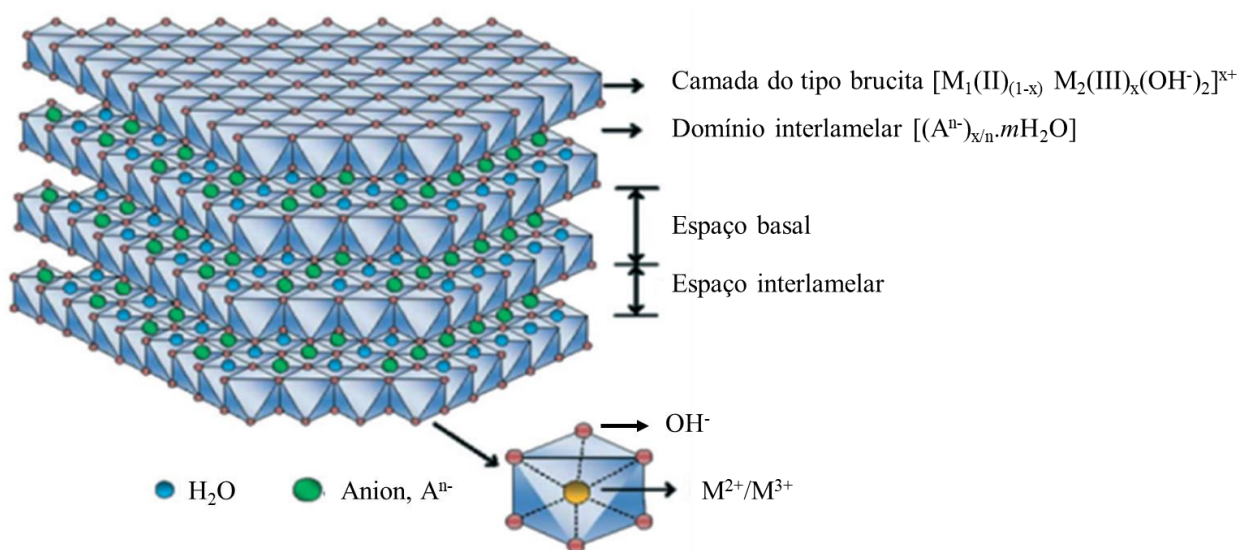
Arias *et al.* (2022) estudaram a aplicação de óxidos metálicos mistos de Ce-NiAl e Zr-NiAl, derivados de compostos do tipo HDL, na pirólise de resíduo de óleo de soja. Os resultados demonstraram que a utilização de catalisadores fez aumentar a formação de hidrocarbonetos, tendo sido observada significativa influência da composição metálica no grau de desoxigenação, formação de precursores de coque e seletividade a determinadas classes de compostos, como alquilbenzenos e 1-alcenos.

Yang *et al.* (2024) estudaram o efeito de óxidos mistos de Ni/Al, derivados de compostos do tipo HDL, sintetizados com diferentes razões metálicas, na pirólise rápida catalítica da lignina. O catalisador Ni₃Al₃-MMO, de maior área superficial (172,8 m² g⁻¹) e tamanho de poros (14,8 nm), apresentou maior eficiência na remoção de compostos oxigenados e maior seletividade para hidrocarbonetos alifáticos e monoaromáticos, além de ter gerado menor formação de compostos poliaromáticos precursores de coque, quando comparado a zeólitas comumente utilizadas na pirólise rápida catalítica.

2.4 ÓXIDOS MISTOS OBTIDOS ATRAVÉS DE PRECURSORES DO TIPO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os catalisadores de óxidos mistos podem ser obtidos a partir de precursores do tipo HDL (hidróxidos duplos lamelares), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita (Figura 7), cuja fórmula geral é dada por $[M(II)_{(1-x)}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$; a composição da lamela pela fórmula $[M(II)_{(1-x)}M(III)_x(OH)_2]^{x+}$ e a composição interlamelar pela fórmula $[(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$. A^{n-} é o ânion de compensação; $M(II)$ o cátion divalente e $M(III)$ o cátion trivalente. Esses precursores apresentam algumas vantagens, como estabilidade térmica, alta capacidade de adsorção; habilidade de troca iônica; acidez e basicidade adaptável (Yan *et al.*, 2017; Kaneda; Mizugaki, 2019).

Figura 7 – Hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como hidrotalcitas



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

2.4.1 Estrutura de compostos do tipo hidróxido duplo lamelar

Em relação a estrutura dos HDLs, os cátions presentes nas camadas do tipo brucita são responsáveis por uma carga total positiva nesta região. Esta carga é compensada por ânions A^{n-} presentes na região interlamelar, onde também há a presença de água. Sendo assim, a estrutura dos HDLs é formada por hidróxidos duplos em camadas com ânions de compensação e água no espaço interlamelar (Kaneda; Mizugaki, 2019; Yan *et al.*, 2017). Por exemplo, a hidrotalcita

$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de ocorrência natural, contém camadas $[\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ do tipo brucita. Por outro lado, o espaço interlamelar contém CO_3^{2-} como ânion de compensação. Os íons Mg^{2+} , que podem ser substituídos por Al^{3+} , formam octaedros através de coordenação com seis íons OH^- , semelhante ao destaque da Figura 7. O conjunto desses octaedros, por sua vez, forma camadas bidimensionais do tipo brucita (Kaneda; Mizugaki, 2019).

Diversos cátions divalentes e trivalentes podem fazer parte da estrutura dos HDL sintéticos, sendo mais comum a utilização de elementos do terceiro e quarto período da tabela periódica (Yan *et al.*, 2017). Em geral, os metais bivalentes podem formar compostos do tipo HDL quando utilizados como único metal M^{2+} da estrutura, exceto o Cu^{2+} que apenas forma HDL quando combinado a outro cátion bivalente, desde que utilizada uma razão $\text{Cu}^{2+}/\text{M(II)} \leq 1$. A explicação para esta limitação está na natureza do cátion Cu^{2+} , que forma compostos sujeitos ao efeito de Jahn-Teller, que compreende a deformação espontânea da geometria octaédrica coordenada (Figura 7). Nesse sentido, devido à proximidade dos íons Cu^{+2} , em razões $\text{Cu}^{+2}/\text{M(II)} > 1$ ocorre a formação de compostos de cobre com geometria octaédrica distorcida. Portanto, apenas em razões $\text{Cu}^{+2}/\text{M(II)} \leq 1$ os íons de Cu^{+2} estão suficientemente separados de forma a não causar distorções no arranjo octaédrico (Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991).

Além das espécies metálicas utilizadas, a razão $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ também é de grande importância nos HDLs. A razão molar do metal M^{3+} , comumente chamada de x , tem forte influência na cristalinidade desses materiais e na formação de fases metálicas segregadas. Altas concentrações de metal trivalente (altos valores de x) podem levar a formação de fases M(III)(OH)_3 segregadas, já altas concentrações de metal divalente (baixos valores de x) podem levar a formação de fases M(II)(OH)_2 segregadas (Arias *et al.*, 2018; Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991). Nesse sentido, é comum a citação de uma faixa ótima para a razão molar x , tendo em vista a formação da estrutura dos HDLs, sendo ela 0,2–0,33 (Aguilera; Palacio; Faro, 2019; Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991).

A razão molar do metal M^{3+} permitida para formação da estrutura dos HDL, entretanto, pode ter dependência com o ânion de compensação utilizado. Apesar da formação de fases segregadas Al(OH)_3 , autores demonstram que é possível obter compostos do tipo HDL com valores de x superiores à faixa ótima quando o tereftalato é utilizado como ânion de compensação. Devido ao seu tamanho e estrutura

eletrônica, caracterizada pela presença de cargas negativas em lados opostos da molécula, o ânion tereftalato ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$) permite um maior distanciamento entre as camadas do tipo brucita, contribuindo assim para uma maior estabilização da estrutura, tendo em vista a redução da repulsão eletroestática entre as camadas do HDL (Aguilera; Palacio; Faro, 2019; Arias *et al.*, 2018).

Na literatura são citados diversos métodos de produção de HDLs sintéticos contendo uma variedade de cátions em suas camadas e ânions de diferentes cargas e características geométricas na região interlamelar, a exemplo dos métodos de coprecipitação; sol-gel; microondas/sonicação; mecanoquímica; triboquímica; métodos hidrotermais e o método da uréia. No ANEXO A encontra-se um resumo das principais características dos métodos de síntese dos HDLs, destacando-se o método de coprecipitação por seu baixo custo energético e possibilidade de obtenção de HDLs cristalinos (Conterosito *et al.*, 2018).

2.4.2 Características dos hidróxidos duplos lamelares (HDL)

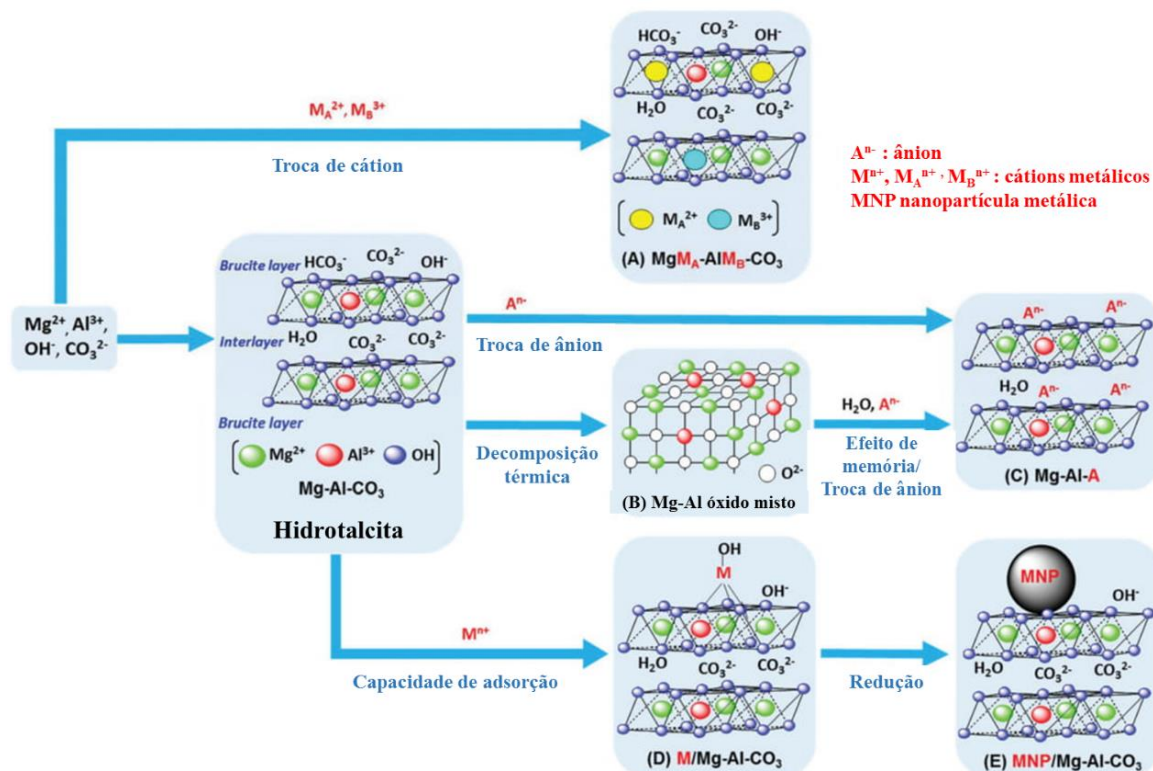
Todos os aspectos estruturais citados anteriormente conferem aos HDL características especiais que possibilitam o emprego de diversas estratégias de design catalítico, conforme a Figura 8, podendo-se destacar a possibilidade de formação de óxidos mistos por decomposição térmica ao fim dos processos (Yan *et al.* 2017; Kaneda; Mizugaki, 2019).

Dentre as características vantajosas dos HDL ligadas à sua estrutura, citadas por Yan *et al.* (2017) e Kaneda & Mizugaki (2019), destacam-se:

1. Basicidade ajustável: A basicidade dos HDL depende do tipo de cátion e ânion presente na estrutura e da razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ do material, razão essa que geralmente determina a basicidade do óxido misto obtido através da calcinação do HDL;
2. Habilidade de troca iônica de cátions na camada lamelar e de ânions na região interlamelar;
3. Capacidade de adsorção: A basicidade fraca e habilidade de troca iônica torna os HDL bons adsorventes para determinados adsorbatos;
4. Estabilidade térmica de seus derivados óxidos mistos: Os compostos do tipo HDL são facilmente convertidos em óxidos metálicos mistos através de calcinação, tendo em vista que os grupos hidroxilas e íons presentes na

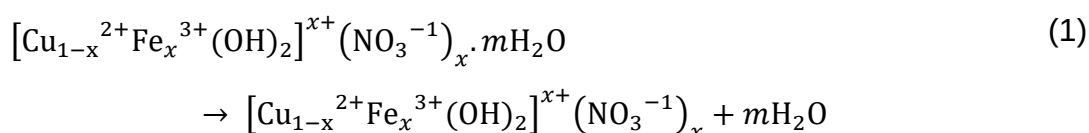
composição interlamelar são, em geral, facilmente decompostos. Esses óxidos mistos homogêneos são estáveis termicamente e apresentam, além de pequeno tamanho de cristal, alta área superficial e propriedades básicas consideráveis (Yan *et al.*, 2017).

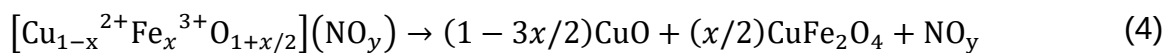
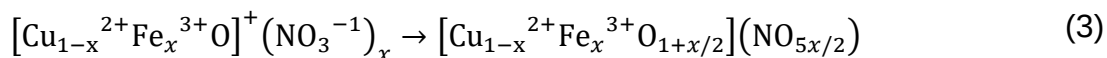
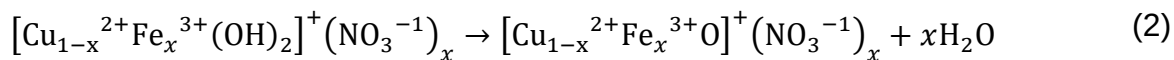
Figura 8 – Estratégias para o design catalítico de compostos do tipo HDL e derivados



Fonte: Adaptado de Kaneda; Mizugaki (2019)

O processo de decomposição térmica dos HDL e correspondente formação dos óxidos mistos geralmente ocorre em temperaturas inferiores a 500 °C. Yan *et al.* (2017) descrevem que o processo de formação dos óxidos mistos derivados do HDL CuFe-HDL-NO₃ compreende o desprendimento da água presente na superfície e na região interlamelar, sob temperaturas moderadas (Equação 1), com manutenção da estrutura do material; decomposição dos grupos hidroxila estruturais na camada lamelar (Equação 2) e dos ânions da camada interlamelar (Equação 3), sob altas temperaturas, e segregação dos óxidos (Equação 4):





2.4.3 Caracterização físico-química de compostos de tipo hidróxido duplo lamelar (HDL)

Dentre as principais técnicas de caracterização dos HDLs, destacam-se a difração de raios-X (DRX), as análises termogravimétricas (TG/DTG) e a espectroscopia na região do infravermelho (IR), que fornecem importantes informações sobre a estrutura dos materiais.

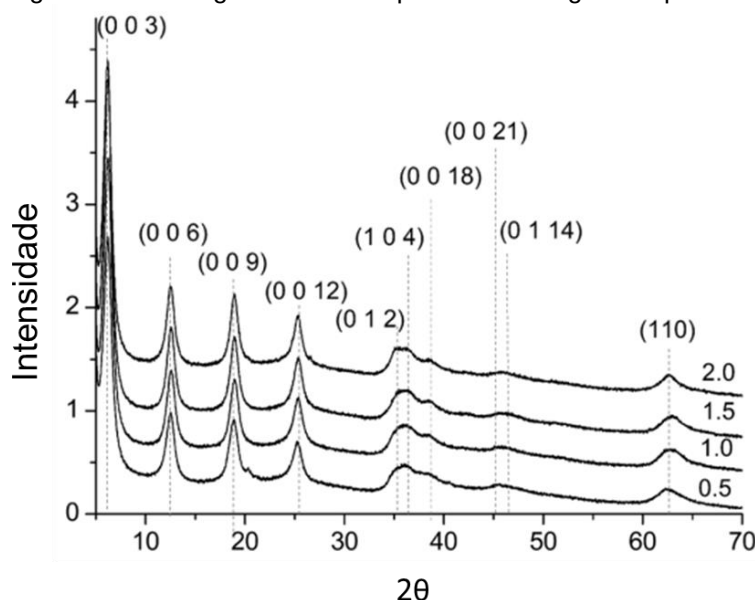
2.4.3.1 Difração de raios-X de compostos do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL)

Através da técnica de difração de raios-X é possível analisar a estrutura cristalina dos HDL e calcular parâmetros importantes como a distância basal e a distância interlamelar. Os compostos do tipo HDL apresentam picos de reflexão característicos da sua composição. O difratograma de HDLs cristalinos de Ni-Al e derivados, por exemplo, é caracterizado pela presença de quatro picos bem definidos em ângulos $2\theta < 30^\circ$, relacionados às distâncias basais dos planos (003), (006), (009) e (0012), respectivamente, e dois picos de menor intensidade presentes em ângulos $2\theta > 30^\circ$ (Rodrigues *et al.*, 2022; Aguilera; Palacio; Faro, 2019; Newman; Jones, 1998), conforme demonstrado na Figura 9.

A distância basal (c'), demonstrada anteriormente na Figura 7, é definida como a soma do espaço interlamelar mais a espessura da camada do tipo brucita e pode ser calculada por meio das reflexões (003), (006), (009) e (0012) conforme a fórmula $c' = d(003) = 2d(006) = 3d(009) = 4d(0012)$. O cálculo dessa distância é importante para a identificação da composição interlamelar dos HDLs, tendo em vista que sua subtração pela espessura da camada do tipo brucita (aproximadamente 4,8 Å) corresponde ao tamanho vertical do ânion de compensação do HDL (Rodrigues *et al.*, 2022; Arias *et al.*, 2021). A presença de mais de um ânion de compensação pode

resultar em diferentes valores de c' para o mesmo material (Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991).

Figura 9 – Difratogramas de compostos de NiMgAl do tipo HDL



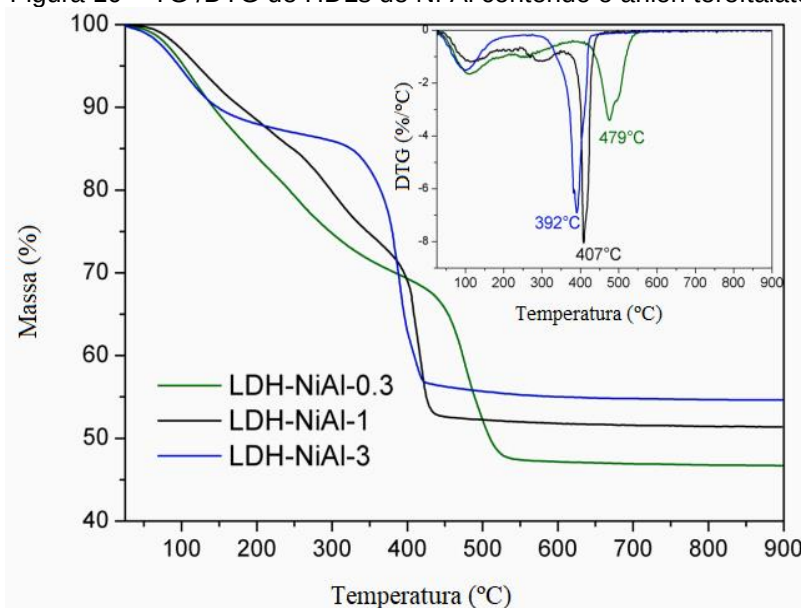
Fonte: Adaptado de Rodrigues *et al.* (2022)

Os parâmetros de rede (c e a) da célula unitária da estrutura cristalina também são calculados através das reflexões do difratograma. O parâmetro de rede c é um múltiplo de c' , dado pela fórmula $c = 3c'$, sendo então dependente do tamanho ânion de compensação. O parâmetro de rede a está relacionado a reflexão (110), através da expressão $a = 2d(110)$, sendo dependente da natureza dos cátions utilizados e da razão x (Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991). Em HDLs de NiAl, o plano (110) está associado a reflexão em $2\theta \sim 62^\circ$ (Aguilera; Palacio; Faro, 2019).

2.4.3.2 Análise termogravimétrica de compostos do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL)

Conforme já citado, a decomposição térmica dos HDLs, que leva a formação de óxidos mistos, geralmente é caracterizada por três eventos de perda de massa característicos: perda da água adsorvida e presente na região interlamelar; desidroxilação das camadas do tipo brucita, e decomposição do ânion de compensação (Kooli *et al.*, 1996), conforme pode ser observado na Figura 10, referente ao HDL de Ni-Al contendo tereftalato como ânion de compensação.

Figura 10 – TG /DTG de HDLs de Ni-Al contendo o ânion tereftalato



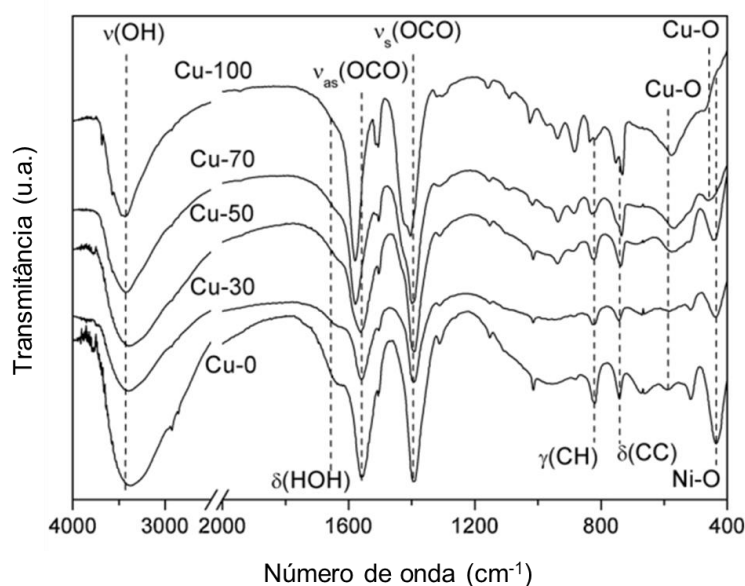
Fonte: Adaptado de Arias *et al.* (2021).

O evento de perda de massa relativo à decomposição dos ânions de compensação pode apresentar mais de um estágio caso diferentes ânions estejam presentes no espaço interlamelar. Além disto, esse evento pode ser influenciado pela composição metálica da amostra. Arias *et al.* (2021) relataram que o óxido de níquel (NiO) catalisou a reação de combustão do tereftalato, fazendo com que a decomposição ocorresse em temperaturas menores, conforme o aumento da fração de Ni na amostra (Figura 10).

2.4.3.3 Espectroscopia no infravermelho (IR) de compostos do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL)

As análises de IR são úteis para a identificação de ânions presentes na região interlamelar dos HDL, além de trazer informações sobre as ligações dos metais que compõe as camadas do tipo brucita (Lopes *et al.*, 2018; Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991; Arias *et al.*, 2018). A presença do ânion tereftalato na estrutura de HDLs, por exemplo, é caracterizada por bandas de absorção por volta de 1390 e 1560 cm^{-1} , relacionadas a vibrações C=O do grupo carboxilato e por bandas em 820 e 740 cm^{-1} , referentes às vibrações do anel aromático do ânion (Rodrigues *et al.*, 2022; Aguilera; Palacio; Faro, 2019; Lopes *et al.*, 2018), conforme exemplificado na Figura 11.

Figura 11 – Espectros FTIR de HDLs de NiAl e CuNiAl contendo o ânion tereftalato



Fonte: Adaptado de Lopes *et al.* (2018)

Bandas características das ligações metálicas das camadas do tipo brucita são localizadas em faixas de números de onda menores, como é o caso das vibrações Ni–O, bem como das ligações Al–O que compõem as unidades octaédricas AlO_6 , localizadas entre 980 e 1020 cm^{-1} (Arias *et al.*, 2013). Os espectros IR de HDLs também apresentam absorções relacionadas ao alongamento $\nu(\text{OH})$ de grupos OH^- e das moléculas de água interlamelares (3000-3700 cm^{-1}), bem como à deformação angular $\delta(\text{H–O–H})$ das moléculas de água ($\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$) que compõe a estrutura dos HDLs (Lopes *et al.*, 2018).

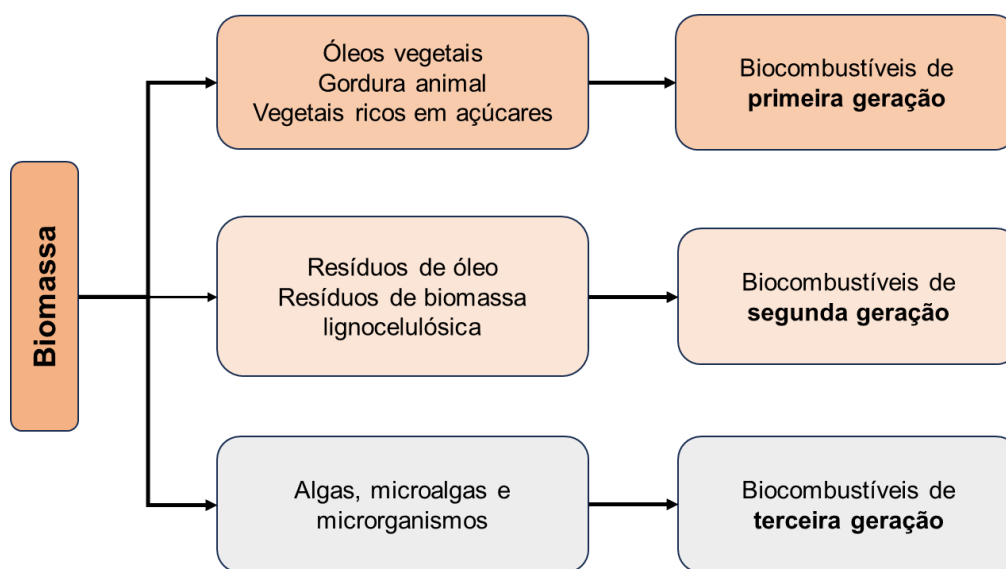
2.5 PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE ÓLEOS VEGETAIS

Como discutido anteriormente, o tipo de matéria prima utilizada na pirólise é importante para a obtenção de um bio-óleo de boa qualidade e com bom rendimento. Entretanto, outros fatores como disponibilidade, custo e concorrência com o consumo de alimentos por parte da matéria prima, também devem ser levados em conta. Nesse sentido, os biocombustíveis são geralmente categorizados com base no tipo de biomassa utilizada, conforme esquematizado na Figura 12.

Os biocombustíveis de primeira geração são geralmente produzidos a partir de matérias primas como óleos vegetais, gordura animal e biomassas ricas em açúcares. Entretanto, apesar de haver processos industriais bem estabelecidos de conversão

dessas matérias primas, são levantadas objeções quanto sua utilização como alternativa aos combustíveis derivados do petróleo, tendo em vista sua competição com a indústria alimentícia e problemas ambientais relacionados ao uso de terras plantáveis (Igliński; Kujawski; Kielkowska, 2023; Kurowska *et al.*, 2020).

Figura 12 – Classes de biocombustíveis



Fonte: O autor (2024).

Os biocombustíveis de segunda geração, por sua vez, utilizam matérias primas que não estão sujeitas às limitações supracitadas, a exemplo de resíduos da produção e uso de óleos vegetais (Azahar *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2023; Muhbat; Tufail; Hashimi, 2021), resíduos lignocelulósicos da agricultura (Arenas; Navarro; Martínez, 2019), gorduras e graxas (Menezes; Suarez; Ghesti, 2022), dentre outros. Os biocombustíveis de terceira geração são derivados de algas, microalgas e determinados microrganismos, sendo caracterizados por um excelente rendimento de bio-óleo, entretanto, o alto custo e baixa produtividade dessa matéria prima dificultam sua ampla utilização (Su *et al.*, 2022a).

Nesse contexto, aliando baixo custo e alta disponibilidade, os resíduos de óleo, se destacam como matéria prima para a produção de biocombustíveis de segunda geração com alta qualidade. Os resíduos de óleo, a exemplo do óleo de fritura, são subprodutos do dia a dia de muitas famílias, bem como de diversas atividades industriais e agrícolas. Dados recentes mostram que a produção mundial de resíduos

de óleo de cozinha e óleo lubrificante superam 55 milhões de toneladas por ano (Su *et al.*, 2022a; Wang *et al.*, 2021).

Com o crescimento populacional, o aumento da geração de resíduos tem se tornado um problema a ser gerenciado. Os resíduos de óleo são muitas vezes substâncias perigosas aos seres humanos e com potencial de alto impacto ambiental (Wang *et al.*, 2021; Su *et al.*, 2022a). Nesse sentido, a conversão desses materiais em biocombustíveis e produtos de valor agregado é interessante tanto do ponto de vista econômico, como socioambiental.

Dentre as técnicas de conversão desses resíduos, a pirólise tem ganhado atenção frente a outras técnicas, como a transesterificação, pela possibilidade de gerar combustíveis com propriedades semelhantes aos combustíveis atualmente utilizados em motores a combustão, conforme pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3 – Comparativo entre as propriedades físico-químicas do diesel e do bio-óleo derivado da pirólise não catalítica de resíduos de óleo

	HHV (MJ/kg)	Viscosidade (mm²/s)	Massa específica (kg/m³)
Bio-óleo	30–47	2,30–8,95	860
Diesel	47	2,46	820

Fonte: Su *et al.* (2022a); Harisankar *et al.* (2024).

Apesar das vantagens citadas, o bio-óleo derivado de resíduos de óleo apresenta alta acidez, o que impede sua utilização direta como combustível. A solução para este problema pode estar na utilização de catalisadores durante a pirólise, tendo em vista seu potencial de diminuição da acidez do bio-óleo por meio da diminuição do conteúdo de compostos oxigenados, em especial os ácidos graxos (Su *et al.*, 2022a; Wang *et al.*, 2021; Deng *et al.*, 2023). A utilização de catalisadores eficientes na conversão de ácidos graxos é importante quando se discute a conversão de resíduos de óleo, tendo em vista que os óleos vegetais, que dão origem aos resíduos, são ricos em triglicerídeos que por sua vez são decompostos em ácidos graxos de diversos tipos, em especial os contendo 12 a 22 carbonos, conforme mostrado na Tabela 4 (Wang *et al.*, 2021).

Jiang *et al.* (2019) estudaram co-pirólise de palha de soja e resíduo de óleo de soja (borra) na ausência e presença de catalisadores SiC, ZSM-5 e do compósito ZSM-5/SiC. A presença de catalisador promoveu maior formação de aromáticos e

diminuição na proporção de oxigenados no bio-óleo. A reação a 450 °C, com razão de borra e palha de 1:1, bem como matéria-prima e catalisador de 2:1, teve como produtos principais aromáticos (73,56%) e oxigenados (11,11%). Testes de reuso mostraram estabilidade na atividade do catalisador compósito.

Tabela 4 – Principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais

Estrutura química	Nome	Forma abreviada
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	Ácido láurico	C12:0
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$	Ácido mirístico	C14:0
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$	Ácido palmítico	C16:0
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	Ácido margárico	C17:0
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$	Ácido esterático	C18:0
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$	Ácido eicosanóico	C20:0
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$	Ácido beénico	C22:0
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	Ácido palmitoléico	C16:1
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	Ácido oleico	C18:1
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	Ácido gadoléico	C20:1
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	Ácido erúico	C22:1
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	Ácido linoléico	C18:2
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	Ácido eicosadienóico	C20:2
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Ácido linolênico	C18:3
$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	Ácido ricinoleico	12-OH C18:1

Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2021).

Wang *et al.* (2020) estudaram a efeito da temperatura, presença de catalisador e grau de insaturação de carbonos na pirólise de resíduo de óleo vegetal (borra) e de sais de ácidos graxos, tais quais estearato de sódio (C18), palmitato de sódio (C16), oleato de sódio (C18:1) e linoleato de sódio (C18:2). Os autores relataram que o catalisador HZSM-5 promoveu maior formação de hidrocarbonetos aromáticos e menor formação de compostos oxigenados, sendo xileno e tolueno os produtos de maior seletividade. O aumento do grau de insaturação dos ácidos graxos promoveu maior formação de hidrocarbonetos poliaromáticos, que são precursores de coque.

2.6 MECANISMOS DA PIRÓLISE DE ÓLEOS E RESÍDUOS DE ÓLEOS

Tendo em vista que os resíduos de óleos são formados principalmente de triglicerídeos e ácidos graxos derivados, torna-se importante conhecer as principais rotas reacionais envolvidas na conversão desses compostos durante a pirólise. Nesse sentido, mecanismos de conversão de triglicerídeos e ácidos graxos, provenientes de variados tipos de resíduos de óleo, têm sido propostos nos últimos anos. De forma geral, sabe-se que muitos tipos de reações, como craqueamento, isomerização, ciclização, aromatização, polimerização oligomerização, descarboxilação, descarbonilação, dentre outras, estão envolvidas na pirólise de óleos vegetais e resíduos de óleo.

No que diz respeito à conversão de triglicerídeos saturados, um mecanismo de 16 etapas reacionais, proposto por Chang & Wan (1947), é amplamente aceito e citado em trabalhos que tratam de reações de craqueamento, como a pirólise, estrando descrito na Figura 13 (Maher; Bressler, 2007; Su *et al.*, 2022a).

Conforme pode ser observado no mecanismo proposto por Chang & Wan (1947), inicialmente os triglicerídeos saturados são convertidos em ácidos graxos, acroleínas e cetenos. Posteriormente, esses produtos passam por reações de decomposição/desoxigenação. Os ácidos graxos, especificamente, passam por reações de descarboxilação e cetonização. Os hidrocarbonetos provenientes das reações de decomposição também são submetidos a diversos tipos de reações, como craqueamento, isomerização, ciclização, aromatização, polimerização e hidrogenação

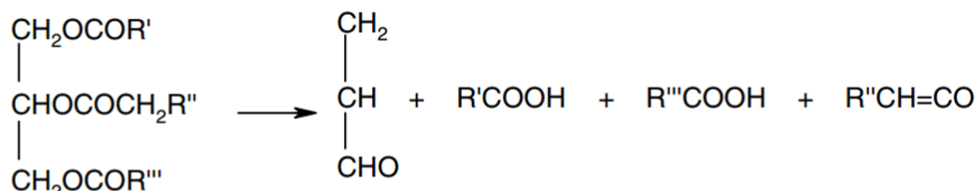
Os triglicerídeos insaturados, por sua vez, também atraem atenção da literatura, tendo em vista sua abundante presença em resíduos de óleo (Wang *et al.*, 2021). Conforme pode ser visto na Figura 14, apesar de algumas diferenças, como a formação de radicais, os triglicerídeos insaturados também sofrem reações de craqueamento, descarboxilação e descarbonilação, gerando hidrocarbonetos, que também estão sujeitos às reações da Figura 13.

As reações de craqueamento C–C de ácidos graxos insaturados derivados de triglicerídeos ocorrem preferencialmente em posições α , β à insaturação (Santos *et al.* 2020; Maher; Bressler, 2007). Além disso, a presença de insaturações faz com que o mecanismo de Dies-Alder esteja presente na conversão de dienos em cicloalcenos, que podem sofrer desidrogenação para formação hidrocarbonetos aromáticos (Wang, J. *et al.*, 2023). Destaca-se que as insaturações tornam o uso de catalisadores ainda

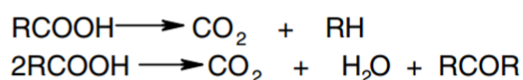
mais necessário para uma completa e rápida conversão dessas matérias primas, por meio das reações citadas.

Figura 13 – Mecanismos envolvidos na pirólise de triglicerídeos saturados

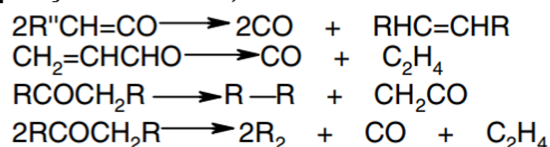
(1) Decomposição do triglicerídeo



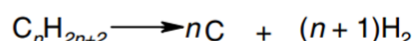
(2) Descarboxilação e cetonização de ácidos graxos



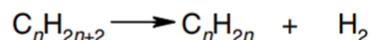
(3) Decomposição de cetenos, cetonas e acroleínas



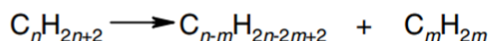
(4) Decomposição em elementos



(5) Desidrogenação de parafinas

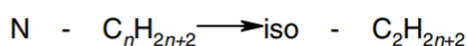


(6) Decomposição por quebra de parafinas

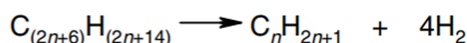


(7) Alquilação de parafinas. Reverso de (6)

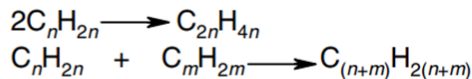
(8) Isomerização de parafinas



(9) Ciclização aromática de parafinas



(10) Polimerização de olefinas



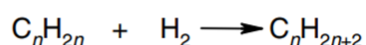
(11) Despolimerização de olefinas. Reverso de (10)

(12) Decomposição de olefinas em diolefinas

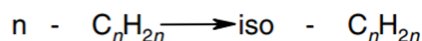
(13) Decomposição de olefinas em hidrocarbonetos acetilénicos

(14) Aromatização ou ciclização de olefinas

(15) Hidrogenação de olefinas



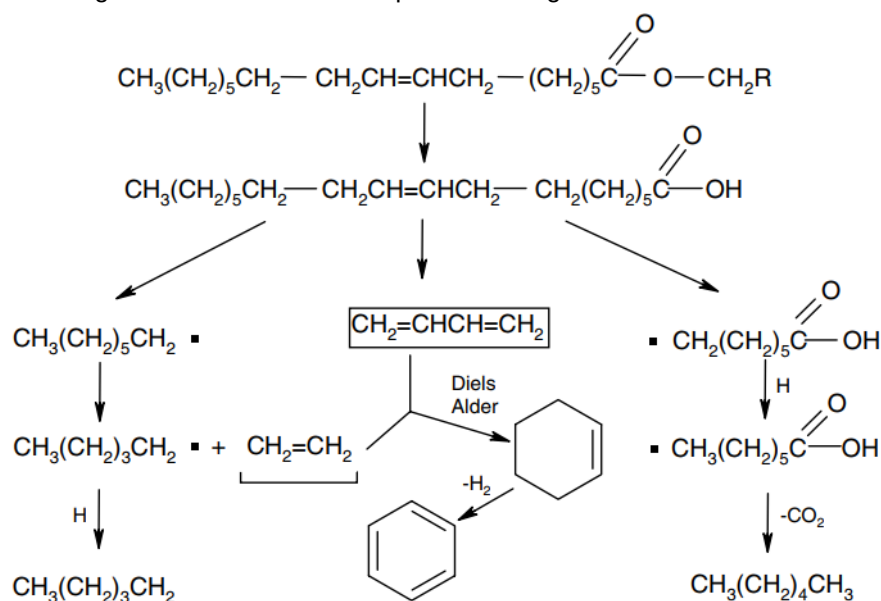
(16) Isomerização de olefinas



Fonte: Adaptado de Maher; Bressler (2007).

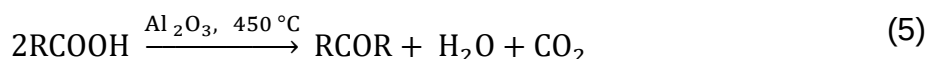
A utilização de catalisadores pode favorecer a ocorrência de rotas específicas de conversão de triglicerídeos e ácidos graxos. A Al_2O_3 , por exemplo, contém sítios ácidos de Lewis em sua superfície que podem se ligar ao oxigênio da carbonila de triglicerídeos ou ácidos graxos, promovendo suas decomposições por meio de reações de transferência de hidrogênio, a exemplo da conversão de ácidos graxos em aldeídos e H_2O (Wang *et al.*, 2019).

Figura 14 – Mecanismo da pirólise de triglicerídeos insaturados



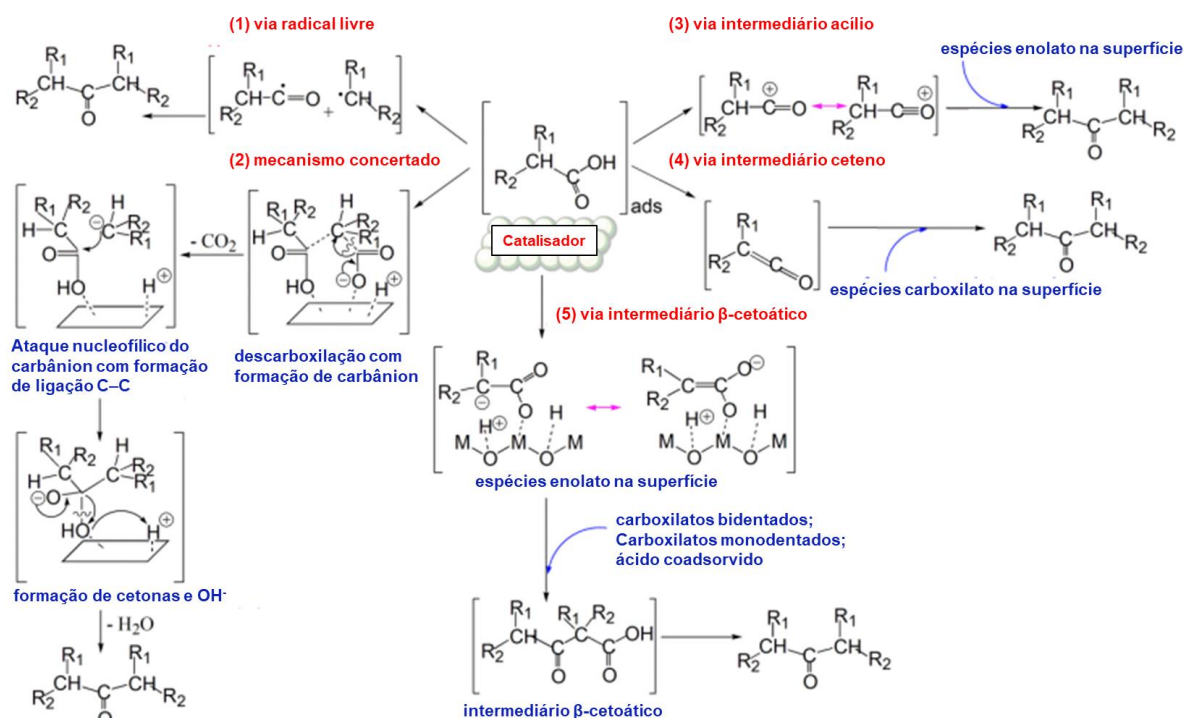
Fonte: Maher; Bressler (2007).

Conforme demonstrado na rota 2 da Figura 13, a cetonização é um passo importante na desoxigenação térmica de ácidos graxos, tendo em vista a ocorrência de descarboxilação e desidratação. Nesse contexto, estudos da literatura mostram que essa rota pode ser assistida por catalisadores como a alumina, conforme demonstrado na Equação 5, citada por Billaud *et al.* (2001), aumentando significativamente sua ocorrência (Dourado *et al.*, 2022).



Kulik *et al.* (2020) citam a existência de cinco mecanismos possíveis para a formação de cetonas simétricas (cetonização) sobre a superfície de catalisadores, conforme demonstrado na Figura 15, sendo o mecanismo via intermediário β -cetoácido o mais aceito ultimamente.

Figura 15 – Mecanismos propostos para a formação de cetonas simétricas sobre catalisadores heterogêneos

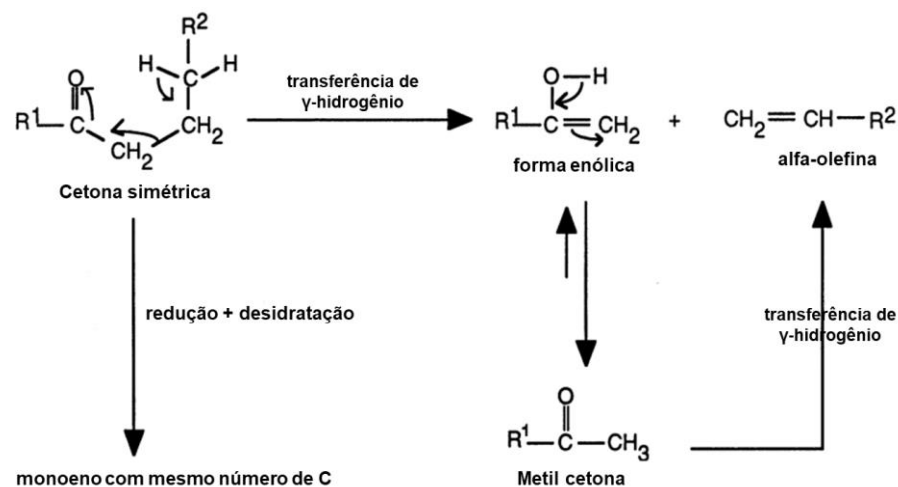


Fonte: Adaptado de Kulik *et al.* (2020).

Dourado *et al.* (2022) estudaram o efeito da temperatura e dos catalisadores γ - Al_2O_3 e Nb_2O_5 na formação de cetonas de cadeia longa durante a pirólise do ácido tetradecanóico, utilizado como composto modelo de ácido graxo. Os melhores resultados foram obtidos com o catalisador γ - Al_2O_3 a 600 °C: rendimento de 18% da cetona simétrica 14-heptacosanona e 24% de hidrocarbonetos. O estudo também citou a ocorrência de 2-pentadecanona, derivada da quebra da cetona simétrica.

Conforme observado por Dourado *et al.* (2022), as cetonas simétricas podem ser convertidas em cetonas de menor comprimento de cadeia de carbonos por meio de um mecanismo de transferência de hidrogênio que resulta em metil cetonas e alfa-olefinas, conforme descrito na Figura 16. A utilização de catalisadores também tem papel fundamental na extensão dessa reação. No trabalho de Dourado *et al.* (2022), não foi observada conversão significativa de cetonas em hidrocarbonetos durante a pirólise puramente térmica. Já na presença de γ - Al_2O_3 , observou-se extensa formação de hidrocarbonetos. Destaca-se que a atividade catalítica do catalisador γ - Al_2O_3 , na decomposição de cetonas e também do reagente ácido tetradecanóico, foi muito superior ao do catalisador Nb_2O_5 , cuja presença de hidrocarbonetos em seus produtos foi de apenas 2%.

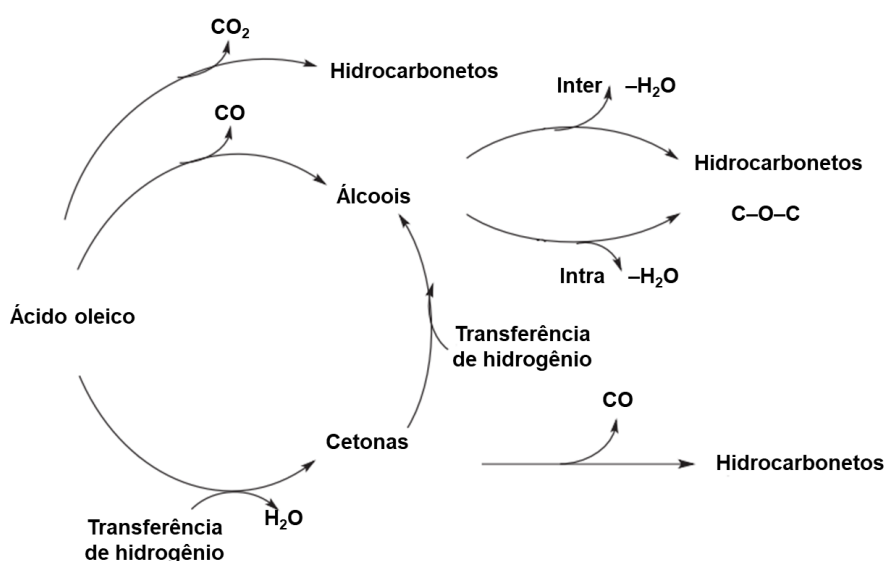
Figura 16 – Mecanismo de formação de metil cetonas



Fonte: Adaptado de Billaud *et al.* (2001)

Além do mecanismo de formação de metil cetonas, outras rotas envolvendo reações de transferência de hidrogênio, promovidas pelo uso de catalisadores, também estão envolvidas na conversão de ácidos graxos e triglicerídeos, como exemplificado na Figura 17, proposta por Wang *et al.* (2019). Nesse sentido, nota-se que o hidrogênio tem papel fundamental dentro dos mecanismos de conversão de resíduos de óleo, sendo importante destacar que, conforme citado nas Figuras 13 e 14, H_2 é gerado de forma endógena durante a pirólise de resíduos de óleo, através de reações de desidrogenação, a exemplo das reações de aromatização.

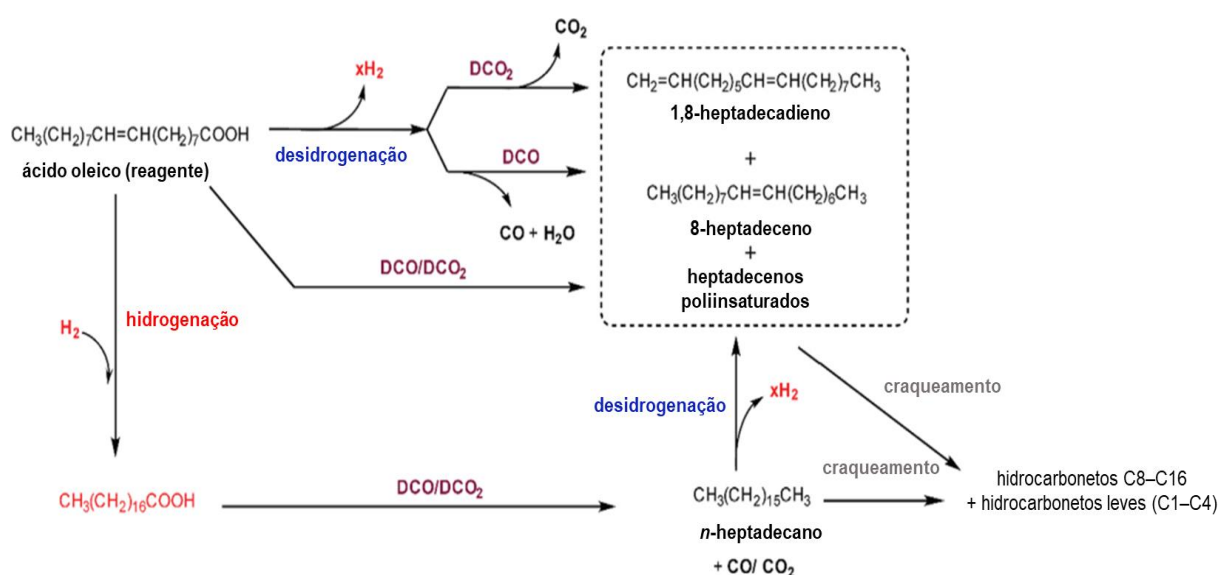
Figura 17 – Reações de desoxigenação e transferência de hidrogênio envolvidas no craqueamento do ácido oleico



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2019).

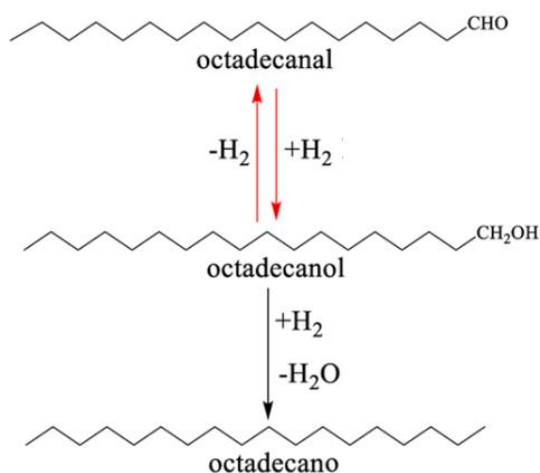
Krobkrong *et al.* (2018) e Zheng *et al.* (2020) citam que a grande quantidade de H_2 endógeno, gerado durante a desoxigenação ou pirólise catalítica de ácidos graxos, pode promover reações de hidrogenação, mesmo em atmosfera inerte de N_2 , conforme mostra a Figura 18. Nesse sentido, também se torna possível a ocorrência de outras reações de hidrogenação, como a conversão de olefinas em parafinas, ou a conversão de aldeídos em álcoois, que por sua vez estão sujeitos a desidratação, conforme exemplificado na Figura 19.

Figura 18 – Mecanismo de desoxigenação catalítica do ácido oleico, em atmosfera inerte, envolvendo etapa de hidrogenação via H_2 endógeno



Fonte: Adaptado de Krobkrong *et al.* (2018).

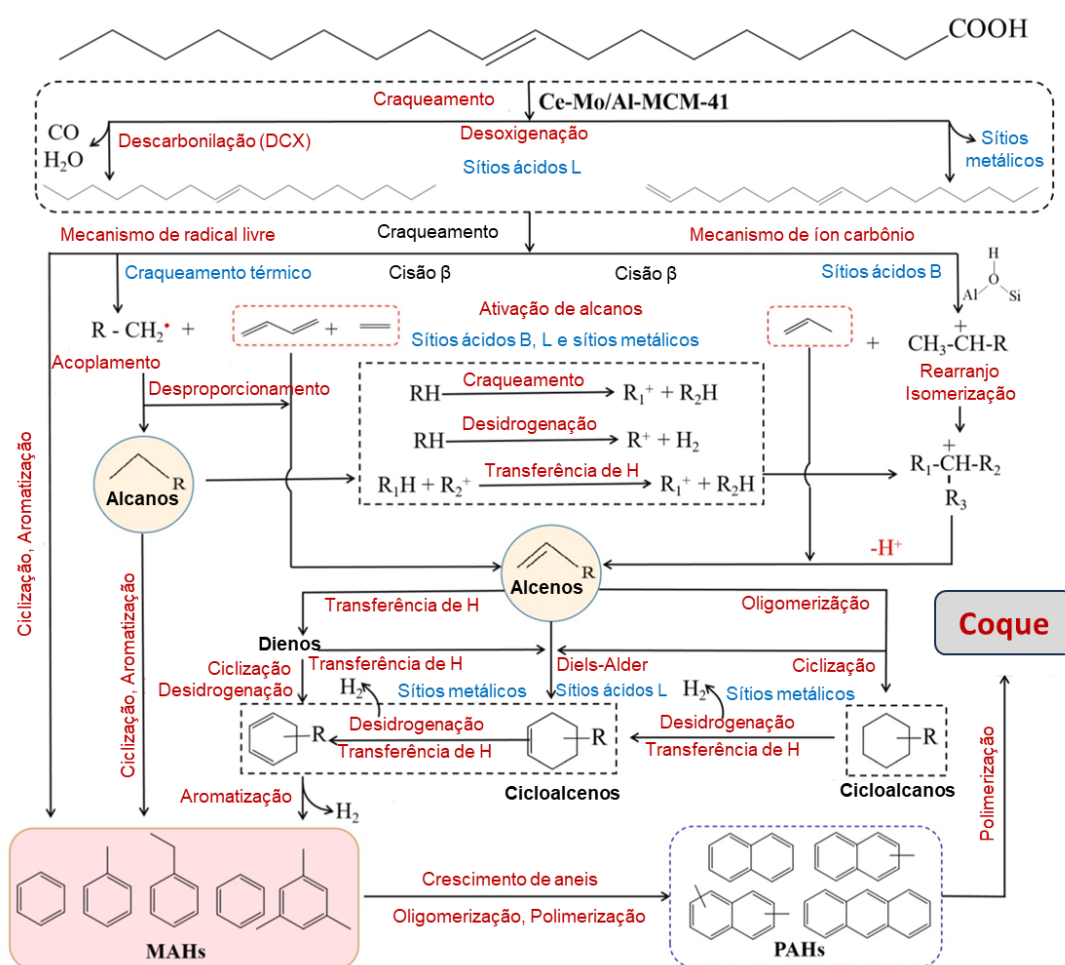
Figura 19 – Reações de hidrogenação de produtos da conversão de ácidos graxos



Fonte: Adaptado de Fu *et al.* (2021).

J. Wang *et al.* (2023) propuseram o mecanismo da Figura 20 para a pirólise do ácido oleico em presença do catalisador Ce-Mo/Al-MCM-41. Esse mecanismo pode servir de demonstração para diversidade das reações envolvidas na pirólise catalítica de resíduos de óleo, que também incluem a conversão de hidrocarbonetos monoaromáticos (MAHs) em poliaromáticos (PAHs) por meio do crescimento de anéis, polimerização e oligomerização. Os hidrocarbonetos poliaromáticos, por sua vez, são precursores de coque (Padilha *et al.*, 2022).

Figura 20 – Possíveis rotas reacionais envolvidas na pirólise catalítica do ácido oleico, sobre catalisador Ce-Mo/Al-MCM-41



Fonte: Adaptado de J. Wang *et al.* (2023).

2.7 CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA

A expressão geral para a taxa de reação na pirólise de biomassas ($d\alpha/dt$), assume que há dependência em relação à temperatura (T) e conversão (α), conforme a Equação 6 (Sangaré *et al.* 2022; Zhang *et al.*, 2021):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (6)$$

Sendo $k(T)$ a constante de taxa de reação, dependente da temperatura e $f(\alpha)$ a função diferencial do mecanismo de conversão. A constante de taxa de reação $k(T)$ pode ser definida pela Equação 7, conhecida como equação de Arrhenius, na qual A (min^{-1}) é o fator pré-exponencial, ou fator de frequência, E_a é a energia de ativação (J mol^{-1}) e R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) é a constante universal dos gases (Patidar *et al.*, 2022):

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7)$$

A substituição da Equação 7 na Equação 6 leva a Equação 8:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (8)$$

Pode-se reescrever o termo esquerdo da igualdade conforme a Equação 9:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (9)$$

Sendo assim, no caso de reações não isotérmicas que ocorrem a uma taxa de aquecimento β (dT/dt) constante, a Equação 8 pode ser reescrita conforme a Equação 10:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (10)$$

A equação acima pode ser solucionada pela aplicação de integral em um intervalo de conversão $[0, \alpha]$ e temperatura $[T_0, T]$ definidos, conforme Equação 11:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (11)$$

A Equação 11 pode ser simplificada pela definição do termo $g(\alpha)$ que está relacionado ao modelo de reação, conforme escrito na Equação 12. Algumas de suas principais formas estão exemplificadas na Tabela 5.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (12)$$

Logo, a Equação 11 assume a forma da Equação 13:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (13)$$

Tabela 5 – Expressões de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ para alguns modelos de reação

Mecanismo		$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Lei de potência	$n = 1/2$	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
	$n = 1/3$	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
	$n = 1/4$	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Ordem de reação	Primeira ordem	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
	Segunda ordem	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
	Terceira ordem	$(1 - \alpha)^3$	$[(1 - \alpha)^{-2} - 1]/2$
	Ordem n	$(1 - \alpha)^n$	$[(1 - \alpha)^{1-n} - 1]/(n - 1)$
Reação de difusão	Difusão unidimensional	$0,5\alpha$	α^2
	Difusão bidimensional	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
	Difusão tridimensional-Ginstling-Brounshtein	$1,5[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
Reação interfacial de fase	Uma dimensão	1	α
	Duas dimensões	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
	Três dimensões	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$

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

Diversos modelos para a solução aproximada da Equação 13 foram propostos ao longo dos anos, visando a estimativa dos parâmetros cinéticos E_a e A a partir de diferentes métodos matemáticos e considerações. Definindo x como sendo o termo E_a/RT , a Equação 13 pode ser rescrita, assumindo a forma da Equação 14 (Rammohan; Kishore; Uppaluri, 2022):

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (14)$$

Os métodos que utilizam aproximações para a função integral $p(x)$, que não tem solução analítica, são chamados de métodos integrais. O modelo isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), por exemplo, é um método integral que considera que

a energia de ativação (E_a) é constante ao longo da conversão (α). Outro exemplo de método integral, bastante utilizado, é modelo isoconversional de Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), considerado mais preciso que o FWO (Mishra *et al.*, 2020).

Arenas; Navarro; Martínez (2019) estudaram a cinética de conversão térmica de diversos tipos resíduos de biomassa. Os autores utilizaram os métodos isoconversionais KAS, FWO, Starink, Vyazovkin e Friedman para a modelagem cinética dos dados obtidos em três diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 20 °C min⁻¹) e em uma faixa de conversão de 0,1–0,9. Foram observadas grandes variações nos valores da energia de ativação (150–500 kJ mol⁻¹), ao longo da faixa de conversão, nos testes com cascas de fruta. Os testes com resíduos agroindustriais, por sua vez, geraram dados aproximadamente constantes de E_a (~180 kJ mol⁻¹)

Mishra *et al.* (2020) fizeram o estudo termocinético da pirólise de um rejeito de óleo de motor utilizando métodos integrais e diferenciais isoconversionais, sendo eles KAS, FWO, Starink e Friedman. Os autores utilizaram três diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 40 °C min⁻¹) e uma faixa de conversão de 0,1–0,9. Foi obtido bom ajuste em todos os modelos utilizados, com um valor médio de 140 kJ mol⁻¹ para a energia de ativação aparente, tendo sido observada flutuação nos dados de E_a ao longo da conversão, sendo de 117-176 kJ mol⁻¹ no modelo KAS, por exemplo.

Singh *et al.* (2021) estudaram a cinética da pirólise de um resíduo de óleo de mostarda por meio de diversos modelos, tais quais KAS e FWO. Foram obtidos bons ajustes dos modelos isoconversionais aos dados, tendo a energia de ativação aparente média variado de 152-164 kJ mol⁻¹, entre os modelos. Também foram observadas flutuações de E_a ao longo da conversão, em todos os modelos, sendo 91-210 kJ mol⁻¹ no modelo KAS.

Patidar *et al.* (2022) estimaram os valores dos parâmetros cinéticos da pirólise de talo de mostarda utilizando os modelos FWO e KAS. Para o estudo, foram utilizadas três taxas de aquecimento (5, 10 e 20 °C min⁻¹) e uma faixa de conversão de 0,1–0,9. Os autores obtiveram um valor médio de 130,6 kJ mol⁻¹ para a energia de ativação no modelo KAS e de 132,5 kJ mol⁻¹ no modelo FWO. Maiores flutuações nos valores de E_a foram observadas em conversões próximas aos limites da faixa de conversão estudada.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritos os materiais e métodos utilizados na síntese e caracterização dos catalisadores de óxidos mistos preparados no presente estudo, bem como aqueles utilizados nas reações de pirólise e nos experimentos de cinética.

3.1 MATERIAIS

Os reagentes $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% wt.%, Neon), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98,5% wt.%, Dinâmica), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (99% wt.% Sigma-Aldrich), NaOH (99% wt.%, Neon) e $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (99% wt.%, Sigma-Aldrich), foram utilizados, sem purificação adicional, na síntese dos precursores dos catalisadores metálicos de óxidos mistos. Ácido oleico (99% wt.%, Dinâmica) e um resíduo industrial de óleo vegetal, derivado da produção de óleos e margarinas, contendo triglicerídeos e 37% de ácidos graxos livres (ácido linoleico, ácido oleico, ácido esteárico e ácido palmítico) (ANEXO B), foi utilizado como substrato nas reações de pirólise.

3.2 SÍNTESE DOS PRECURSORES E CATALISADORES

Precursores do tipo HDL foram preparados pelo método de coprecipitação com baixo grau de supersaturação (Arias *et al.*, 2021). Com base na fórmula $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}[(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ e razão molar $x = 0,7$ ($x = \text{Al}/(\text{Ni} + \text{Cu} + \text{Al})$), $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{II})$ foram utilizados como cátions bivalentes e $\text{Al}(\text{III})$ como cátion trivalente. Tereftalato ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$) foi utilizado como ânion de compensação com excesso de 10%. Os precursores foram preparados com diferentes razões Cu/Ni, conforme descrito na Tabela 6.

Inicialmente foram preparadas duas soluções de 200 ml cada: (1) uma solução contendo NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e o ânion de compensação ($0,19 \text{ mol L}^{-1}$) e (2) uma solução contendo os cátions metálicos dos respectivos nitratos. A água deionizada utilizada no preparo das soluções foi previamente aquecida até ebulição para remoção de CO_2 , visando a evitar a presença de carbonato como ânion de compensação na estrutura dos HDLs. Conforme esquematizado na Figura 21, as soluções (1) e (2) foram adicionadas simultaneamente, gota a gota, ao balão de três bocas contendo água deionizada aquecida à 50°C , sob agitação com barra magnética a 800 rpm,

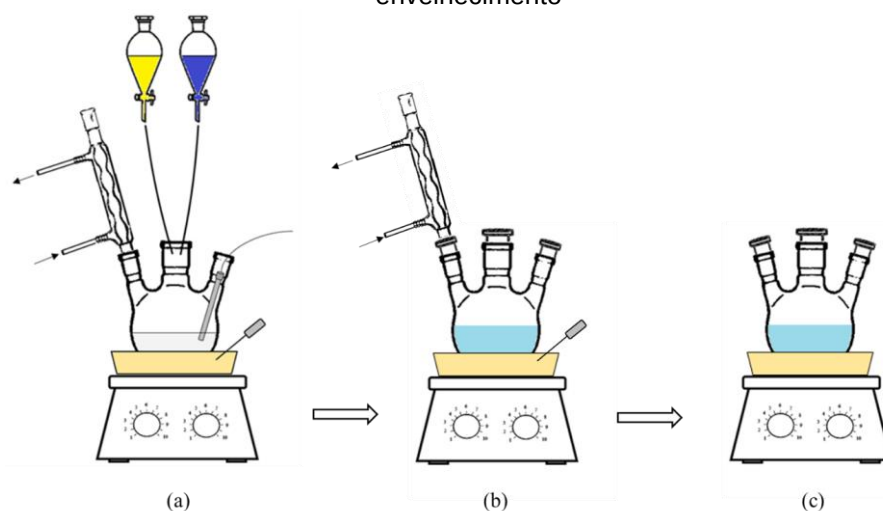
mantendo-se o pH entre 6,3–6,8 por meio do ajuste da velocidade de gotejamento da solução (1), visando a obtenção lenta de um precipitado. A mistura resultante foi mantida sob as mesmas condições de agitação e aquecimento por 4 h e depois submetida a envelhecimento sob agitação, em temperatura ambiente, por mais 16 h.

Tabela 6 – Catalisadores de óxidos mistos obtidos através de precursores do tipo HDL

Precursor	Catalisador	Valores molares teóricos		Razão mássica $\text{MoO}_3/\text{suporte}$
		x	Cu/Ni	
NiAl-HDL	NiAl			---
	NiAl-Mo	0,7	---	1:9
0.1CuNiAl-HDL	0.1CuNiAl			----
	0.1CuNiAl-Mo	0,7	0,1	1:9
0.2CuNiAl-HDL	0.2CuNiAl			----
	0.2CuNiAl-Mo	0,7	0,2	1:9
0.4CuNiAl-HDL	0.4CuNiAl			----
	0.4CuNiAl-Mo	0,7	0,4	1:9

Fonte: O autor (2024).

Figura 21 – Esquema ilustrativo da obtenção dos precursores do tipo HDL, dividido nas etapas (a) adição simultânea das soluções (1) e (2) e (b) aquecimento da mistura sob agitação e (c) envelhecimento



Fonte: O autor (2024).

Ao fim do processo de envelhecimento, o precipitado (HDL) obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada a 70 °C para remoção de nitratos e sódio, até

pH neutro, e submetido à secagem em estufa a 80 °C por 24 h. Em seguida os HDLs foram calcinados a 500 °C, em ar estático, por 3 h, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, para obtenção dos catalisadores de óxidos mistos, tendo por base a temperatura de calcinação obtida via análise termogravimétrica, tendo sido nomeados como NiAl, 0.1CuNiAl, 0.2CuNiAl e 0.4CuNiAl.

Aproximadamente 1 g de cada catalisador também foi impregnado com Mo (razão MoO₃:catalisador igual a 1:9), utilizando o método de impregnação por umidade incipiente (APÊNDICE A), tendo sido posteriormente calcinados a 500 °C por 3 h (10 °C min⁻¹) e nomeados como NiAl-Mo, 0.1CuNiAl-Mo, 0.2CuNiAl-Mo e 0.4CuNiAl-Mo, conforme descrito na Tabela 6. A escolha do método de impregnação teve por base sua simplicidade e ampla utilização (Baatz; Prüße, 2007).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES E CATALISADORES

Os precursores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX); espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TG/DTG). Por sua vez, os catalisadores de óxidos mistos foram caracterizados por DRX, redução a temperatura programada (TPR), espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (EDXRF), e análise de porosidade e área superficial por adsorção/dessorção de nitrogênio (BET/BJH). As análises foram realizadas no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LATECLIM-LABREFINO/LITPEG) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em energia

As concentrações mássicas dos metais empregados na composição dos catalisadores, bem como de possíveis impurezas, foram obtidas por meio de espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (EDXRF ou EDX). As análises foram feitas em triplicata, em um equipamento da marca Rigaku (modelo NEX DE), com 100 s de tempo de análise, canal Na-U, tensão máxima de 60 kV e corrente máxima de 200 µA.

Através dos dados da composição elementar das amostras, obtidos pela análise, foi possível calcular a fração molar x e a razão molar Cu/Ni experimental de

cada material sintetizado conforme as Equações 15 e 16, sendo n_{Al} , n_{Cu} e n_{Ni} o número de mols de alumínio, cobre e níquel, respectivamente.

$$x_{EDX} = \frac{n_{Al}}{n_{Al} + n_{Cu} + n_{Ni}} \quad (15)$$

$$\left(\frac{Cu}{Ni}\right)_{EDX} = \frac{n_{Cu}}{n_{Ni}} \quad (16)$$

3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Tendo em vista a obtenção de informações acerca das ligações presentes na estrutura dos HDL sintetizados, foi empregada a técnica de espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier. Esse método tem relação com as vibrações de átomos e moléculas, obtidas através da absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho (Skoog *et al.*, 2021).

Os espectros FTIR foram obtidos em um espectrômetro Bruker Tensor II, com um módulo ATR (*Attenuated Total Reflectances*), na faixa de 4000–850 cm^{-1} , usando 30 varreduras por amostra. Através do software do equipamento, foram gerados gráficos com os espectros referentes a cada amostra, possibilitando a identificação de grupos funcionais e informações sobre a estrutura das amostras. Foi possível analisar se estavam presentes bandas intensas referentes aos modos de vibração simétricos e assimétricos do grupo carboxilato do ânion de compensação utilizado (tereftalato), bem como bandas referentes aos grupos hidroxila e às ligações metálicas presentes nas camadas do tipo brucita (e.g. Al–O) dos HDL sintetizados.

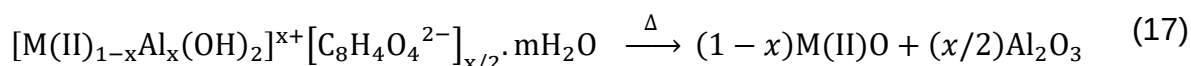
3.3.3 Análise termogravimétrica

Análises termogravimétricas (TG/DTG) foram utilizadas para a identificação da temperatura de calcinação dos HDL sintetizados, necessária para obtenção dos catalisadores de óxidos mistos, bem como a verificação da estabilidade térmica dos materiais. Esta técnica tem por base o monitoramento, em atmosfera controlada, da massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo (Skoog *et al.*, 2021).

As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas em um analisador térmico NETZSCH STA 449 F3 Júpiter. Para análise, 10 mg de amostra foram

colocadas em um cadinho de alumina e aquecidas de 25 °C até 900 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético (50 mL min⁻¹).

Através dos dados obtidos foi feita comparação das perdas de massa experimentais com a perda de massa teórica das amostras, calculada com base na diferença de massa da fórmula da Equação 17, na qual o lado esquerdo refere-se ao HDL e o direito ao óxido misto gerado, sendo $m = 1 - (3/2)x + 0,125$, e x é a razão molar de alumínio calculada com base na análise de EDX.



Por meio dos gráficos de termogravimetria derivada (DTG), referentes a taxa de mudança de massa em função do tempo (mg/min), também foi possível a identificação dos eventos de perda de massa, bem como da temperatura de calcinação, referente ao final do último evento de perda de massa observado. Tendo por base o trabalho de Kooli *et al.* (1996), foi possível observar se as amostras apresentavam três eventos de perda de massa característicos à estrutura dos HDL: perda da água adsorvida e presente na região interlamelar; desidroxilação das camadas do tipo brucita; eliminação e combustão dos ânions tereftalato.

3.3.4 Análise por difração de raios-X

As análises da estrutura cristalina dos HDL e óxidos mistos foram feitas através da técnica de difração de raios-X em um equipamento da marca Rigaku, modelo SmartLabSE, com radiação Cu-K α , voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, incremento de 0,02° e velocidade de varredura de 2° min⁻¹, no intervalo angular (2 θ) de 3 a 70° para todas as amostras.

As fases cristalinas dos óxidos mistos foram identificadas por comparação com os padrões do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e o tamanho de cristalito das partículas de NiAl₂O₃ dos óxidos mistos foi calculado através da equação de Scherrer (1918), descrita na Equação 18, onde λ é o comprimento de onda de raio-X (1,5406 Å), k é o fator de forma (0,94) e B é a largura a meia altura do pico de difração em 2 θ ~37°.

$$t = \frac{k\lambda}{B\cos(\theta)} \quad (18)$$

Os difratogramas das amostras de HDL foram comparados a dados da literatura para a identificação da presença de picos característicos à estrutura de HDLs (Aguilera; Palacio; Faro, 2019; Rodrigues *et al.*, 2022). Através da posição dos picos de reflexão correspondentes aos planos (003), (006), (009), (0012) e (110), foi possível o cálculo, por meio da Equação 19, da distância basal (c'), que é a soma do espaço interlamelar mais a espessura da camada do tipo brucita (Figura 7). Também foram calculados os parâmetros de rede a e c dos HDLs, relacionados a distância cátion-cátion nas camadas do tipo brucita, através das Equações 20 e 21, respectivamente (Arias *et al.*, 2018).

$$c' = d(003) = 2d(006) = 3d(009) = 4d(0012) \quad (19)$$

$$c = 3c' \quad (20)$$

$$a = 2d(110) \quad (21)$$

O cálculo das distâncias d , referente a distância entre os planos cristalinos, foi feito através da lei de Bragg, que rearranjada assume a forma da Equação 22, na qual θ é a posição do pico (2θ); λ é o comprimento de onda de raio-X, que no caso do cobre é igual a 1,5406 Å, e n é a ordem de reflexão.

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (22)$$

Através do cálculo da distância basal (c'), foi estimado o valor da distância interlamelar (d_{ILM}), através da Equação 23, podendo-se analisar se os valores obtidos estão de acordo com a distância vertical do ânion tereftalato (9 Å), empregado como ânion de compensação na síntese dos HDLs do presente estudo (Rodrigues *et al.*, 2022; Kooli *et al.*, 1996; Newman; Jones, 1998).

$$d_{ILM} = c' - 4,8 \text{ Å} \quad (23)$$

3.3.5 Redução a temperatura programada

As análises de redução a temperatura programada (TPR) foram feitas em um equipamento da marca Micrometrics, modelo Chemisorb 2070, com detector de condutividade térmica (TCD). Esse método consiste no acompanhamento do consumo de hidrogênio ao longo de determinada faixa programada de temperatura, estando esse consumo relacionado a presença de espécies metálicas redutíveis no catalisador. Sendo assim, essa técnica é útil na identificação no perfil de redutibilidade das espécies metálicas do catalisador.

Para a análise, 20 mg de cada amostra foram inicialmente pré-tratadas sob vazão de 20 mL min⁻¹ de N₂ a 300 °C, por 1 h, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A redução do catalisador foi feita sob vazão de 20 mL min⁻¹ de hidrogênio (10%) diluído em argônio, partindo-se da temperatura ambiente até a temperatura de 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.3.6 Análise de área superficial e porosidade

As análises texturais dos catalisadores de óxidos metálicos mistos foram realizadas em um equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020, por meio da quantificação da absorção e dessorção de N₂ para o cálculo de área superficial e porosidade.

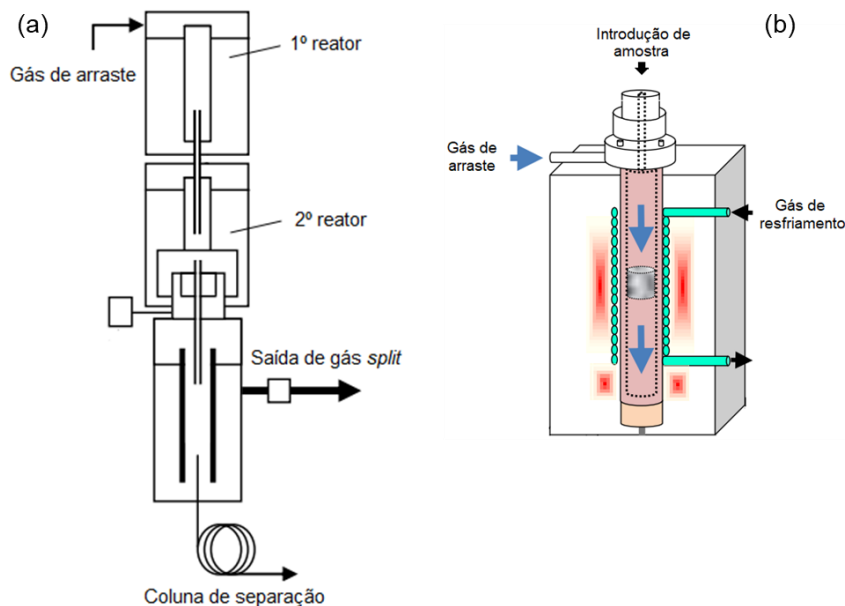
Para a análise foram utilizados 0,4 g de cada catalisador. As amostras foram inicialmente degaseificadas sob vácuo a temperatura de 300 °C por 24 h. A quantificação da absorção e dessorção de N₂ foi feita a -196 °C, em um intervalo de pressão relativa (P/P_0) de 0.02 a 0.99.

O cálculo do volume e diâmetro de poros, bem como da área superficial específica dos catalisadores, foi feito através dos modelos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barret-Joyner-Halenda (BJH). As isotermas e laços de histerese foram classificadas com base no relatório técnico da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (Thommes *et al.*, 2015). Através da técnica empregada também foi possível classificar os sólidos como macro, meso ou microporosos e obter informações sobre a distribuição de poros dos materiais.

3.4 ENSAIOS DE PIRÓLISE RÁPIDA DO ÁCIDO OLEICO E DO RESÍDUO DE ÓLEO VEGETAL

Antes da pirólise, os óxidos mistos foram secos a 110 °C por 24h e misturados aos substratos (ácido oleico ou resíduo de óleo vegetal) sob agitação manual. Os experimentos de pirólise rápida foram conduzidos em duplicata em um micro reator Frontier Tandem Rx-3050TR, esquematizado na Figura 22a, utilizando hélio (84 mL min⁻¹) como gás de arraste. A razão mássica utilizada entre catalisadores e substratos foi 5:1. O excesso de catalisador utilizado teve por objetivo permitir a análise da pirólise catalítica com pouca interferência da pirólise térmica não-catalítica, além de simular processos de FCC (Padilha *et al.*, 2022). Inicialmente, 200 µg dos substratos e 1200 µg das misturas substrato/catalisador foram pesadas em cadinhos de aço (Eco-Cup LF-Frontier) e lã de quartzo foi colocada sobre cada amostra para prevenir perda de sólido.

Figura 22 – (a) Reator RX-3050TR e (b) procedimento de pirólise com lançamento de cadinho no reator 1



Fonte: Adaptado (a) do manual do equipamento e (b) de Frontier Laboratories [s.d.].

Em cada ensaio um cadinho com amostra foi colocado no reator aquecido a 550 °C, conforme esquematizado na Figura 22b, permanecendo nessa temperatura por 18 s; então, os produtos voláteis da pirólise passaram pelo segundo módulo de reação, que funcionou como interface, a 300 °C. Vale ressaltar que a escolha da

temperatura de 550 °C foi motivada pelo maior rendimento de produtos líquidos (bio-óleo) frente aos produtos gasosos (Shafizadeh *et al.*, 2023).

Os produtos foram analisados *online* utilizando um cromatógrafo GC/MS Shimadzu QP2020 com coluna SH-Rtx-5 (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm), temperatura de injeção de 280 °C e modo *split* (1:80). A seguinte programação de temperatura foi utilizada: patamar de 40 °C por 5 min e aquecimento a 5 °C min⁻¹ até 280 °C, com patamar de 20 min. A temperatura da interface GC/MS e a fonte de íons foi 290 °C e 280 °C, respectivamente, e a aquisição de dados esteve em modo *scan* (40–400 m/z). Os produtos foram identificados por comparação com a biblioteca NIST, com similaridade igual ou superior a 85%.

3.5 ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO RESÍDUO DE ÓLEO VEGETAL

Para a modelagem cinética de degradação térmica do resíduo de óleo vegetal (ROV), considerou-se os diferentes eventos de conversão identificados por análise termogravimétrica, como sendo eventos de conversão paralelos e independentes.

As curvas termogravimétricas foram obtidas através de um analisador térmico NETZSCH STA 449 F3 Júpiter. Para a análise, 5 mg de rejeito de óleo (ROV) foram colocados em um cadinho de alumina e aquecidos de 25 °C a 700 °C utilizando quatro taxas distintas de aquecimento $\beta = 5, 10, 15$ e 20 °C min⁻¹. Em todas as análises foi utilizada atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹).

Através das curvas de DTG, foram definidas as temperaturas iniciais (T_0) e finais (T_f) de cada evento de perda de massa. Sendo assim, através do *software* Origin® 2018, foi calculada a conversão (α) ao longo da temperatura (T) em cada evento e taxa de aquecimento (β), mediante a Equação 24, na qual m_0 é a massa na temperatura T_0 , m_T é a massa na temperatura T e m_f é a massa na temperatura T_f .

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_f} \quad (24)$$

Para o tratamento matemático, foi feita interpolação linear de conversão e temperatura e plotados os dados de $\log(\beta)$ vs. $10^3/T$, bem como $\ln(\beta/T^2)$ vs. $10^3/T$ em diferentes conversões (α), que variaram na faixa de 0,1–0,9, com passo de 0,05. As energias de ativação aparentes [E_a (kJ mol⁻¹)], para cada valor de α , foram então

calculadas por meio dos coeficientes angulares das retas geradas, utilizando as Equações 25 e 26, referentes aos modelos isoconversionais FWO e KAS, respectivamente (Patidar *et al.*, 2022). A faixa de conversão escolhida visou evitar grandes flutuações nos valores da energia de ativação (E_a), reportados na aplicação de modelos isoconversionais em $\alpha < 0,1$ e $\alpha > 0,9$ (Vyazovkin *et al.*, 2020).

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567 \cdot \frac{E_a}{RT} \quad (25)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (26)$$

Os fatores de frequência A (min^{-1}) correlatos, foram calculados por meio do coeficiente linear do método KAS (Equação 26), onde $g(\alpha)$ foi calculado pela Equação 27, considerando uma reação química de primeira ordem (Zhang *et al.*, 2021; Mishra *et al.*, 2020). A escolha do modelo KAS teve por base sua maior precisão frente ao FWO (Mishra *et al.*, 2020; Fong *et al.*, 2019)

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (27)$$

Os dados de A e E_a foram então plotados em um gráfico $\ln(A)$ vs E_a , visando ajuste linear de acordo com o método do efeito de compensação cinética, descrito pela Equação 28 (Zhang *et al.*, 2021; Vyazovkin *et al.*, 2020).

$$\ln A = a \cdot E_a + b \quad (28)$$

O fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (Equação 7), referente a cada evento de perda de massa, foi determinado pela substituição dos valores das energias de ativação aparentes médias, de cada evento, na equação de reta gerada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção são apresentados os resultados da caracterização dos precursores HDLs e correspondentes catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, assim como seus respectivos catalisadores impregnados com molibdênio. Também são apresentados os resultados da aplicação dos óxidos mistos em reações de pirólise e o estudo cinético da degradação térmica de um resíduo de óleo vegetal.

4.1 CATALISADORES DE NiAl e CuNiAl

4.1.1 Caracterização

Através de diferentes técnicas de caracterização, foram analisadas a composição metálica, estabilidade térmica, fases cristalinas, curvas de redução, acidez e características texturais dos precursores HDLs de NiAl e CuNiAl e dos seus respectivos óxidos mistos.

4.1.1.1 Análises de espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX)

Os resultados da análise da composição metálica dos catalisadores de óxidos mistos, obtidos por EDX, estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição metálica (massa %) e razões molares dos óxidos mistos de NiAl e CuNiAl

Amostra	Composição (massa%)			Razão molar teórica		Razão molar experimental	
	Ni	Cu	Al	x	Cu/Ni	x	Cu/Ni
NiAl	60,3	---	39,7	0,70	---	0,59	---
0.1CuNiAl	55,3	6,5	38,2	0,70	0,10	0,58	0,11
0.2CuNiAl	50,5	11,5	38,0	0,70	0,20	0,57	0,21
0.4CuNiAl	44,1	20,5	35,3	0,70	0,40	0,55	0,43

Fonte: O autor (2024).

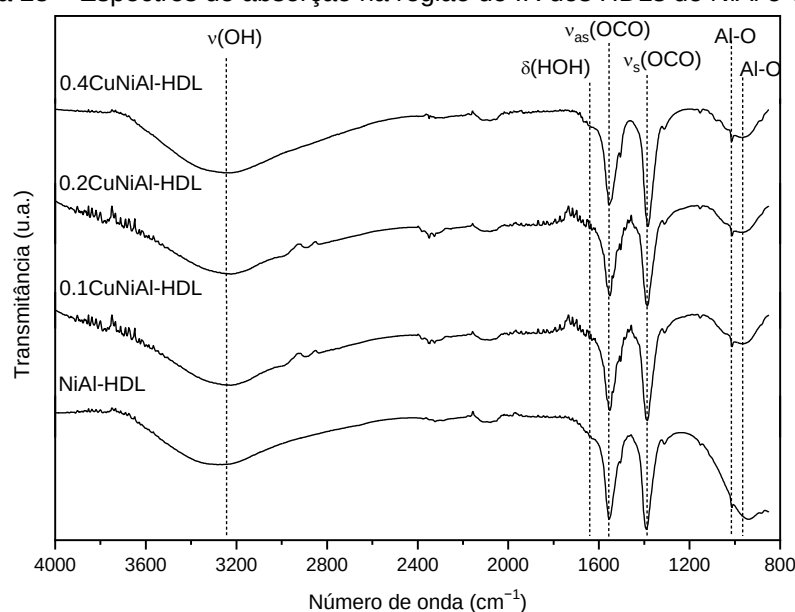
Foi observado que a razão molar $x = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Ni} + \text{Cu})$ obtida por EDX diferiu do valor teórico (0,7) em todos os catalisadores sintetizados, indicando, portanto, uma menor incorporação de Al^{3+} na estrutura desses materiais. Isso pode ser explicado

pelo alto conteúdo de alumínio proposto para ser incorporado nos precursores do tipo HDL, fora da faixa de síntese normalmente reportada na literatura ($x = 0,2\text{--}0,33$) (Aguilera; Palacio; Faro, 2019; Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991). Provavelmente, as sucessivas lavagens com água para eliminação de nitratos e sódio podem ter provocado a lixiviação do alumínio não incorporado. Por outro lado, os valores da razão molar Cu/Ni foram próximos aos valores teóricos em todos os óxidos mistos. Nenhuma diferença significativa foi observada no valor x entre os catalisadores (0,55–0,59), permitindo o estudo do efeito da razão Cu/Ni nas propriedades dos materiais e nos produtos de sua aplicação da pirólise.

4.1.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 23 mostra o espectro FTIR dos precursores do tipo HDL sintetizados. A identificação e localização das bandas encontradas está descrita na Tabela 8.

Figura 23 – Espectros de absorção na região do IR dos HDLs de NiAl e CuNiAl



Fonte: O autor (2024).

Em todos os espectros é possível observar a presença de duas bandas intensas atribuídas aos modos de vibração assimétricos e simétricos do grupo carboxilato do ânion tereftalato em 1555 e 1390 cm^{-1} , respectivamente (Aguilera; Palacio; Faro, 2019; Lopes *et al.*, 2018). Os espectros também mostram bandas relacionadas à estrutura típica dos HDLs. A banda em 3250 cm^{-1} refere-se ao

alongamento $\nu(\text{OH})$ da água interlamelar e de hidroxilas presentes nas camadas dos HDLs (Lopes *et al.*, 2018; Kooli *et al.*, 1996). A banda em 1640 cm^{-1} é atribuída à deformação $\delta(\text{H-O-H})$ das moléculas de água interlamelares (Aguilera; Palacio; Faro, 2019; Kooli *et al.*, 1996), e as vibrações entre 1010 e 960 cm^{-1} referem-se às ligações Al–O, presentes em unidades AlO_6 octaédricas (Arias *et al.*, 2013).

Tabela 8 – Bandas de absorção do espectro IR das amostras do tipo HDL sintetizadas				
Significado	Bandas (cm^{-1})			
	NiAl-HDL	0.1CuNiAl-HDL	0.2CuNiAl-HDL	0.4CuNiAl-HDL
Alongamento ν (OH)	3292	3246	3219	3236
Vibração assimétrica COO^-	1555	1555	1555	1557
Vibração simétrica COO^-	1390	1390	1390	1386
Deformação angular $\delta(\text{H-O-H})$	1640	1633	1640	1662
Alongamento Al-O	1010 e 938	1010 e 964	1016 e 970	1016 e 969

Fonte: O autor (2024).

4.1.1.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Os precursores NiAl, 0.1CuNiAl, 0.2CuNiAl e 0.4CuNiAl foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTG) em presença de ar, conforme demonstrado nas Figuras 24 e 25, visando a identificação da temperatura de calcinação dos HDLs para formação dos catalisadores de óxidos mistos e a obtenção de informações sobre sua estabilidade térmica.

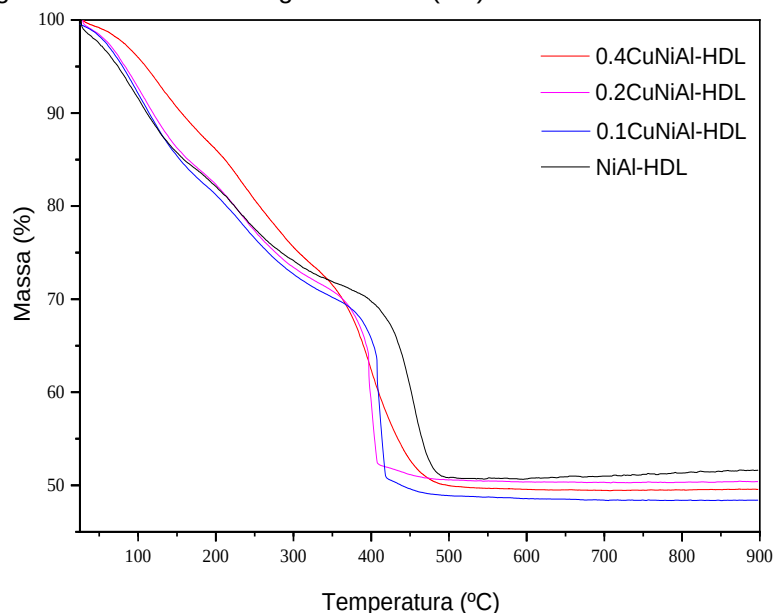
As curvas de DTG (Figura 25) indicam que os óxidos mistos gerados pelo tratamento térmico apresentaram estabilidade térmica em temperaturas acima de 500°C , sendo essa a temperatura ótima de calcinação. Em todas as amostras é observada presença de três estágios distintos de perda de massa, como reportado na literatura (Kooli *et al.*, 1996). O primeiro estágio é atribuído a perda de água adsorvida e

localizada na região interlamelar ($T < 175\text{ }^{\circ}\text{C}$); o segundo refere-se à desidroxilação das camadas tipo brucita ($175\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o terceiro estágio é atribuído à perda e combustão dos ânions tereftalato ($350\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A perda total de massa foi de 48,8%, 51,6%, 49,7% e 50,4% para as amostras NiAl-HDL, 0.1CuNiAl-HDL, 0.2CuNiAl-HDL e 0.4CuNiAl-HDL, respectivamente. Os resultados experimentais apresentaram diferença inferior a 6,3% em relação aos valores teóricos de perda de massa, conforme demonstrado na Tabela 9. Para o cálculo dos valores teóricos de perda de massa (%) dos precursores do tipo HDL, a fórmula $[(\text{Ni} + \text{Cu})_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}]_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, na qual $m = 1 - (3/2)x + 0,125$, foi utilizada.

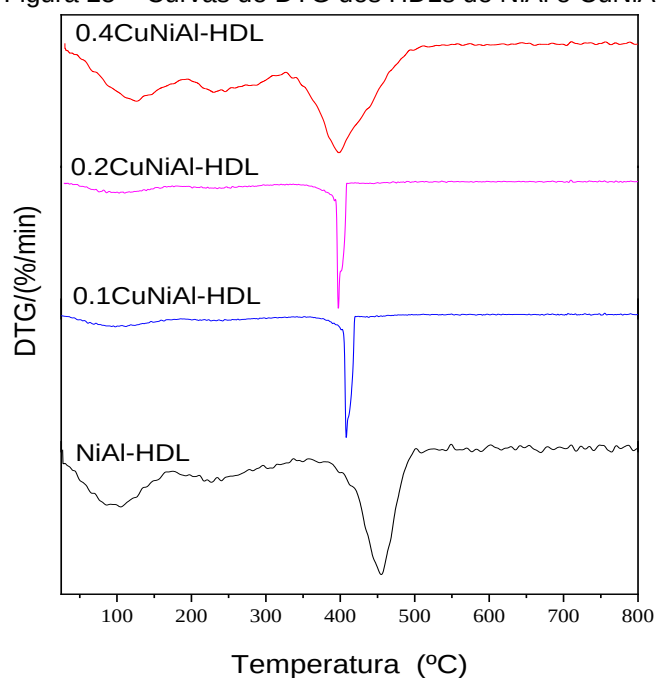
As curvas de DTG (Figura 25) também mostram que a máxima taxa de perda de massa, referente à eliminação e combustão dos ânions tereftalato, apresentaram diferença entre os precursores. Enquanto na amostra NiAl-HDL, a perda de massa máxima foi observada em $T = 454\text{ }^{\circ}\text{C}$, nas amostras 0.1CuNiAl-HDL, 0.2CuNiAl-HDL e 0.4CuNiAl-HDL esses eventos foram identificados em $408\text{ }^{\circ}\text{C}$, $397\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $398\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, evidenciando a ação do Cu como catalisador na combustão do ânion tereftalato (Kim, 2002).

Figura 24 – Análise termogravimétrica (TG) dos HDLs de NiAl e CuNiAl



Fonte: O autor (2024).

Figura 25 – Curvas de DTG dos HDLs de NiAl e CuNiAl



Fonte: O autor (2024).

Tabela 9 – Comparação entre os valores de perda de massa teórico e experimental, obtidos por TGA, dos HDLs de NiAl e CuNiAl

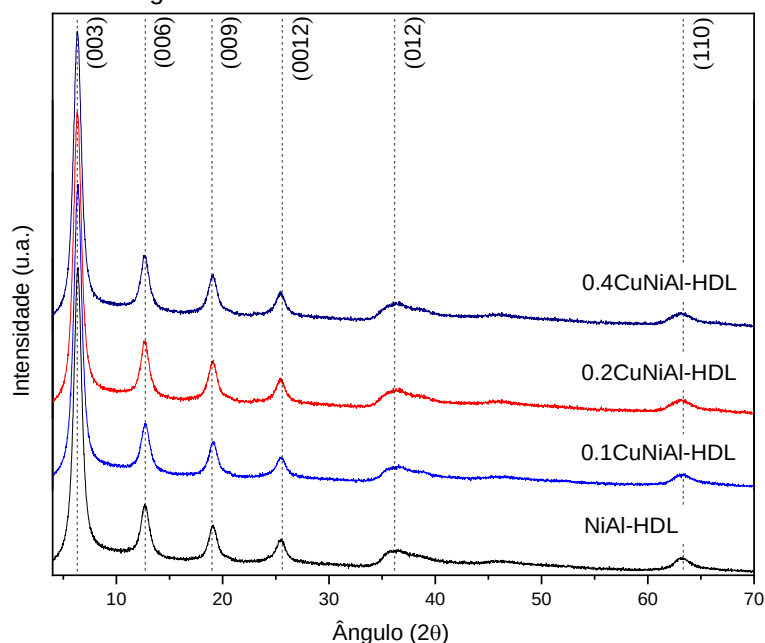
Amostra	Perda de massa (%)		Diferença (%)
	Experimental	Teórica	
NiAl-HDL	48,8	52,1	6,3
0.1CuNiAl-HDL	51,6	51,6	0,1
0.2CuNiAl-HDL	49,7	51,5	3,6
0.4CuNiAl-HDL	50,4	50,7	0,5

Fonte: O autor (2024).

4.1.1.4 Análises por difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos precursores do tipo HDL estão ilustrados na Figura 26. Em todas as amostras, padrões de materiais cristalinos com reflexões características de compostos do tipo HDL foram identificados. Os quatro picos intensos e bem definidos em ângulos $2\theta < 30^\circ$ correspondem às distâncias basais dos planos (003), (006), (009) e (0012). Também pode-se identificar dois picos de menor intensidade em ângulos maiores ($2\theta > 30^\circ$) atribuídos às reflexões (012) e (110) (Rodrigues *et al.*, 2022; Aguilera; Palacio; Faro, 2019).

Figura 26 – DRX dos HDLs de NiAl e CuNiAl



Fonte: O autor (2024).

É importante observar que não foi encontrada presença de fases segregadas de cobre ou alumínio nos difratogramas dos HDLs de CuNiAl, o que demonstra que o método de síntese utilizado, com razão teórica de $\text{Cu/Ni} \leq 0.4$, foi eficaz na obtenção de compostos do tipo HDL puros, apesar das limitações geradas pelo efeito de Jahn-Teller, presente em composto do tipo HDL contendo cobre, que consiste na deformação espontânea da geometria octaédrica, dificultando a formação de uma fase pura e organizada. Para fins de comparação, no trabalho de Lopes *et al.* (2018), que sintetizaram HDLs de CuNiAl com diferentes razões Ni/Cu, utilizando tereftalato como ânion de compensação, apenas o precursor com razão $\text{Cu/Ni} = 0,3$ apresentou reflexões características de um composto do tipo HDL puro, tendo então sido observada a presença de fases segregadas nos difratogramas dos precursores com maior conteúdo de cobre ($\text{Cu/Ni} \geq 0,8$).

Na Tabela 10 são apresentados os valores da distância d referentes aos quatro primeiros picos de reflexão ($2\theta < 30^\circ$), calculados através da lei de Bragg (Equação 22). Como já dito, estas reflexões estão relacionadas à distância basal (c') dos HDLs (Equação 19), que é a soma da distância interlamelar (relacionada ao tamanho do ânion de compensação) e da espessura da camada do tipo brucita.

Tabela 10 – Valores d calculados par os picos de reflexão ($2\theta < 30^\circ$) dos HDLs de NiAl e CuNiAl

Amostra	Reflexões										
	(003)		(006)			(009)			(0012)		
	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	$2d(\text{\AA})$	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	$3d(\text{\AA})$	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	$4d(\text{\AA})$
NiAl-HDL	6,4	13,9	12,7	7,0	13,9	19,1	4,6	13,9	25,5	3,5	14,0
0.1CuNiAl-HDL	6,4	13,9	12,7	7,0	13,9	19,1	4,6	13,9	25,5	3,5	14,0
0.2CuNiAl-HDL	6,3	13,9	12,7	7,0	14,0	19,1	4,7	14,0	25,4	3,5	14,0
0.4CuNiAl-HDL	6,3	13,9	12,7	7,0	13,9	19,1	4,7	14,0	25,4	3,5	14,0

Fonte: O autor (2024).

Em todas as amostras as distâncias basais (c') assumiram valores idênticos, não sendo observada variação com base na composição dos HDL. Assumindo que a espessura da camada do tipo brucita seja de aproximadamente 4,8 Å (Miyata, 1975), a distância interlamelar (Equação 23) calculada para todas as amostras sintetizadas assumiu valores próximos a 9,1 Å. Associada aos eventos de perda de massa evidenciados na análise de TG/DTG, e aos indícios da presença do ânion tereftalato caracterizada por FTIR (bandas em 1555 e 1390 cm^{-1}), esta é uma forte evidência da formação da estrutura do tipo HDL com a presença de tereftalato como ânion de compensação na região interlamelar, visto que o valor aproximado de seu comprimento é 9 Å (Rodrigues *et al.*, 2022; Kooli *et al.*, 1996; Newman; Jones, 1998).

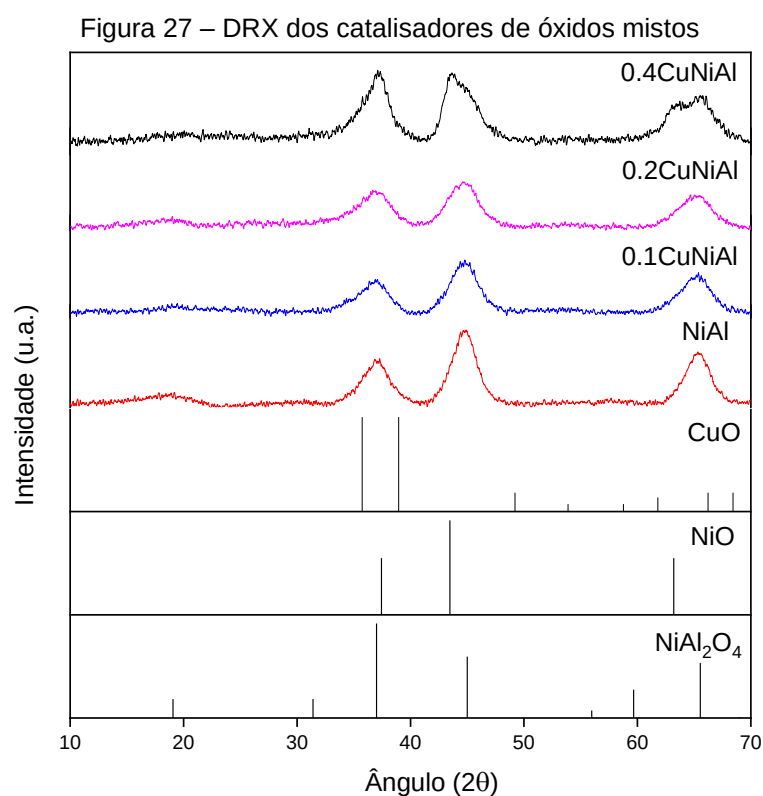
Na Tabela 11 são apresentados os valores dos parâmetros de rede c a a da célula unitária das estruturas cristalinas dos HDLs, calculado através das Equações 20 e 21, estando o parâmetro c relacionado à distância basal (c'). O parâmetro a refere-se a distância cátion-cátion nas camadas do tipo brucita, não tendo sido identificada diferença significativa entre os valores calculados. Trabalhos da literatura reportam que a adição de Cu em HDLs de NiAl não resulta em mudanças significativas na distância intermetálica, $d(110)$, o que pode ser explicado pelo fato de cátions de Ni^{2+} e Cu^{2+} apresentarem tamanhos de raio iônicos similares (0,69 e 0,73 Å, respectivamente (Lopes *et al.*, 2018). Além disso, em HDLs com alto conteúdo de alumínio, como é o caso do presente estudo, variações do conteúdo de Al^{3+} não afetam de forma significativa o valor do parâmetro de rede a tendo em vista a ocorrência de equilíbrio entre os efeitos de contração, relacionados ao menor raio iônico do Al^{3+} (0,53 Å), e os efeitos de repulsão dos octaedros de Al^{3+} , tornando o valor de a aproximadamente constante (Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991).

Tabela 11 – Parâmetros de rede dos precursores de NiAl e CuNiAl do tipo HDL

Amostra	c (Å)	d(110)	a (Å)
NiAl-HDL	41,59	1,47	2,94
0.1CuNiAl-HDL	41,59	1,47	2,94
0.2CuNiAl-HDL	41,79	1,47	2,94
0.4CuNiAl-HDL	41,72	1,47	2,94

Fonte: O autor (2024).

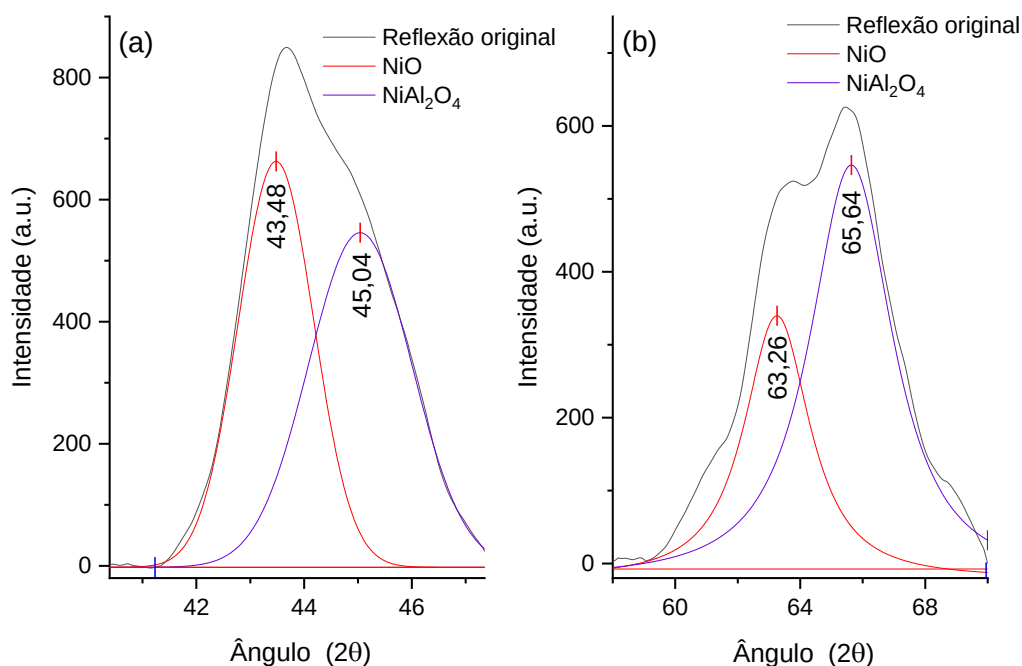
A Figura 27 mostra os difratogramas dos catalisadores de óxidos mistos obtidos por calcinação de seus precursores do tipo HDL a 500 °C.



Fonte: O autor (2024).

As fases cristalinas foram identificadas por comparação com padrões do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Em todas as amostras, reflexões relacionadas a fase NiAl_2O_4 (ICSD-247071) foram identificadas. Também foi possível observar a presença da fase NiO (ICSD-76670) na amostra 0.4CuNiAl, por meio dos picos sobrepostos em $2\theta \sim 44^\circ$ e 64° , confirmada por meio de deconvolução, conforme Figura 28, evidenciando assim uma maior mistura dessas fases no óxido misto em questão.

Figura 28 – Deconvolução dos picos de reflexão do catalisador de óxido misto 0.4CuNiAl, localizados em $2\theta \sim$ (a) 44° e (b) 64°



Fonte: O autor (2024).

Não foram identificados picos de reflexão referentes ao CuO (ICSD-16025) nas amostras de CuNiAl analisadas, indicando que esta fase está presente de forma completamente amorfa nesses catalisadores, ou na forma de cristalitos de tamanho muito pequeno. A temperatura de calcinação escolhida também pode ter sido insuficiente para identificação dessa e de outras possíveis fases cristalinas, como CuAl_2O_4 . Entretanto, apesar de promover aumento da cristalinidade, o aumento da temperatura de calcinação reduz severamente a área superficial dos catalisadores de óxidos mistos (Lopes *et al.*, 2018).

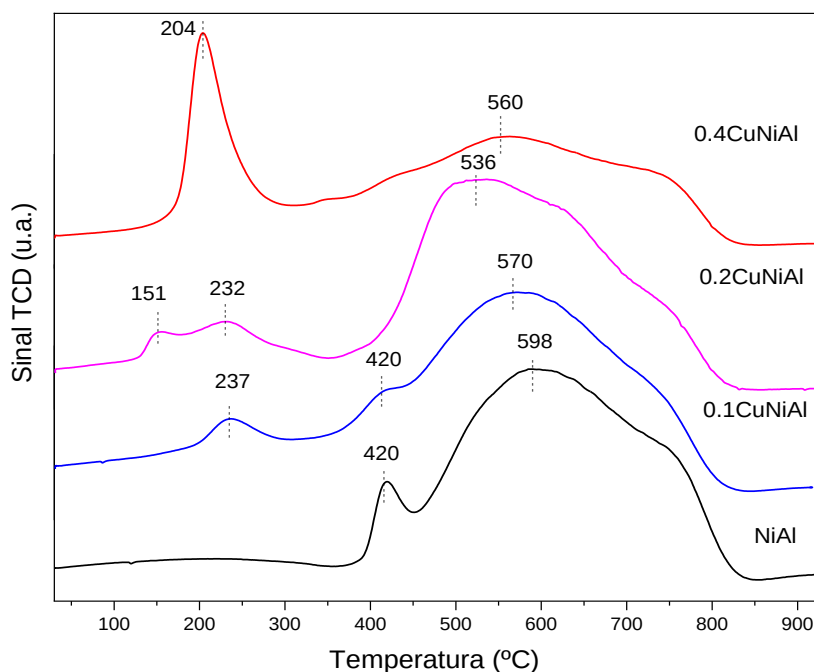
4.1.1.5 Análises de redução a temperatura programada (TPR)

A Figura 29 mostra as curvas de redução a temperatura programada (TPR) dos catalisadores de óxidos mistos. A curva de redução do catalisador NiAl apresentou dois estágios sobrepostos relacionados à redução do níquel, entre 380°C e 840°C . A ocorrência desses dois estágios está relacionada à força de interação entre o Ni e Al (Khzouz; Gkanas, 2018). O primeiro estágio, com máximo consumo de H_2 em 420°C , representa a redução do Ni cuja interação com Al é fraca. O segundo estágio, com máximo consumo em 598°C , representa a redução do Ni cuja interação com Al é mais

forte. A maior área dessa segunda etapa está relacionada a um maior consumo de H_2 , o que indica que a natureza das interações Ni-Al é predominantemente forte.

A adição de Cu deslocou os eventos de redução do Ni em direção a menores temperaturas, o que demonstra um decréscimo na força de interação Ni-Al, com consequente maior redutibilidade. Esse efeito é justificado pela proximidade do Ni e Cu nas camadas do tipo brucita dos precursores do tipo HDL, tendo em vista que a interação sinérgica entre Ni e Cu contribuiu para as propriedades redutíveis desses metais (Dragoi *et al.*, 2015; Lin *et al.*, 2022).

Figura 29 – Perfis de redução a temperatura programada (TPR) dos catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl



Fonte: O autor (2024).

Em relação a redução do cobre nos catalisadores de CuNiAl, foi observada a presença de um ou dois estágios de consumo de H_2 em menores temperaturas (130 °C–340 °C) (Dragoi *et al.*, 2015; Lopes *et al.*, 2018; Luo *et al.*, 2021), não sendo possível observar perfis que indiquem a existência de ligas de Cu-Ni. Especificamente no catalisador 0.2CuNiAl, foram observados dois estágios de redução de CuO, com máximo consumo de H_2 em 151 °C e 232 °C. O primeiro estágio possivelmente está relacionado à redução de partículas de CuO mais dispersas e o segundo com partículas de CuO maiores (Luo *et al.*, 2021). Outra possibilidade seria a ocorrência de uma redução progressiva de Cu^{2+} para Cu^+ e Cu^+ para Cu^0 (Lopes *et al.*, 2018).

4.1.1.6 Análises de área superficial e porosidade

A Tabela 12 mostra os resultados da análise textural dos catalisadores de óxidos mistos. O catalisador de NiAl apresentou área total específica de $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A adição de cobre, por sua vez, aumentou a área específica para a faixa de 253–272 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esses valores se destacam como maiores que aqueles reportados com óxidos mistos de NiAl e CuNiAl derivados de HDLs contendo carbonato como ânion de compensação (Lin *et al.*, 2022; Luo *et al.*, 2021).

Tabela 12 – Resultados da análise textural dos catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ^a	Diâmetro médio de poros (Å) ^b	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ^b	Tamanho médio de cristalito NiAl_2O_4 (nm) ^c
NiAl	230	100	0,65	2,9
0.1CuNiAl	272	85	0,67	2,7
0.2CuNiAl	253	77	0,54	2,4
0.4CuNiAl	262	55	0,40	2,9

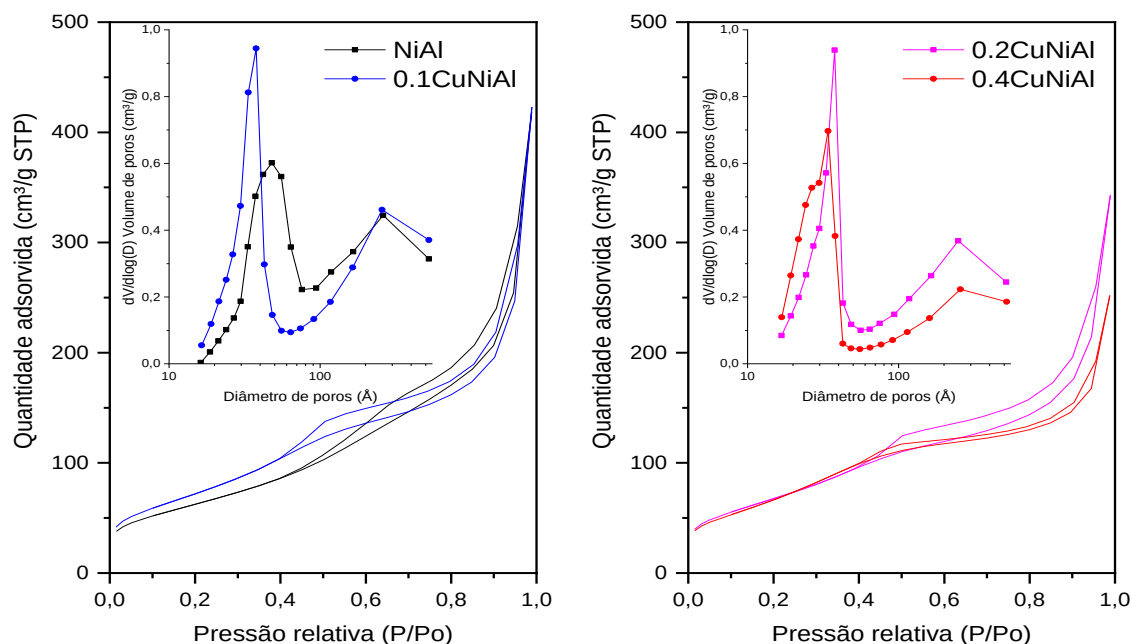
^a Calculada pelo método BET; ^b Calculado pelo método BJH; ^c Calculado pela equação de Scherrer usando o pico de reflexão em $2\theta = 37^\circ$ (Figura 27).

Fonte: O autor (2024).

A Figura 30 mostra as isotermas de adsorção-dessorção dos óxidos mistos de NiAl e CuNiAl. Para todos os catalisadores foram identificadas isotermas do tipo IV com histerese do tipo H3, de acordo com a classificação do IUPAC. Essas isotermas são características de sólidos mesoporosos e o loop de histerese resulta da condensação capilar dentro dos poros (Thommes *et al.*, 2015). Esse resultado está de acordo com a literatura acerca de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, derivados de precursores do tipo HDL contendo tereftalato como ânion de compensação (Arias *et al.*, 2022; Lopes *et al.*, 2018).

Em comparação com o catalisador NiAl, na Figura 30 é possível observar as diferenças causadas pela adição de cobre na estrutura do óxido, como um decréscimo na quantidade de N_2 ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) adsorvido em pressões maiores (P/P_0) e um estreitamento significativo do loop de histerese no catalisador 0.4CuNiAl. Isto resultou em menores valores de diâmetro médio de poros, em todos os óxidos mistos de CuNiAl, e menor volume de poros nos catalisadores 0.2CuNiAl e 0.4CuNiAl (Tabela 12), o que também se reflete nas curvas de distribuição de poros.

Figura 30 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de poros dos catalisadores metálicos de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, derivados de precursores do tipo HDL



Fonte: O autor (2024).

4.1.2 Ensaios de pirólise sobre catalisadores NiAl e CuNiAl

A seguir são apresentados os resultados da aplicação dos catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl na pirólise do ácido oleico e de um resíduo de óleo vegetal.

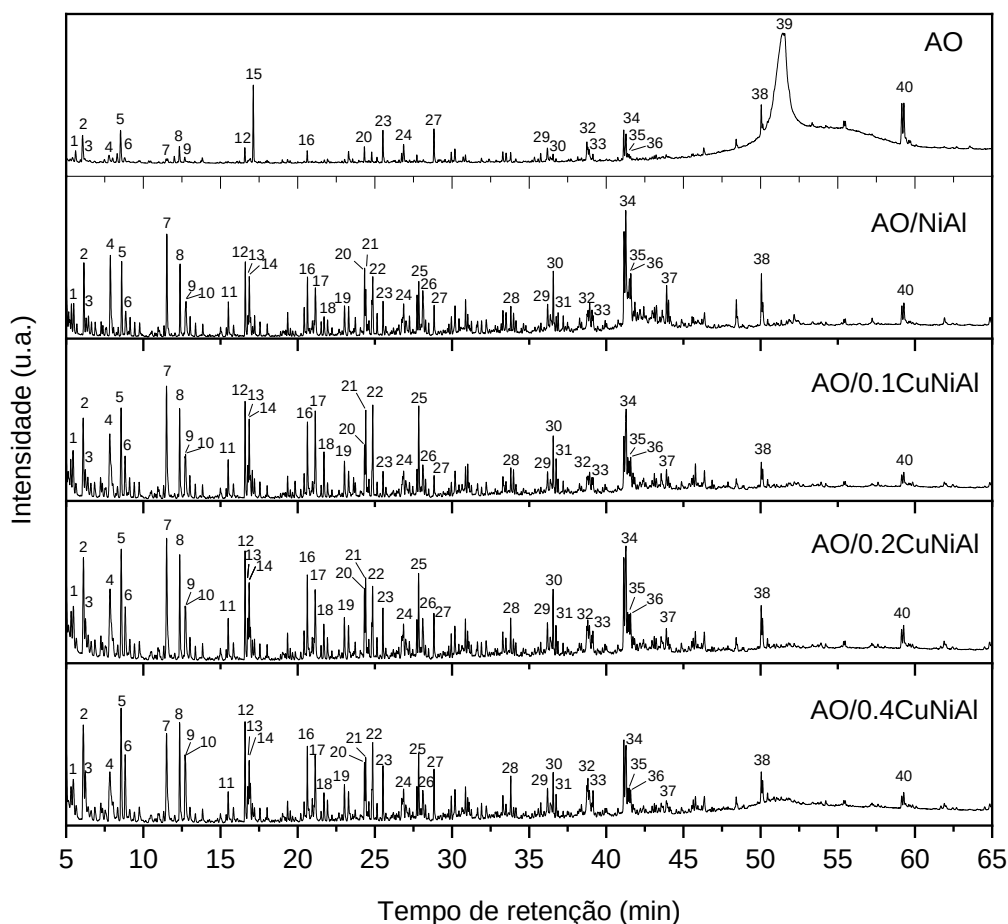
4.1.2.1 Ensaios de pirólise do ácido oleico sobre catalisadores NiAl e CuNiAl

Os cromatogramas de íons totais da pirólise do ácido oleico, tanto puro como adsorvido nos óxidos mistos de NiAl e CuNiAl são mostrados na Figura 31. Os resultados demonstraram que os catalisadores de óxidos mistos foram eficientes na completa conversão do ácido oleico (AO), considerando o pico atribuído ao AO em 51,4 min. A presença dos catalisadores também promoveu a formação de uma maior variedade de compostos, quando comparada a pirólise do ácido oleico puro.

O composto 8-heptaeceno foi um dos principais produtos identificados, em todos os pirogramas, indicando que as reações de descarboxilação e descarbonilação estão entre as principais rotas de conversão do AO na pirólise rápida a 550 °C. Essa observação é reforçada pela presença do CO₂ como componente de maior área nas

pirólises catalíticas (t.r. = 4,2 min), não estando presente na Figura 31 devido a sua grande intensidade relativa, conforme pode ser constatado na Figura B.1 do APÊNDICE B. É importante destacar que o 8-heptaeceno figura como composto chave em diversos mecanismos de conversão do ácido oleico propostos na literatura (Zheng *et al.*, 2020; Krobkrong *et al.*, 2018; Asomaning; Mussone; Bressler, 2014).

Figura 31 – Cromatogramas de íons totais da pirólise rápida do ácido oleico (AO), puro e em presença de catalisador, a 550 °C. Principais compostos identificados: (1) 1,3-ciclopentadieno, (2) 1-hexeno, (3) n-hexano, (4) benzeno, (5) 1-hepteno, (6) heptano (7) tolueno, (8) 1-octeno, (9) octano, (10) hexanal, (11) etilbenzeno, (12) 1-noneno, (13) estireno, (14) *o*-xileno, (15) ciclohexano, etenil-, (16) 1-deceno, (17) octanal, (18) ciclopentanona, (19) indeno, (20) 1-undeceno, (21) 2-nonanona, (22) nonanal, (23) 1,4-undecadieno, (24) benzeno, pentil-, (25) 2-decanona, (26) naftaleno, (27) 8-dodecen-1-ol, (28) 1-tetradeceno, (29) benzeno, octil-, (30) 1-pentadeceno, (31) pentadecano, (32) 1,7-hexadecadieno, (33) benzeno, nonil-, (34) 8-heptadeceno, (35) benzeno, decil-, (36) n-heptadecanol-1, (37) benzeno, undecil-, (38) 9-octadecenal, (39) ácido oleico, (40) acetato de oleía



Fonte: O autor (2024).

Em relação aos demais produtos identificados com tempos de retenção inferiores a 5 min, o propeno e o 2-butenos também foram formados em grande quantidade e suas porcentagens de área cresceram significativamente com a presença dos catalisadores, indicando aceleração das reações de craqueamento.

Além do 8-heptadeceno, diversos alcenos C5+, em sua maioria lineares, foram identificados nos pirogramas; os principais foram: 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno e 1-noneno, estando em concordância com estudos prévios de pirólise de ácidos graxos reportados na literatura (Arias *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2020). Não foram encontrados picos relacionados a alcenos ou alcanos C18. Além dos aromáticos citados, uma série homóloga de alquilbenzenos lineares foi identificada, partindo do tolueno (C7) até o undecilbenzeno (C18). Esses resultados estão em linha com os reportados em estudos prévios de pirólise utilizando óxidos mistos contendo NiAl (Arias *et al.*, 2021, 2022).

Nos cromatogramas apresentados na Figura 31 também podem ser observados compostos oxigenados. Entre os aldeídos, foram formadas moléculas majoritariamente pequenas, como octanal e nonanal, mas o composto 9-octadecenal também esteve presente entre os principais produtos identificados. Em relação às cetonas, foram encontrados os compostos cicloheptanona, 2-nonanona e 2-decanona como principais. Entre os álcoois, 8-dodecen-1-ol e 1-heptadecanol foram formados em maior quantidade. Acetato de oleíla foi outro composto oxigenado identificado, formado em menor quantidade nas reações catalíticas.

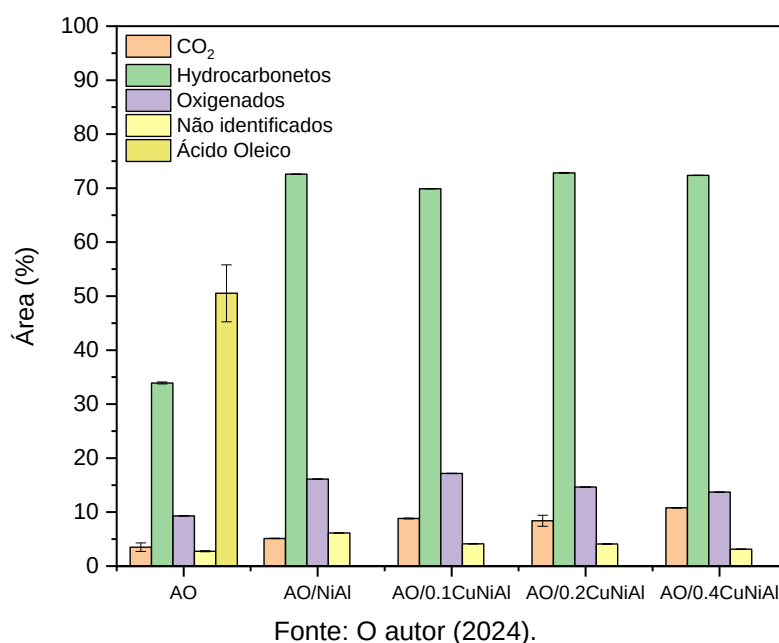
A Figura 32 mostra a distribuição de produtos da pirólise do ácido oleico, puro e adsorvido em catalisadores de óxidos mistos, agrupados em cinco categorias: CO₂, hidrocarbonetos, oxigenados, compostos não identificados e ácido oleico não transformado. A pirólise não catalítica resultou em uma conversão de aproximadamente 49% do ácido oleico; entretanto, na presença dos catalisadores de NiAl e CuNiAl, a conversão foi completa.

Estudos de literatura demonstram a eficiência de catalisadores contendo Ni, Cu ou Al na conversão de diversos ácidos graxos (Arias *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2020; Zheng *et al.*, 2020), sendo justificada pela alta atividade do Ni em reações de quebra de ligações C–C (Zheng *et al.*, 2020) e a promoção de reações de descarbonilação e descarboxilação pelo cobre (Zhang *et al.*, 2018), associado ao mecanismo de desoxigenação e transferência de hidrogênio relacionados aos sítios ácidos de Lewis da alumina (Maher; Bressler, 2007).

Quanto a quantidade total de hidrocarbonetos formados, não houve diferença significativa entre os catalisadores; entretanto, a adição de Cu à composição catalítica dos catalisadores promoveu menor formação de compostos não identificados, bem como um aumento notável na formação de CO₂. Estudos da literatura reportam que a

associação de Ni e Cu contribui para o aumento da habilidade de descarboxilação (Zhang *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2020). Portanto, o aumento da formação de CO₂ por parte dos catalisadores de CuNiAl está relacionado a uma maior atividade de descarboxilação do ácido oleico, o que contribuiu para a menor formação de oxigenados promovida pelo catalisador 0.4CuNiAl, em comparação com os demais catalisadores. Esses resultados estão em linha com estudos prévios da literatura que indicam um aumento no grau de desoxigenação com o uso de catalisadores de CuNi na conversão do ácido oleico (Zhang *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2020).

Figura 32 – Distribuição de produtos da pirólise do ácido oleico (AO), puro e em presença dos catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, a 550 °C

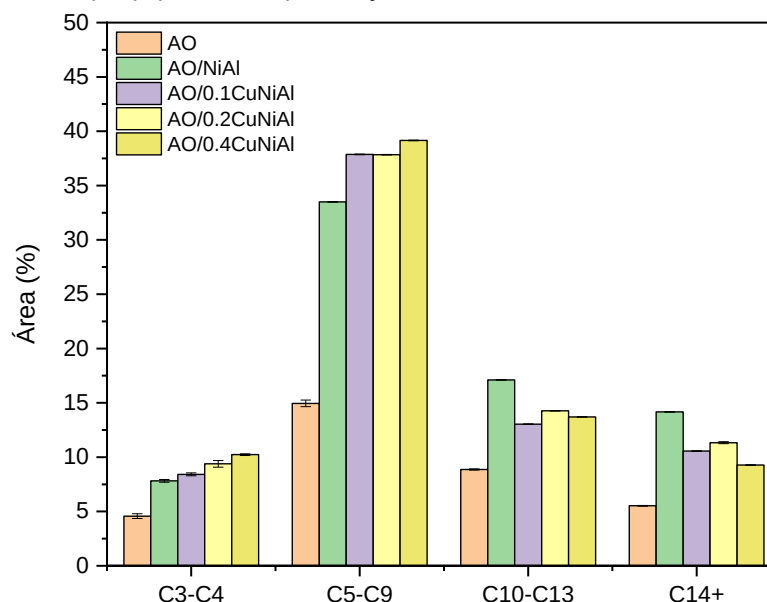


A distribuição de hidrocarbonetos por número de carbonos é apresentada na Figura 33, com a seguinte classificação: C3–C4 (gases), C5–C9 (gasolina), C10–C13 (querosene) e C14+ (diesel).

A formação significativa de hidrocarbonetos na faixa C5–C9 sugere craqueamento preferencial próximo à ligação C=C, como reportado por Santos *et al.* (2020). Comparando os catalisadores, a formação de gases leves e hidrocarbonetos na faixa da gasolina foi favorecida pelos catalisadores de CuNiAl frente ao de NiAl. Entretanto, foi observado decréscimo na formação de hidrocarbonetos na faixa C10–C13 e C14+, indicando então o favorecimento de reações de craqueamento C–C. Estudos demonstram que a formação de ligas de Cu–Ni desfavorecem as cisões C–

C em catalisadores de níquel (Zhang *et al.*, 2018). A adição de cobre aos óxidos mistos do presente estudo, entretanto, apresentou efeito contrário.

Figura 33 – Distribuição de hidrocarbonetos por números de carbonos, da pirólise do ácido oleico (AO), puro e em presença de catalisadores, a 550 °C



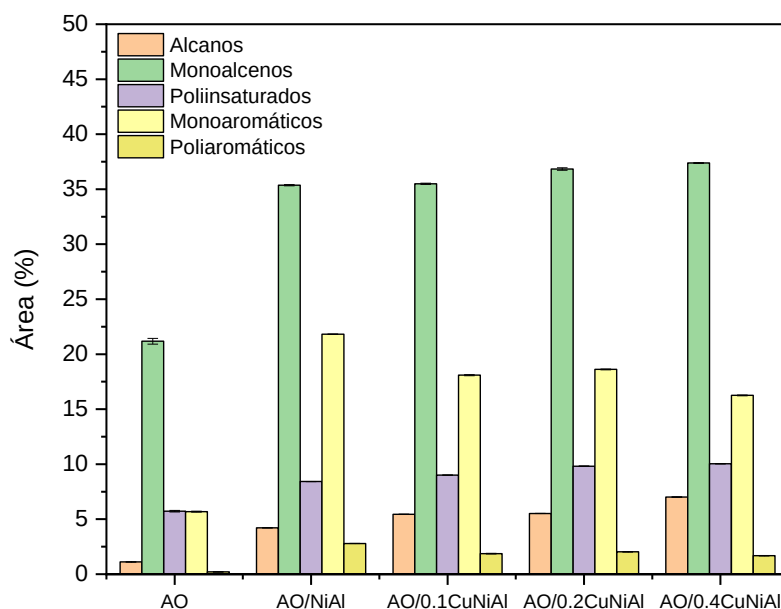
Fonte: O autor (2024).

O aumento das reações de quebra das ligações C–C pode ser explicado pelo aumento da presença de níquel não combinados nos catalisadores, possivelmente induzida pela adição de cobre. Como pôde ser observado nas curvas de TPR da Figura 29, a adição de cobre na síntese dos óxidos mistos reduziu a interação Ni–Al. Esse efeito pode indicar a ocorrência de interação competitiva do cobre com as espécies AlO_x , liberando Ni não-combinado, o que também pode explicar o surgimento de picos de difração relacionados ao NiO nos difratogramas do catalisador 0.4CuNiAl (Figura 27). Essas espécies de níquel seriam então responsáveis pelo aumento da atividade de cisão das ligações C–C por parte dos catalisadores.

A distribuição das famílias de hidrocarbonetos é detalhada na Figura 34. Conforme pode ser observado, monoalcenos foram os principais hidrocarbonetos formados. Também foi observada a formação de alcanos, hidrocarbonetos poli-insaturados e aromáticos. A maior parte dos hidrocarbonetos poliinsaturados obtidos foram dienos. Entre os compostos aromáticos, hidrocarbonetos monoaromáticos foram formados em maior quantidade em relação aos poliaromáticos.

A presença de compostos aromáticos entre os principais produtos implica na ocorrência de reações de desidrogenação, que têm sido reportadas em catalisadores à base de óxidos de Ni e CuNi (Arias *et al.*, 2021; Zheng *et al.*, 2020; Krobkrong *et al.*, 2018). Por sua vez, a geração de H₂ endógeno por promover reações de hidrogenação, mesmo em condições de atmosfera inerte (Zheng *et al.*, 2020; Krobkrong *et al.*, 2018). Zhang *et al.* (2018) reportaram que a adição de Cu em catalisadores de Ni promoveu a reação de hidrogenação *in situ* do ácido oleico. Esse resultado está de acordo com o presente estudo, visto que foi observada maior formação de alcanos com a adição do Cu ao catalisador de NiAl.

Figura 34 – Distribuição de hidrocarbonetos, por famílias, da pirólise do ácido oleico (AO), puro e em presença de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, a 550 °C



Fonte: O autor (2024).

Entre os catalisadores de NiAl e CuNiAl, o aumento do conteúdo de Cu também promoveu menor formação de hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos, levando a um decréscimo na razão aromáticos/não-aromáticos de 0,51 para 0,33. Especificamente, a menor formação de hidrocarbonetos poliaromáticos indica ação do cobre na inibição da desativação catalítica, tendo em vista que esses compostos são precursores de coque (Padilha *et al.*, 2022). O efeito positivo do coque na inibição do coque está de acordo com resultados prévios reportados na literatura (Zheng *et al.*, 2020).

Na Tabela 13, os alcanos e alcenos formados durante a reação de pirólise são classificados como linear, cíclicos ou ramificados. Hidrocarbonetos lineares foram formados em maior quantidade, sendo, em maior parte, derivados de reações de craqueamento C–C de cadeias alquílicas do ácido oleico e produtos primários de sua conversão (Wang, J. *et al.*, 2023; Dourado *et al.*, 2022). A Tabela 13 também mostra que foram formados, em pequena quantidade, cicloalcenos e alcenos ramificados.

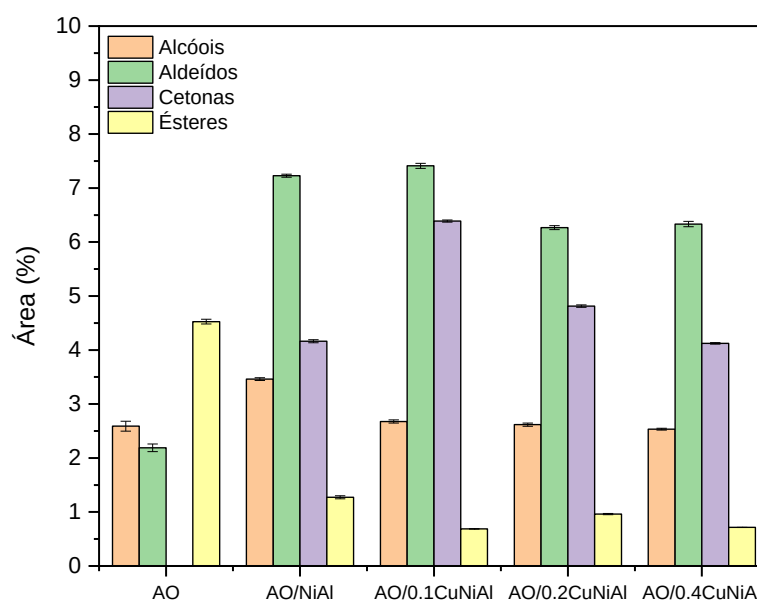
Tabela 13 – Distribuição de alcanos e alcenos na pirólise do ácido oleico (AO), puro e em presença de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, a 550 °C, de acordo com suas famílias

Amostra	Alcanos lineares	Alcenos lineares	Cicloalcenos	Alcenos ramificados
Ácido oleico puro	1,12	20,63	6,28	---
NiAl	4,21	40,67	2,29	0,82
0.1CuNiAl	5,45	39,92	3,24	1,33
0.2CuNiAl	5,52	42,15	3,29	1,22
0.4CuNiAl	7,01	42,96	3,49	0,97

Fonte: O autor (2024).

A Figura 35 mostra a distribuição de compostos oxigenados com base nos seus grupos funcionais.

Figura 35 – Distribuição de produtos oxigenados da pirólise do ácido oleico (AO), puro e em presença de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, a 550 °C



Fonte: O autor (2024).

Ésteres foram os principais produtos oxigenados obtidos na ausência de catalisador. Por sua vez, os catalisadores promoveram preferencialmente a formação de álcoois, aldeídos e cetonas. A formação de cetonas foi identificada apenas nas reações catalíticas, estando relacionada à atividade catalítica da alumina (Maher; Bressler, 2007). Comparados ao catalisador de NiAl, os óxidos mistos de CuNiAl promoveram preferencialmente a formação de cetonas e aldeídos em relação aos álcoois, bem como menor formação de ésteres. É importante notar que a associação de CuNi promoveu preferencialmente a formação de oxigenados C6–C10, indicando profundo craqueamento C–C das cadeias alquílicas, estando isso relacionado ao aumento da presença de níquel não combinado.

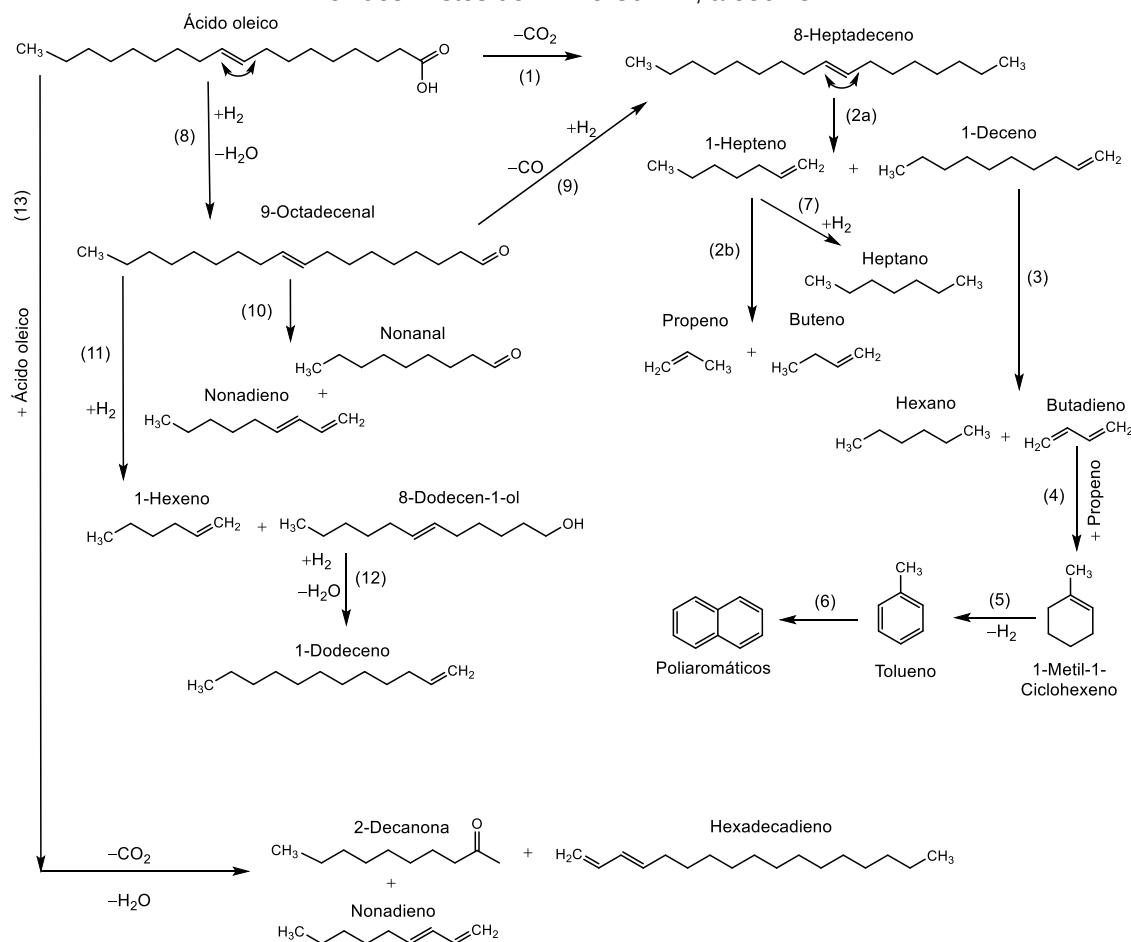
4.1.2.2 Rotas de reação na pirólise do ácido oleico sobre óxidos mistos de NiAl e CuNiAl

Com base nos principais produtos formados na reação de pirólise catalítica, bem como em dados da literatura, na Figura 36 são propostas as principais rotas de reação envolvidas na pirólise do ácido oleico a 550 °C, em presença de catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl.

Como mencionado anteriormente, a presença de CO₂ e 8-heptadeceno entre os principais produtos indica a ocorrência de descarboxilação do ácido oleico (reação 1) (Krobkrong *et al.*, 2018). O 8-heptadeceno sofreu isomerização e craqueamento, preferencialmente próximo a ligação C=C (Santos *et al.*, 2020), formando alcenos com menor número de carbonos (reação 2a). Posteriores reações de craqueamento resultaram na formação de gases leves (reação 2b).

Além de cisão beta, formando dois alcenos (reações 2a e 2b), reações de craqueamento de alcenos também resultaram na formação de alcanos e dienos (reação 3) (Arias *et al.*, 2021). Parte dos dienos formados foram combinados com alcenos por meio de um mecanismo de Diles-Alder, gerando cicloalcenos (reação 4) (Wang, J. *et al.*, 2023; Maher; Bressler, 2007). Subsequentemente, esses compostos passaram por etapas de desidrogenação pra formar aromáticos (reação 5). Parte dos compostos aromáticos formados passou por reações de oligomerização e polimerização, gerando compostos poliaromáticos (reação 6) (Wang, J. *et al.*, 2023), que são precursores de coque (Padilha *et al.*, 2022; Wang, J. *et al.*, 2023).

Figura 36 – Principais rotas de reação propostas para a pirólise do ácido oleico em presença de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, a 550 °C



Fonte: O autor (2024).

O hidrogênio endógeno, proveniente de reações de desidrogenação e aromatização, foi utilizado em reações de hidrogenação (Krobkrong *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2020), promovendo maior formação de alcanos (reação 7).

Por sua vez, a redução do ácido oleico levou à formação de 9-octadecenal (reação 8), por meio de um mecanismo que inclui a quimissorção do oxigênio da carbonila nos sítios ácidos de Lewis da alumina (Al_2O_3), presentes na superfície dos catalisadores (Wang *et al.*, 2019). Reações de descarboxilação de aldeídos, como o 9-octadecenal (reação 9), foram outra possível rota de geração de hidrocarbonetos (Fu *et al.*, 2021). Como os aldeídos formados nas reações de pirólise catalítica estiveram majoritariamente na faixa C6–C9, a ocorrência de reações de craqueamento C–C das cadeias alquílicas é presumida (reação 10). Parte dos aldeídos formados também passaram por reações de hidrogenação, formando álcoois (reação 11) (Fu *et al.*, 2021). Devido às condições de reação, parte dos álcoois gerados sofreram desidratação (reação 12) (Wang *et al.*, 2019).

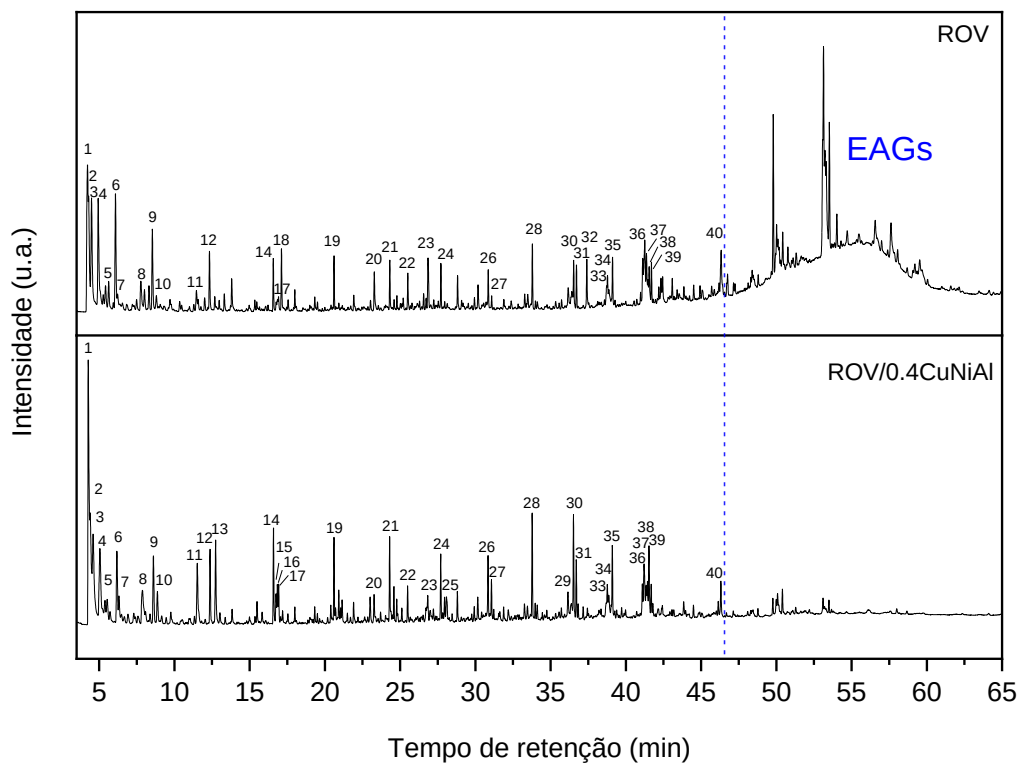
A formação de cetonas ocorreu por meio de uma rota de cetonização de ácidos carboxílicos, promovida pela alumina, que compreende a formação de cetonas simétricas e subsequente conversão em metil cetonas por meio de um mecanismo de transferência de hidrogênio (Billaud *et al.*, 2001; Dourado *et al.*, 2022; Maher; Bressler, 2007). A presença de 1,7-hexadecadieno entre os produtos majoritários (Figura 31) é a principal evidência da formação desse mecanismo. Como as principais cetonas identificadas estiveram na faixa C7–C10, a ocorrência de craqueamento das cadeias alquílicas das cetonas intermediárias, envolvidas nesse mecanismo, também é indicada, como resumido na reação 13.

Em resumo, as reações de craqueamento das cadeias alquílicas dos compostos derivados do ácido oleico (reações 2, 3, 11 e 13) levaram a formação de uma grande quantidade de hidrocarbonetos lineares. Os sítios ácidos de Lewis da alumina (Al_2O_3) favoreceram mecanismos de transferência de hidrogênio (reação 9) e cetonização (reação 13). Por sua vez, a maior presença de Ni não combinado, promovida pela adição de Cu aos catalisadores, favoreceu reações de hidrogenação (reação 7), craqueamento (reação 2, 3 e 10), bem como reações de desoxigenação (reações 1, 9, 12 e 13), contribuindo para o aumento da formação de alcanos e alcenos de cadeia curta (C3–C9), bem como para um menor conteúdo de compostos oxigenados. Por outro lado, reações de aromatização (reação 5), oligomerização e polimerização (reação 6) foram desfavorecidas pelo aumento do conteúdo de cobre, diminuindo assim a formação de precursores de coque.

4.1.2.3 Ensaios de pirólise de resíduo de óleo vegetal sobre catalisadores NiAl e CuNiAl

Os cromatogramas de íons totais das pirólises térmica e termocatalíticas do resíduo de óleo vegetal (ROV), a 550 °C, são mostrados na Figura 37. Como substrato, foi utilizado um resíduo de óleo vegetal de origem industrial, rico em ácidos graxos livres (ácido linoleico, ácido oleico, ácido esteárico e ácido palmítico) e triglicerídeos (ANEXO B). O catalisador 0.4CuNiAl foi escolhido por ter promovido maior desoxigenação na pirólise do ácido oleico (Figura 32), bem como menor formação de precursores de coque (Figura 34).

Figura 37 – Cromatogramas de íons totais da pirólise rápida do resíduo de óleo vegetal (ROV), puro e adsorvido no catalisador 0.4CuNiAl, a 550 °C. Principais compostos identificados: (1) dióxido de carbono, (2) propeno, (3) 2-buteno, (4) 1-penteno, (5) 1,3-ciclopentadieno; (6) 1-hexeno, (7) *n*-hexano, (8) benzeno, (9) 1-hepteno, (10) heptano, (11) tolueno, (12) 1-octeno, (13) hexanal, (14) 1-noneno, (15) estireno, (16) *o*-xileno, (17) nonano, (18) ciclohexano, etenil-, (19) 1-deceno, (20) benzeno, *n*-butil-, (21) 1-undeceno, (22) 1,4-undecadieno, (23) benzeno, pentil-, (24) 1-dodeceno, (25) naftaleno, (26) 1-trideceno, (27) tridecano, (28) 1-tetradeceno, (29) benzeno, octil-, (30) 1-pentadeceno, (31) pentadecano, (32) dodecanoato de metila (33) 1,7-hexadecadieno, (34) benzeno, nonil-, (35) 1-hexadecanol, (36) 1-heptadeceno, (37) 3-heptadeceno, (38) benzeno, decil-, (39) *n*-heptadecanol-1, (40) 2-hexadecanona. A linha azul pontilhada em 46,5 min indica o início de uma região rica em ésteres de ácidos graxos (EAGs) e compostos não identificados



Fonte: O autor (2024).

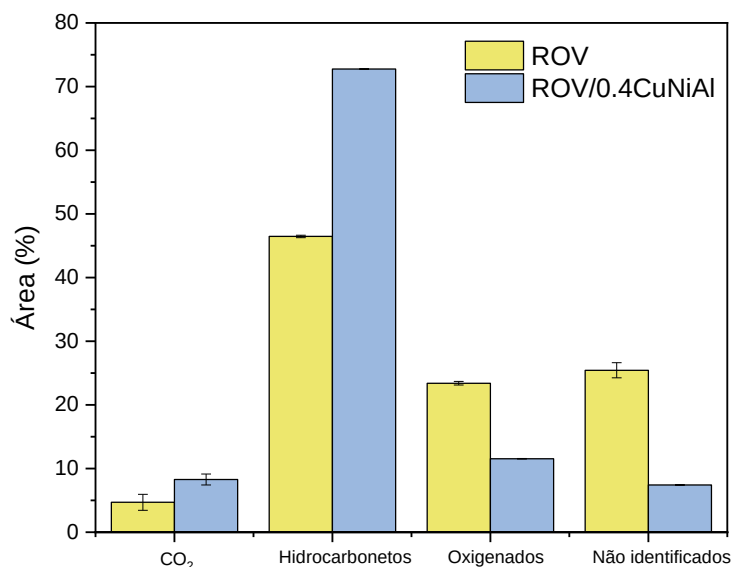
Em comparação com a pirólise térmica, as pirólises catalíticas promoveram um aumento significativo na conversão de compostos presentes em tempos de retenção maiores que 46,5 min (96% frente a 64%). Essa região do cromatograma contém uma alta concentração de ésteres de ácidos graxos (EAGs) e compostos não identificados, relacionados a complexa composição do ROV, bem como cetonas e aldeídos C17+. Consequentemente, a reação termocatalítica promoveu a formação de uma maior variedade de produtos, com maior intensidade relativa, o que demonstra o efeito positivo dos catalisadores na reação.

Similar ao observado na pirólise do ácido oleico (Figura 31), uma série homóloga de picos relacionados a 1-alcenos foi identificada em ambos os cromatogramas, compreendendo, em sua maioria, alcenos de cadeia curta, como 1-hexeno, 1-hepteno e 1-octeno. O 1-heptadeceno foi o alceno com maior número de

carbonos obtido. Na pirólise catalítica, uma maior quantidade de compostos aromáticos foi identificada, sendo os principais: tolueno, benzeno e *o*-xileno, bem como uma série homóloga de alquilbenzenos lineares, iniciando do tolueno (C7) até o dodecilbenzeno (C18). Além dos EAGs identificados em t.r. > 46,5 min, diversos compostos oxigenados foram identificados em tempos retenção menores, em ambos os pirogramas, especialmente hexanal, 1-heptadecanol e 1-hexadecanol, bem como 2-hexadecanona, na pirólise termocatalítica, e o éster dodecanoato de metila, que foi apenas identificado na pirólise térmica.

A Figura 38 mostra a distribuição de compostos da pirólise do ROV. O catalisador promoveu um aumento significativo na formação de hidrocarbonetos e CO₂, bem como uma diminuição acentuada de compostos oxigenados e não identificados, indicando um aumento significativo na conversão dos componentes do substrato, como observado nos pirogramas (Figura 37 t. r. > 46,5 min).

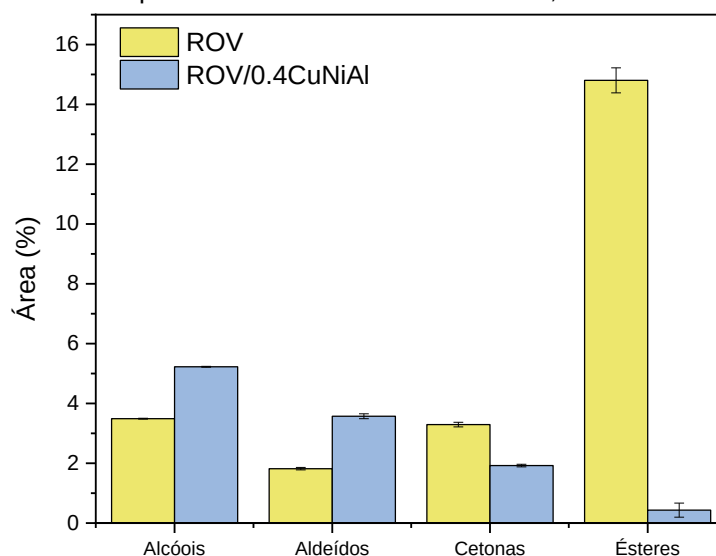
Figura 38 – Distribuição de produtos da pirólise do resíduo de óleo vegetal (ROV), puro e em presença do óxido misto 0.4CuNiAl, a 550 °C



Fonte: O autor (2024).

Esse efeito se torna mais evidente Figura 39, que mostra a distribuição de compostos oxigenados por grupo funcional. É possível observar uma significativa redução no conteúdo de ésteres, evidenciando a atividade desoxigenante do catalisador. O conteúdo de cetonas também apresentou decréscimo; entretanto, o aumento na conversão dos componentes do ROV, na pirólise termocatalítica, resultou no aumento da formação de aldeídos e álcoois.

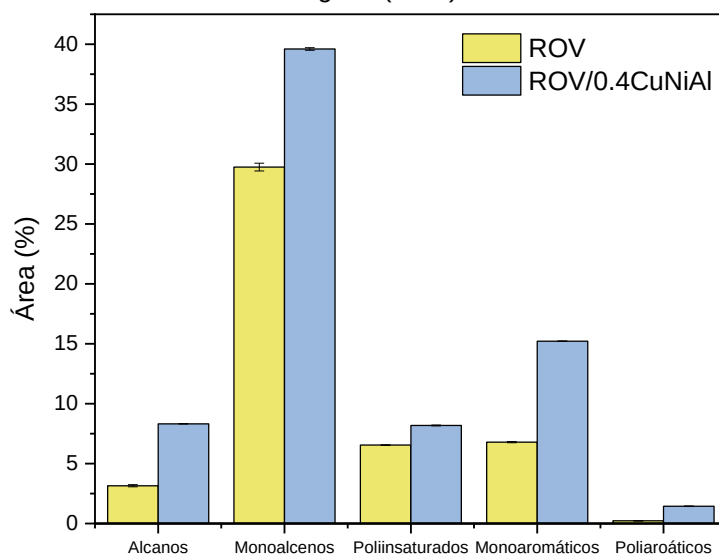
Figura 39 – Distribuição de compostos oxigenados da pirólise do resíduo de óleo vegetal (ROV), puro e em presença do óxido misto 0.4CuNiAl, a 550 °C



Fonte: O autor (2024).

Na Figura 40, os hidrocarbonetos gerados pela pirólise do ROV são classificados de acordo com suas famílias. A maior conversão dos componentes do ROV, pelo catalisador 0.4CuNiAl, promoveu um aumento na formação de hidrocarbonetos em todas as famílias; esse efeito, entretanto, foi proporcionalmente maior na formação de alcanos e aromáticos, indicando maior favorecimento às reações de transferência de hidrogênio.

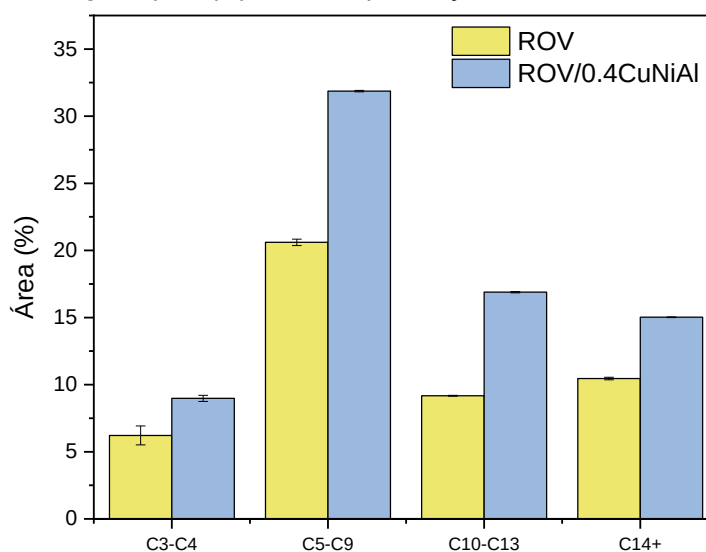
Figura 40 – Distribuição de hidrocarbonetos provenientes da pirólise a 550 °C do resíduo de óleo vegetal (ROV)



Fonte: O autor (2024).

Na Figura 41, os hidrocarbonetos são classificados de acordo com o número de carbonos. Assim como observado na pirólise do ácido oleico (Figura 33), o catalisador 0.4CuNiAl favoreceu a formação de hidrocarbonetos na faixa da gasolina. Outro efeito observado foi o favorecimento de compostos na faixa do querosene frente ao diesel.

Figura 41 – Distribuição de número de carbonos dos hidrocarbonetos da pirólise a 550 °C do resíduo de óleo vegetal (ROV), puro e em presença do catalisador 0.4CuNiAl



Fonte: O autor (2024).

Os resultados do presente capítulo foram publicados no artigo do APÊNDICE C, de título “*Hydrogen-Free Deoxygenation of Oleic Acid and Industrial Vegetable Oil Waste on CuNiAl Catalysts for Biofuel Production*”. Os resultados até aqui descritos fornecem novas informações para o projeto de catalisadores eficientes na conversão de resíduos de óleo em produtos desoxigenados de valor agregado. Os catalisadores podem ser aplicados em processos de biorrefino para produção de gás de síntese (*syngas*) e biocombustíveis de segunda geração, por meio da pirólise de matérias primas como resíduos de óleo de cozinha e borra (*soapstocks*) (Su *et al.*, 2022a; Wang *et al.*, 2020). A identificação de uma série homóloga de alquilbenzenos lineares, observada na pirólise catalítica, também aponta para uma possível rota de produção de biossurfactantes.

4.2 CATALISADORES DE CuNiAl IMPREGNADOS COM MOLIBDÊNIO

4.2.1 Caracterização

Através da análise por EDX (Tabela 14), observa-se que em todos os catalisadores foi possível obter razões próximas a 1:9 entre o molibdênio, em sua fase oxidada, e os catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl.

Tabela 14 – Quantidade de molibdênio (massa%) identificada nos óxidos mistos impregnados

Amostra	Mo (%) ^a	MoO ₃ (%) ^b
NiAl-Mo	9,37	10,0
0.1CuNiAl-Mo	10,2	10,9
0.2CuNiAl-Mo	9,49	11,3
0.4CuNiAl-Mo	8,55	9,0

^aDados da análise elementar. ^bCálculo feito com os metais Al, Ni, Cu e Mo na forma de óxidos.
Fonte: O autor (2024).

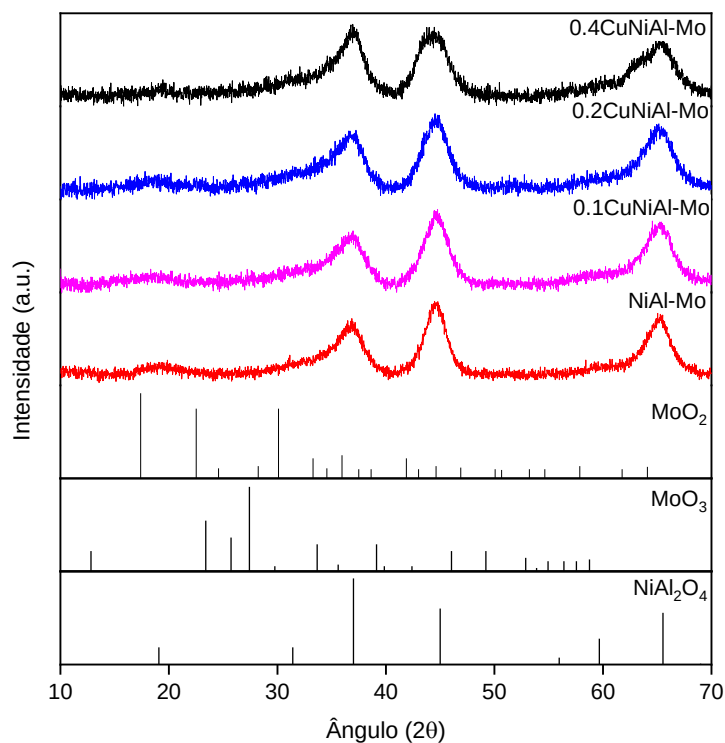
Após a impregnação com Mo e nova calcinação a 500 °C, não foram observadas as fases MoO₃ (ICSD-80577) ou MoO₂ (ICSD-23722) nos óxidos mistos impregnados (Figura 42), indicando que o molibdênio, em suas fases oxidadas, está presente de forma dispersa, na forma de pequenos cristalitos. De forma geral, o difratogramas se assemelham muito aos dos óxidos mistos não impregnados (Figura 27), sendo observadas, majoritariamente, reflexões relacionadas a fase NiAl₂O₄ (ICSD-247071).

As curvas de TPR (Figura 43), por sua vez, contém eventos semelhantes de consumo de H₂, observados nos catalisadores não impregnados (Figura 29). Foram observados diferentes eventos de redução do Ni (350–850 °C), dessa vez mais bem definidos. Esses eventos estão relacionados à diferentes forças de interação com a alumina (Khazouz; Gkanas, 2018).

Quanto à redução do Cu, essa se deu em único evento (150–310 °C) em todas as curvas de TPR (Dragoi *et al.*, 2015; Lopes *et al.*, 2018; Luo *et al.*, 2021). Em comparação com os catalisadores não impregnados (Figura 29), a redução do Cu se deu em uma faixa mais estreita de temperatura. Como esperado, também foi

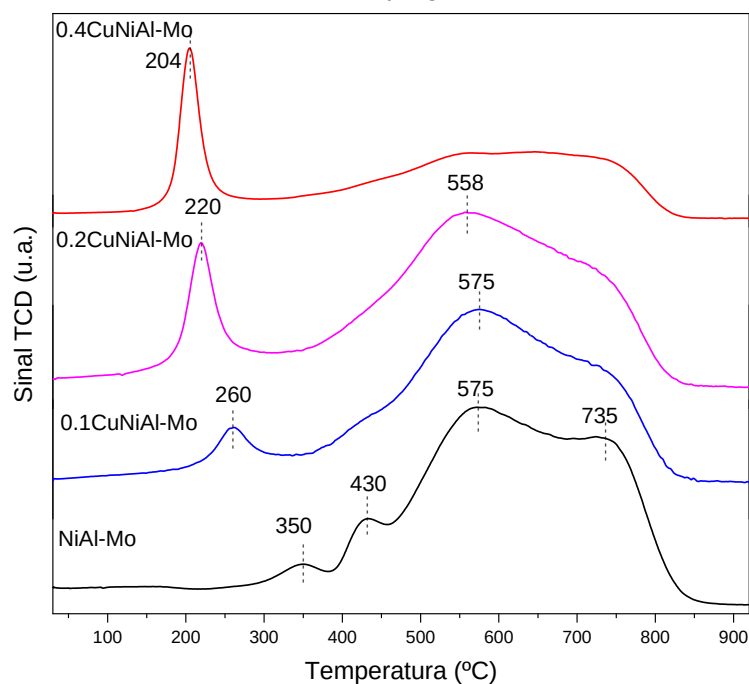
observado aumento do consumo de H_2 no evento de redução do Cu, ao passo que se aumentou a quantidade desse metal nos catalisadores.

Figura 42 – DRX dos catalisadores impregnados com molibdênio



Fonte: O autor (2024).

Figura 43 – Perfis de redução a temperatura programada (TPR) dos catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl impregnados com Mo



Fonte: O autor (2024).

Em comparação com os dados dos óxidos mistos de NiAl e CuNiAl (Tabela 12), as análises de área superficial e porosidade demonstraram que a impregnação com Mo levou a uma diminuição da área superficial, diâmetro médio de poros e volume de poros, em todos os catalisadores (Tabela 15). Esse comportamento se deve, provavelmente, ao bloqueio de poros causado pela deposição do molibdênio impregnado.

Tabela 15 – Resultados da análise textural dos catalisadores NiAl-Mo e CuNiAl-Mo

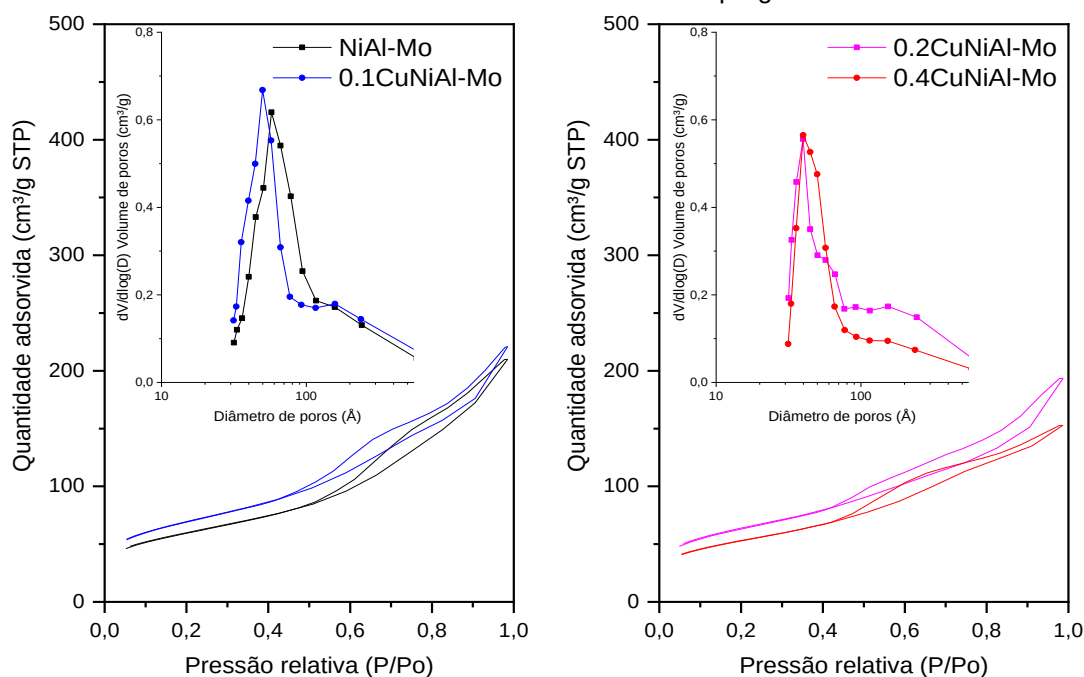
Amostra	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	Diâmetro médio de poros (Å) ^b	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b
NiAl-Mo	206	58	0,29
0.1CuNiAl-Mo	239	50	0,30
0.2CuNiAl-Mo	218	40	0,25
0.4CuNiAl-Mo	184	40	0,20

^a Calculada pelo método BET; ^b Calculado pelo método BJH

Fonte: O autor (2024).

A Figura 44 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 nos óxidos mistos impregnados com Mo. Todos os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV com loop de histerese do tipo H3 (Thommes *et al.*, 2015).

Figura 44 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e distribuição de poros dos catalisadores metálicos de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl impregnado com Mo



Fonte: O autor (2024).

Essas isotermas são características de sólidos mesoporosos e a histerese do tipo H3 é resultante de condensação capilar. A classificação descrita é similar a dos catalisadores de NiAl e CuNiAl não impregnados (Figura 30), estando de acordo com a literatura acerca de óxidos mistos derivados de HDLs (Arias *et al.*, 2022; Lopes *et al.*, 2018).

O decréscimo na quantidade de N₂ (cm³ g⁻¹) adsorvido em maiores pressões parciais (P/P₀), associado ao deslocamento da distribuição de poros, atestam que impregnação com Mo promoveu a diminuição do diâmetro e volume de poros, em todos os óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, confirmando o resultado observado na Tabela 15.

4.2.2 Ensaios de pirólise sobre catalisadores NiAl-Mo e CuNiAl-Mo

4.2.2.1 Ensaios de pirólise do ácido oleico sobre catalisadores NiAl-Mo e CuNiAl-Mo

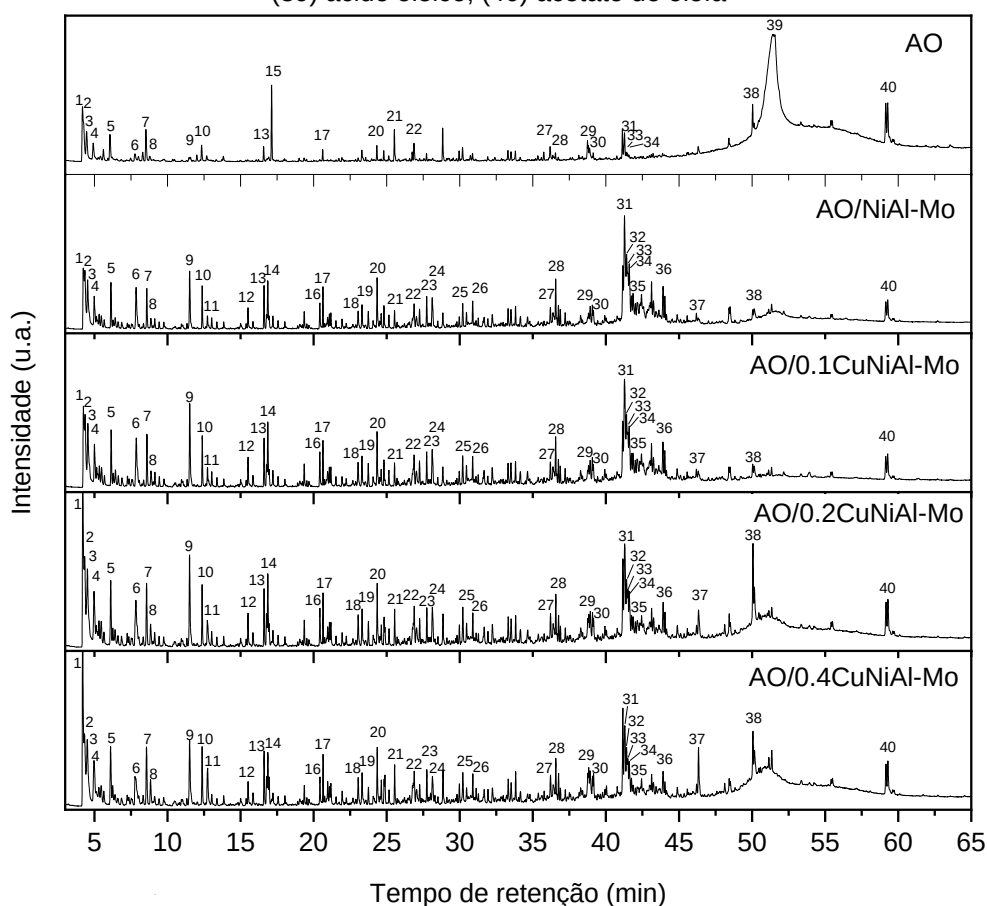
Os cromatogramas de ions totais da pirólise do ácido oleico, tanto puro como adsorvido nos óxidos mistos de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo são mostrados na Figura 45. Os resultados mostram que, semelhante aos catalisadores de óxidos mistos não impregnados (Figura 31), os catalisadores impregnados com molibdênio promoveram a conversão do ácido oleico (AO) em uma maior variedade de compostos, quando comparada a pirólise do ácido oleico puro.

O composto 1-Heptaeceno foi o principal produto líquido identificado e o CO₂ o principal produto gasoso, em todos os pirogramas, indicando a manutenção das reações DCO_x estão entre as principais rotas de conversão do AO a 550 °C. Entretanto, o pico relativo ao CO₂ apresentou menor intensidade em todos os pirogramas dos catalisadores impregnados com Mo, quando comparado aos respectivos catalisadores não impregnados (APÊNDICE B), indicando a desaceleração das reações de descaboxilação (DCO₂).

Além do 1-heptadeceno, entre os hidrocarbonetos formados destaca-se a identificação de uma série de 1-alcenos na faixa de carbonos C5-C17, dentre os quais se destacam 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno e 1-noneno, bem como uma série de alquilbenzenos linerares, partindo do tolueno (C7) até o undecilbenzeno (C18), em concordância com resultados reportados na literatura (Arias *et al.*, 2022; Santos *et al.*, 2020), bem como com os resultados da pirólise do AO na presença dos

respectivos catalisadores não impregnados (Figura 31). Destaca-se que a impregnação com Mo fez surgir um número maior de compostos aromáticos, dentre os principais produtos formados, bem como aumentou significativamente o conteúdo da série de alquilbenzenos lineares.

Figura 45 – Cromatogramas de íons totais da pirólise rápida do ácido oleico (AO), puro e em presença dos catalisadores impregnados com Mo, a 550 °C. Principais compostos identificados: (1) CO₂, (2) propeno, (3) 2-butenos, (4) 1-penteno, (5) 1-hexeno, (6) benzeno, (7) 1-hepteno, (8) heptano, (9) tolueno, (10) 1-octeno, (11) hexanal, (12) etilbenzeno, (13) 1-noneno, (14) *o*-xileno, (15) ciclohexano, etenil-, (16) 1-metil, etilbenzeno, (17) 1-deceno, (18) indeno, (19) benzeno, *n*-butil-, (20) 1-undeceno, (21) 1,4-undecadieno, (22) benzeno, pentil-, (23) 1-dodeceno, (24) naftaleno, (25) benzeno, hexil-, (26) 1- trideceno, (27) benzeno, octil-, (28) 1-pentadeceno, (29) 1,7-hexadecadieno, (30) benzeno, nonil-, (31) 8-heptadeceno, (32) 3-heptadeceno, (33) benzeno, decil-, (34) *n*-heptadecanol-1, (35) hepdecano, (36) benzeno, undecil-, (37) 7-hexadecenal, (38) 9-octadecenal, (39) ácido oleico, (40) acetato de oleia



Fonte: O autor (2024).

Na Figura 45, compostos oxigenados também foram identificados. Entretanto, os resultados demonstram quem a impregnação com Mo fez diminuir a quantidade de compostos oxigenados identificados, bem como tornou a reação mais seletiva à formação de compostos oxigenados de cadeia longa.

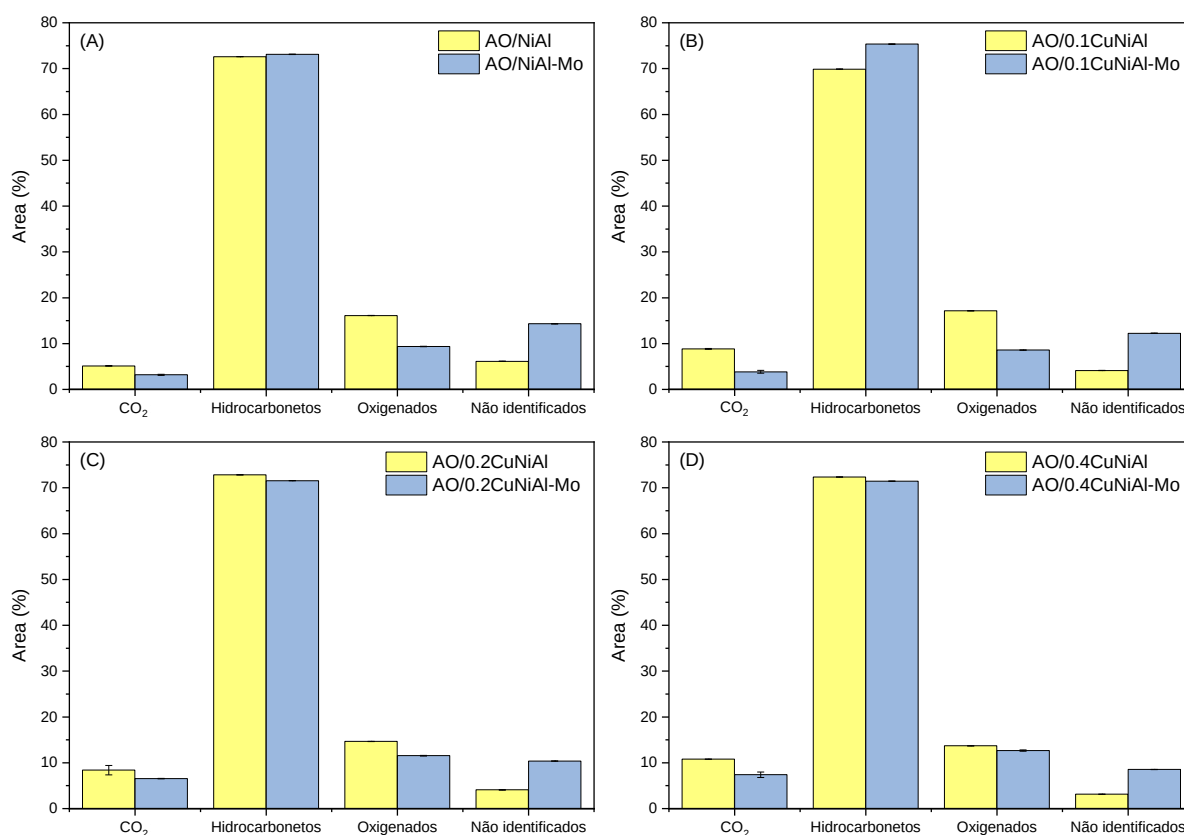
Diferentemente do observado na Figura 31, não foi identificada a formação de cetonas nas reações envolvendo os catalisadores impregnado com Mo, além disso, entre os aldeídos, foram formadas moléculas majoritariamente maiores, como o 9-octadecenal e o 7-hexadecenal, o que também foi observado entre os álcoois, onde destaca-se a maior formação de 1-heptadecanol.

Na Figura 46, é feita uma comparação entre a distribuição de produtos da pirólise do ácido oleico adsorvido nos catalisadores, com e sem impregnação com Mo, estando os resultados agrupados em cinco categorias: CO₂, hidrocarbonetos, oxigenados, compostos não identificados e ácido oleico não transformado.

Quanto à quantidade total de hidrocarbonetos formados, não é possível observar um padrão, ou diferença significativa relacionada à impregnação com Mo. Entretanto, em todos os catalisadores é possível observar que a impregnação com molibdênio levou a uma diminuição no conteúdo de compostos oxigenados e a um aumento no conteúdo de compostos não identificados, localizados sobretudo em tempos de retenção $t > 40$ min. Esse efeito se tornou menos evidente com o aumento do conteúdo de cobre tendo em vista que, entre os catalisadores de CuNiAl impregnados com Mo, observa-se um aumento do conteúdo de compostos oxigenados proporcionalmente à uma redução no conteúdo de compostos não identificados, podendo isso indicar uma relação entre esses eventos, ou seja, a conversão de compostos não identificados em oxigenados identificados.

Semelhante ao discutido anteriormente, tendo em vista o efeito sinérgico do Ni e Cu na atividade descarboxilante dos catalisadores, é possível observar que entre os catalisadores impregnados, o aumento do conteúdo de cobre promoveu um aumento da formação de CO₂ (Zhang *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2020). Entretanto, observa-se que a impregnação com Mo promoveu uma diminuição do conteúdo de CO₂, apesar da menor formação de compostos oxigenados. Tal efeito pode indicar um favorecimento a reações de descarboxilação (DCO) do ácido oleico, que têm como produto o monóxido de carbono (CO), não analisado pelo método cromatográfico do presente estudo. Semelhantemente ao observado no conteúdo de compostos oxigenados e não identificados, o efeito da impregnação com Mo no conteúdo de CO₂ se torna menos evidente com o aumento do conteúdo de cobre nos catalisadores.

Figura 46 – Comparativo da distribuição de produtos da pirólise do ácido oleico (AO) em presença dos catalisadores de óxidos mistos de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, e de seus respectivos óxidos não impregnados, a 550 °C

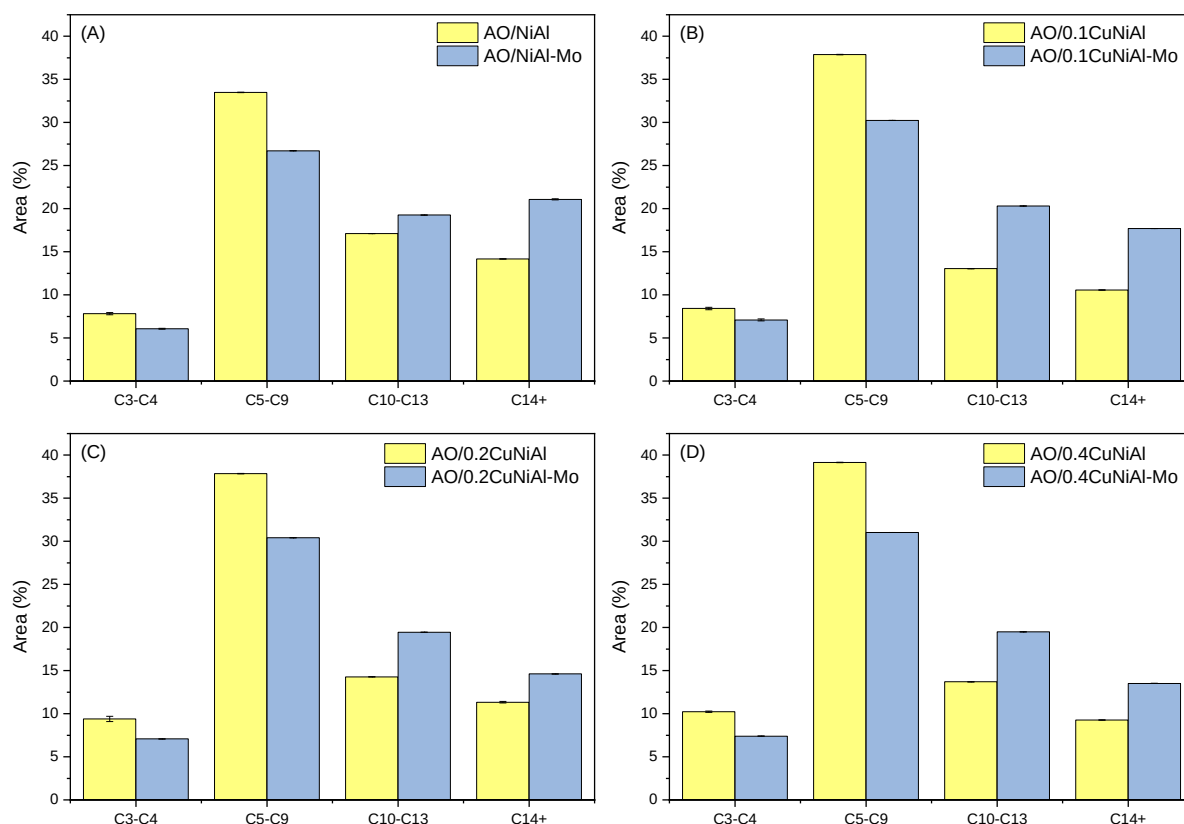


Fonte: O autor (2024).

A comparação da distribuição de hidrocarbonetos por número de carbonos entre os catalisadores de NiAl e CuNiAl com e sem impregnação com Mo, é apresentada na Figura 47, com a seguinte classificação: C3–C4 (gases), C5–C9 (gasolina), C10–C13 (querosene) e C14+ (diesel).

Semelhante ao que ocorreu na pirólise do ácido oleico com os catalisadores de NiAl e CuNiAl, os hidrocarbonetos C5-C9 (gasolina) foram os principais produtos formados na pirólise com os catalisadores de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, sugerindo craqueamento preferencial próximo a ligação C=C (Santos *et al.*, 2020). Entretanto, também se observou que a impregnação com molibdênio promoveu o aumento significativo da formação de hidrocarbonetos na faixa C10-C13 (querosene) e C14+ (diesel), e diminuição de C5-C9 em todos os catalisadores, indicando assim uma menor extensão das reações de craqueamento C–C.

Figura 47 - Comparativo da distribuição de hidrocarbonetos por números de carbonos, da pirólise do ácido oleico (AO) em presença dos catalisadores NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, e de seus respectivos óxidos não impregnados, a 550 °C



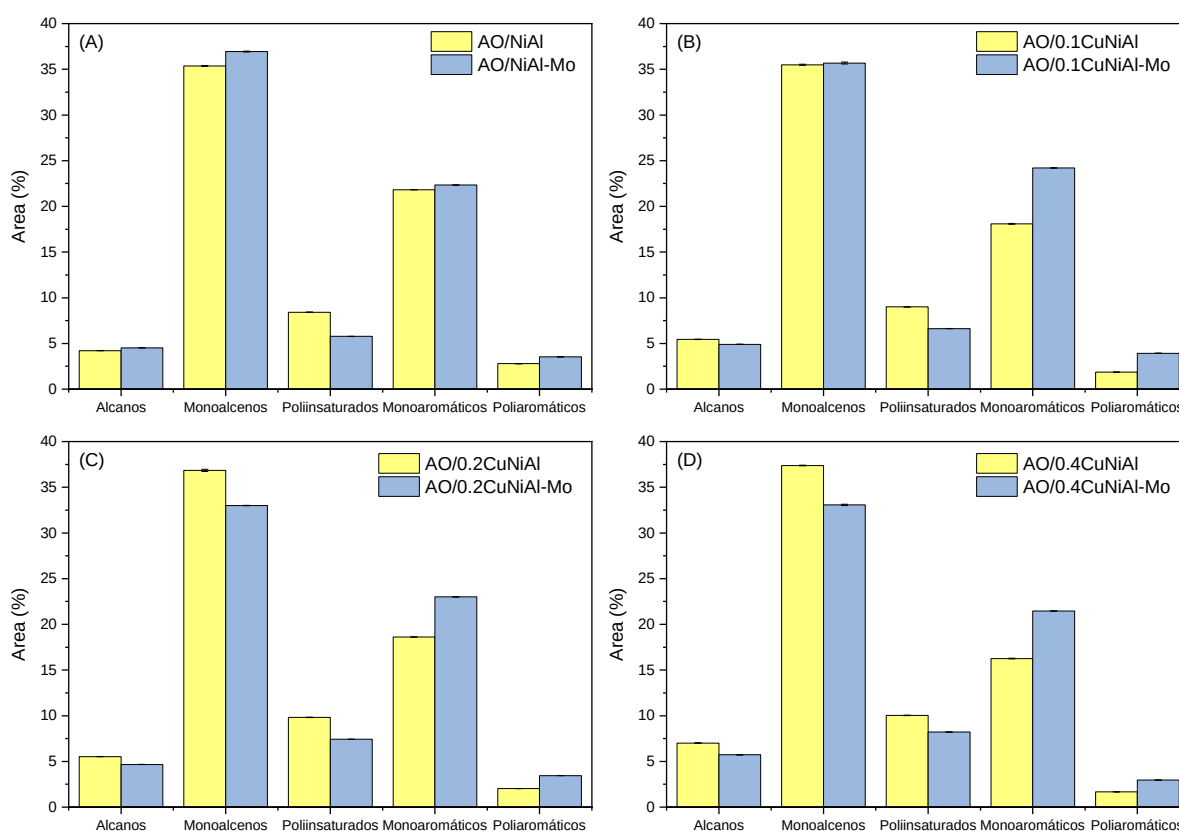
Fonte: O autor (2024).

Um comparativo entre a distribuição das famílias de hidrocarbonetos resultante da pirólise do ácido oleico adsorvido nos catalisadores, com e sem impregnação com Mo, é detalhada na Figura 48. É possível observar que os monoalcenos se mantiveram como os principais hidrocarbonetos formados, tendo também sido observada a formação de alcanos, hidrocarbonetos poli-insaturados e aromáticos.

Entretanto, é possível observar que a impregnação com Mo favoreceu a formação de compostos aromáticos, sobretudo nos catalisadores de CuNiAl, levando a um aumento na razão aromáticos/não-aromáticos em todos os catalisadores, que variou na faixa de 0,52-0,60, frente a faixa de 0,33-0,51 observada nos catalisadores não-impregnados. O efeito do Mo no aumento na formação de compostos aromáticos foi mais perceptível nos catalisadores com maior conteúdo de cobre, tendo sido observado aumento de 0,33 para 0,52 na razão de compostos aromáticos, após a impregnação do catalisador 0.4CuNiAl com Mo. Tian *et al.* (2023) relataram aumento considerável na formação de aromáticos após impregnação de zeólitas ZSM-5 com molibdênio.

Especificamente, ao se analisar a formação de poliaromáticos, percebe-se que o Mo inibiu consideravelmente a atividade do cobre na prevenção da formação de coque e desativação catalítica, tendo em vista que esses compostos são precursores de coque.

Figura 48 – Comparativo da distribuição hidrocarbonetos, por famílias, da pirólise do ácido oleico (AO) em presença dos catalisadores NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, e de seus respectivos óxidos não impregnados, a 550 °C



Fonte: O autor (2024).

Por outro lado, a maior formação de compostos aromáticos promovida pela impregnação com Mo indica o favorecimento a reações de desidrogenação. Entretanto, apesar da maior formação de H₂ endógeno, não se observa o favorecimento a reações de hidrogenação, indicando que a impregnação com Mo não promoveu maior atividade do Ni e Cu nessas reações.

Na Tabela 16, os alcanos e alcenos formados durante a reação de pirólise com os catalisadores de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo são classificados como linear, cíclicos ou ramificados. É possível observar que a formação desses compostos seguiu o padrão da Tabela 13, referente aos catalisadores não impregnados, onde se observou

formação preferencial a hidrocarbonetos lineares derivados de reações de craqueamento C–C do ácido oleico e produtos correlatos (Wang, J. *et al.*, 2023; Dourado *et al.*, 2022).

Tabela 16 – Distribuição de alcanos e alcenos na pirólise do ácido oleico (AO), puro e em presença de óxidos mistos de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, a 550 °C, de acordo com suas famílias

Amostra	Alcanos lineares	Alcenos lineares	Cicloalcenos	Alcenos ramificados
Ácido oleico puro	1,12	20,63	6,28	---
NiAl-Mo	4,52	40,45	1,57	0,70
0.1CuNiAl-Mo	4,90	39,53	1,85	0,93
0.2CuNiAl-Mo	4,67	37,16	2,45	0,82
0.4CuNiAl-Mo	5,73	37,77	2,78	0,74

Fonte: O autor (2024).

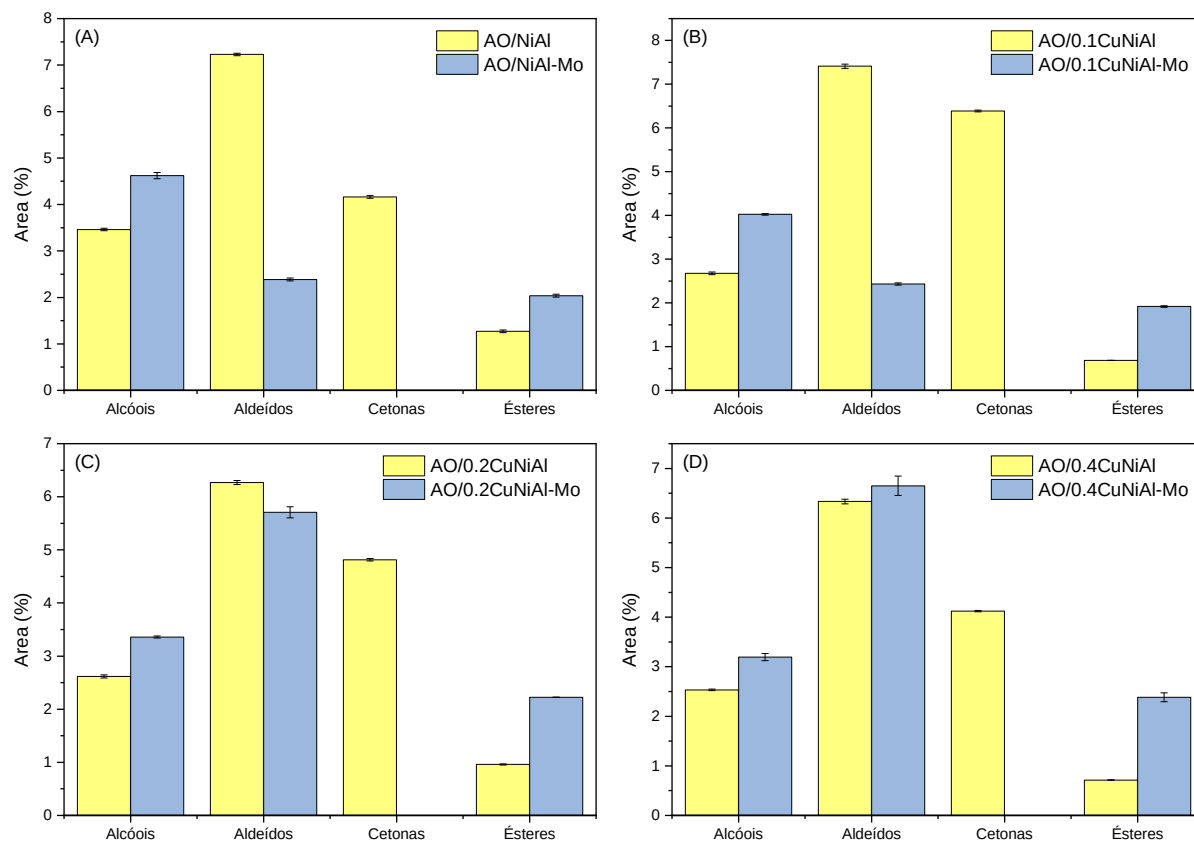
A Figura 49 mostra a distribuição de compostos oxigenados com base nos seus grupos funcionais. Em comparação com os catalisadores não impregnados, em todos os catalisadores impregnados com Mo é possível observar que não foi identificada formação de cetonas. Adicionalmente, nota-se o favorecimento à formação de álcoois e ésteres. A não identificação de cetonas, aliada ao aumento da formação de álcoois, em especial o 1-heptadecanol, pode ser um indicativo do favorecimento da conversão do ácido oleico via rotas de descarbonilação (DCO) frente a rotas de descarboxilação (DCO₂) (Zhang *et al.*, 2024).

Também é possível observar que a adição de Mo desfavoreceu a formação de aldeídos nos catalisadores com menor razão Cu/Ni, tendo esse efeito se tornado menos evidente, ou ausente, com o aumento do conteúdo de Cu. A explicação para isso pode estar na conversão de compostos não identificados em oxigenados desse tipo, promovida pelo aumento do conteúdo de Cu, conforme sugerido na Figura 46.

É importante destacar que, diferentemente do observado nos catalisadores de CuNiAl, onde a formação de compostos oxigenados se deu preferencialmente na faixa C6-C10, os catalisadores de CuNiAl-Mo promoveram preferencialmente a formação de oxigenados C16+, como o 7-hexadecenal, o 1-heptadecanol e o 9-octadecenal, indicando assim uma menor atividade de craqueamento C–C das cadeias alquílicas

dos produtos oxigenados derivados do ácido oleico. Essa é mais uma evidência da atuação do Mo na diminuição da atividade do Ni nessas reações.

Figura 49 – Comparativo da distribuição de produtos oxigenados da pirólise do ácido oleico (AO) em presença de óxidos mistos de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, e de seus respectivos óxidos não impregnados, a 550 °C



Fonte: O autor (2024).

4.2.2.2 Rotas de reação na pirólise do ácido oleico sobre óxidos mistos de NiAl e CuNiAl impregnados com Mo

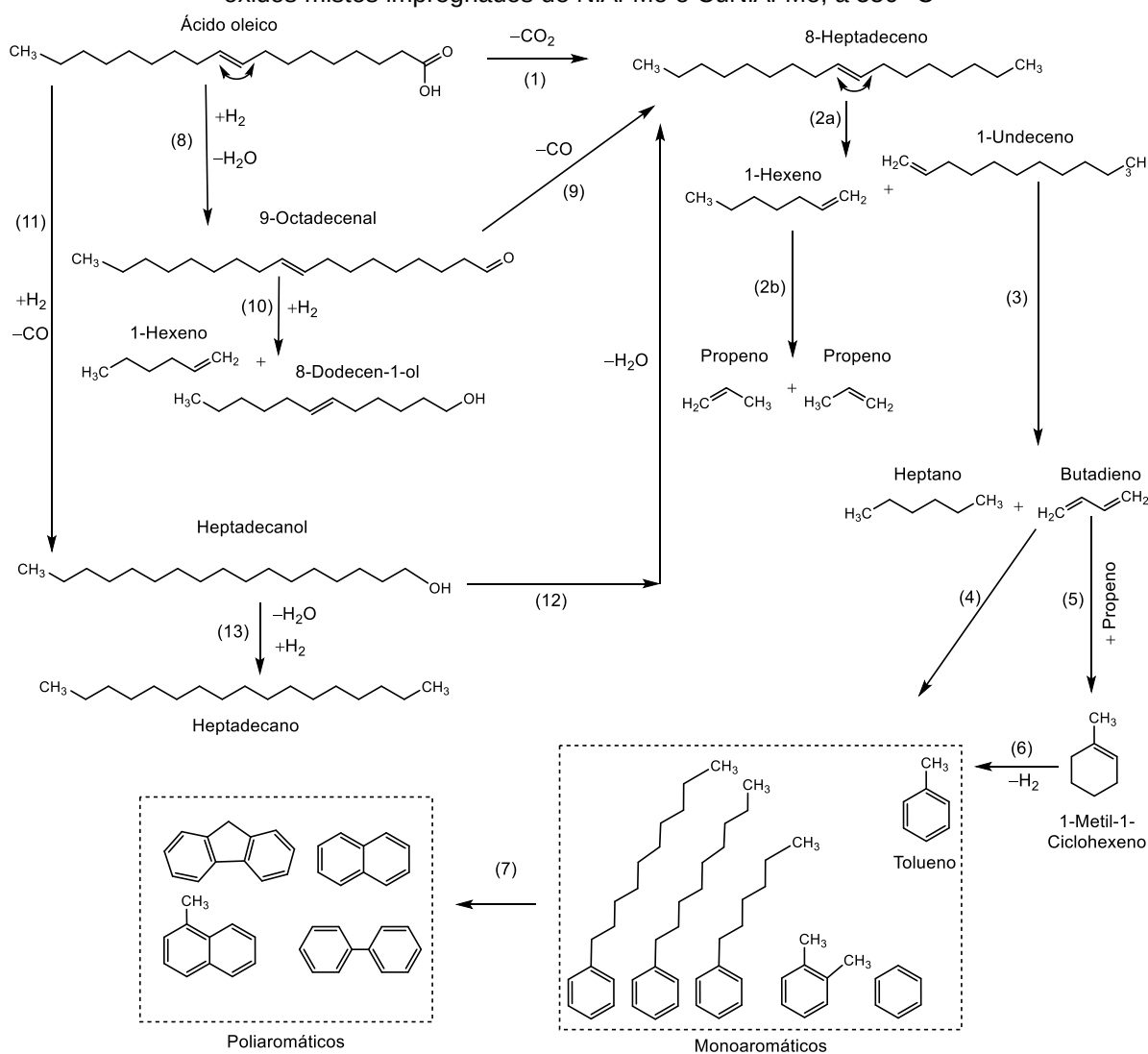
Com base nos principais produtos formados na reação de pirólise catalítica, bem como em dados da literatura, na Figura 50 são propostas as principais rotas de reação envolvidas na pirólise do ácido oleico a 550 °C, em presença de catalisadores de óxidos mistos de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo.

A presença de CO₂ e 8-heptadeceno entre os principais produtos indica a ocorrência de descarboxilação (DCO₂) do ácido oleico (reação 1) (Krobkrong *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2020). Entretanto, a menor formação de CO₂ observada na pirólise com catalisadores impregnados com Mo (Figura 46), aponta para a promoção de

reações de descarbonilação (DCO) como rotas de conversão do ácido oleico em 8-heptadeceno (Zhang *et al.*, 2024).

O 8-heptadeceno, sujeito a isomerização, foi posteriormente convertido em alcenos de menor cadeia mediante cisão β (reação 2a) (Santos *et al.*, 2020). Entretanto, a maior formação de hidrocarbonetos C10+ indica menor extensão dessas reações de craqueamento (reação 2b). A presença de alcanos, por sua vez, também indica que parte dos alcenos foi convertida em dienos e alcanos (reação 3).

Figura 50 - Principais rotas de reação propostas para a pirólise do ácido oleico em presença de óxidos mistos impregnados de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo, a 550 °C



Fonte: O autor (2024).

Parte dos dienos gerados na pirólise foi precursora de compostos aromáticos, mediante o mecanismo de Diels-Alder e reações de desidrogenação (reação 4) (Wang, J. *et al.*, 2023; Maher; Bressler, 2007), a exemplo da reação do butadieno com

propeno para a formação de 1-metil-ciclohexeno (reação 5). Este, por sua vez, sofreu desidrogenação para a formação de tolueno (reação 6), que foi o principal hidrocarboneto aromático gerado na pirólise com os catalisadores de NiAl-Mo e CuNiAl-Mo. O significativo aumento da formação de compostos monoaromáticos, em especial os alquilbenzenos lineares (reação 6), indica que a impregnação com molibdênio favoreceu reações de desidrogenação, aumentando assim a formação de H₂ endógeno.

Nas reações com catalisadores impregnados com Mo, também foi observada a formação de compostos poliaromáticos, sendo em maior quantidade e de forma mais variada, indicando assim que a impregnação também favoreceu a ocorrência de reações de crescimento de anéis, oligomerização e polimerização (reação 7). Esses compostos, por sua vez, são precursores de coque (Wang, J. *et al.*, 2023; Padilha *et al.*, 2022).

Como já discutido anteriormente, o hidrogênio tem papel fundamental na conversão de ácidos graxos e produtos intermediários, seja por reações de transferência de hidrogênio (Wang *et al.*, 2019; Wang, J. *et al.*, 2023) ou hidrogenação em atmosfera inerte (Zheng *et al.*, 2020). O H₂ endógeno proveniente das de desidrogenação (reações 4 e 6) foi utilizado em reações de hidrogenação, a exemplo da conversão de ácido oleico em 9-octadecenal (reação 8), ocorrida nos sítios ácidos de Lewis da alumina (Al₂O₃) (Wang *et al.*, 2019). Parte do 9-otadecenal, bem como demais aldeídos gerados na pirólise, foi convertido em alcenos mediante DCO (reação 9), ou em álcoois de menor cadeia de carbonos mediante craqueamento e hidrogenação (reação 10) (Fu *et al.*, 2021).

O aumento significativo da formação de 1-heptadecanol, como principal composto orgânico oxigenado gerado na pirólise na presença dos catalisadores impregnados com Mo, sugere a ocorrência conversão do ácido oleico em álcool mediante descarbonilação (reação 11) (Wang *et al.* 2019; Zhang *et al.*, 2024). Parte dos álcoois formados foram então convertidos em alcenos mediante desidratação simples (reação 12) (Zhang *et al.*, 2024), ou em alcanos mediante desidratação com hidrogenação (reação 13) (Fu *et al.*, 2021). Como dito, a maior promoção da conversão do ácido oleico em hidrocarbonetos por meio de rotas de descarbonilação (DCO) frente as de descarboxilação (DCO₂), pode explicar a menor formação de CO₂ observada nos catalisadores impregnados (Figura 46).

Em resumo, as principais mudanças relacionadas à impregnação dos catalisadores com Mo foram a diminuição da extensão das reações de craqueamento (reações 2 e 3), e favorecimento das reações de aromatização (reações 4, 5 e 6), oligomerização e condensação (reação 7), aumentando assim a formação de hidrocarbonetos C₁₀+, alquilbenzenos lineares (reação 6) e precursores de coque. Outra diferença observada foi o maior favorecimento a conversão do ácido oleico por meio de rotas de DCO, principalmente mediante DCO seguida de desidratação (reações 11 e 12).

4.2.2.3 Ensaios de pirólise de resíduo de óleo vegetal sobre catalisadores NiAl-Mo e CuNiAl-Mo

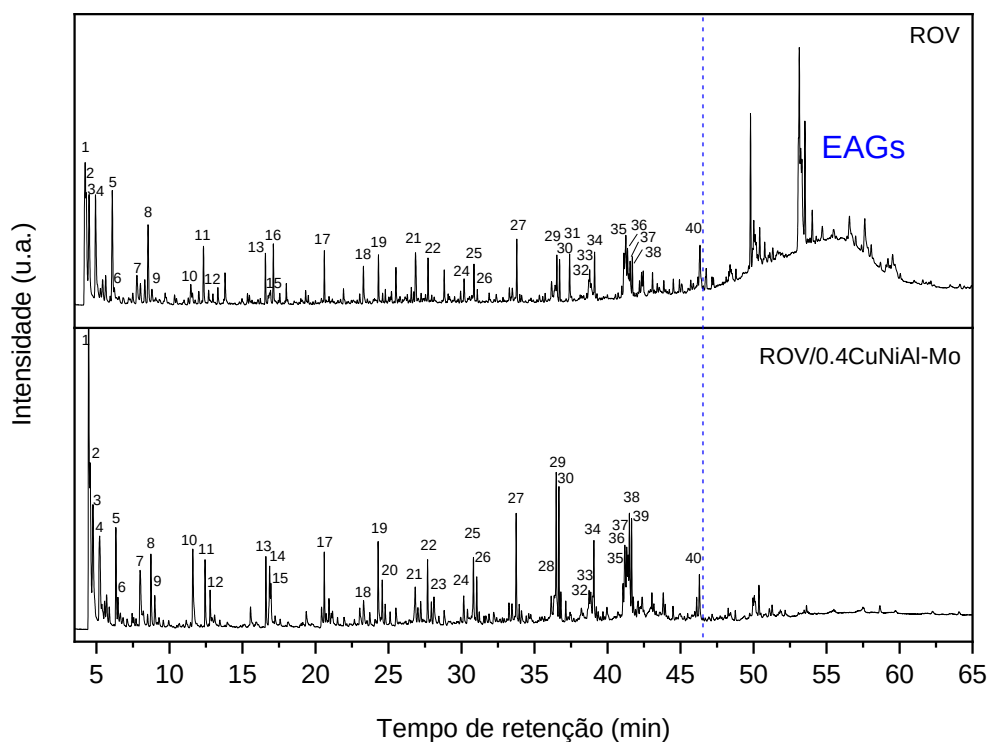
Os cromatogramas de íons totais das pirólises térmica e termocatalítica do resíduo de óleo vegetal (ROV), a 550 °C, são mostrados na Figura 51. O resíduo de óleo vegetal, utilizado como substrato, foi o mesmo empregado na Figura 37, sendo rico em ácidos graxos livres e triglicerídeos. O catalisador 0.4CuNiAl-Mo foi escolhido tendo em vista comparação com os resultados da pirólise com o catalisador 0.4CuNiAl, que promoveu maior desoxigenação e menor formação de precursores de coque na pirólise do ácido oleico (Figuras 32 e 34).

Assim como observado na pirólise com o catalisador 0.4CuNiAl (Figura 37), a pirólise com 0.4CuNiAl-Mo promoveu maior e mais diversificada formação de produtos do que a pirólise puramente térmica, tendo em vista sua maior atividade catalítica na conversão dos componentes do ROV, em especial na região do cromatograma rica em ésteres de ácidos graxos (EAGs) e compostos não identificados (r.t. > 46,5).

Quando comparada ao cromatograma da Figura 37, se observa que a pirólise com o catalisador impregnado com Mo resultou em uma maior intensidade relativa dos compostos presentes em de 35-45 min, indicando assim o favorecimento a formação de hidrocarbonetos e oxigenados com maior número de carbonos, ou seja, a desaceleração das reações de craqueamento por parte do catalisador impregnado.

Outra diferença observada está na composição dos principais compostos identificados, onde observa-se uma menor quantidade de hidrocarbonetos lineares e maior quantidade de compostos aromáticos entre os principais produtos da reação com 0.4CuNiAl-Mo quando comparados aos resultados do catalisador não impregnado (Figura 37).

Figura 51 – Cromatogramas de íons totais da pirólise rápida do resíduo de óleo vegetal (ROV), puro e adsorvido no catalisador 0.4CuNiAl-Mo, a 550 °C. Principais compostos identificados: (1) dióxido de carbono, (2) propeno, (3) 2-buteno, (4) 1-penteno, (5) 1-hexeno, (6) *n*-hexano, (7) benzeno, (8) 1-hepteno, (9) heptano, (10) tolueno, (11) 1-octeno, (12) octano, (13) 1-noneno, (14) *o*-xileno, (15) nonano, (16) ciclohexano, etenil-, (17) 1-deceno, (18) benzeno, *n*-butil-, (19) 1-undeceno, (20) undecano, (21) benzeno, pentil-, (22) 1-dodeceno, (23) naftaleno, (24) benzeno, hexil-, (25) 1-trideceno, (26) tridecano, (27) 1-tetradeceno, (28) benzeno, octil-, (29) 1-pentadeceno, (30) pentadecano, (31) ácido dodecanoico, metil éster, (32) 1,7-hexadecadieno, (33) benzeno, nonil-, (34) 1-hexadecanol, (35) 1-heptadeceno, (36) 3-heptadeceno, (37) benzeno, decil-, (38) *n*-heptadecanol-1, (39) heptadecano, (40) 2-hexadecanona. A linha azul pontilhada em 46,5 min indica o início de uma região rica em ésteres de ácidos graxos (EAGs) e compostos não identificados



Fonte: O autor (2024).

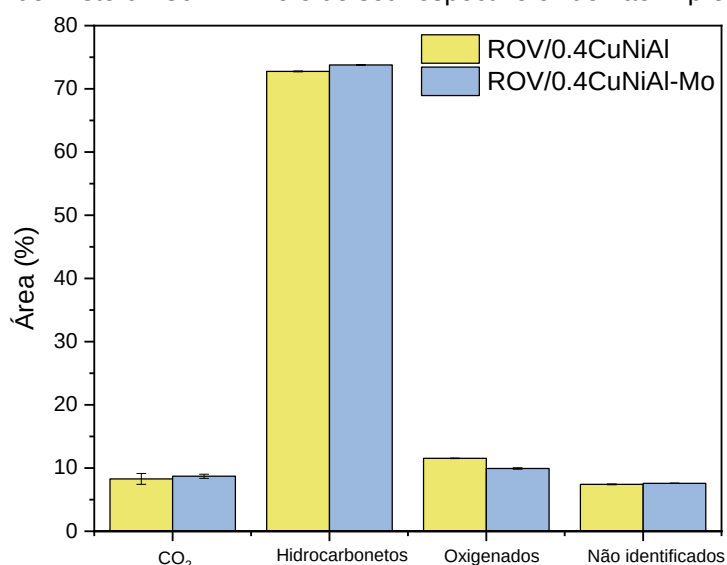
Entretanto, a quase totalidade dos compostos identificados no cromatograma da Figura 37 também foi identificada na Figura 51, obedecendo o mesmo padrão observado na conversão do ácido oleico (Figuras 31 e 45) e de demais ácidos graxos, ou resíduos de óleos ricos em ácidos graxos, encontrados na literatura (Arias *et al.*, 2022; Santos *et al.*, 2020), a exemplo da identificação de uma série de alquilbenzenos lineares, iniciando do tolueno (C7), até o dodecilbenzeno (C18), bem como de uma série homóloga de 1-alcenos, com destaque para compostos de maior peso molecular, como 1-heptadeceno, 1-pentadeceno e 1-tetradeceno.

Além de hidrocarbonetos, alguns compostos oxigenados também foram identificados, entretanto, além da quantidade de compostos oxigenados identificados ter sido menor, foi observado formação preferencial de oxigenados com maior tempo de retenção, diferentemente do observado antes da impregnação (Figura 37). Dentre

os principais compostos oxigenados formados, destacam-se os álcoois heptadecanol e hexadecanol, bem como a cetona hexadecanona.

A Figura 52 mostra a distribuição de compostos da pirólise do ROV. A impregnação com molibdênio não promoveu mudanças significativas na distribuição de compostos, apesar de observado pequeno aumento, de 72,8% para 73,8%, na formação de hidrocarbonetos, bem como uma pequena diminuição, de 11,5% para 9,9%, na formação de compostos oxigenados.

Figura 52 – Comparativo da distribuição de produtos da pirólise do resíduo de óleo vegetal (ROV) em presença do óxido misto 0.4CuNiAl-Mo e de seu respectivo óxido não impregnado, a 550 °C



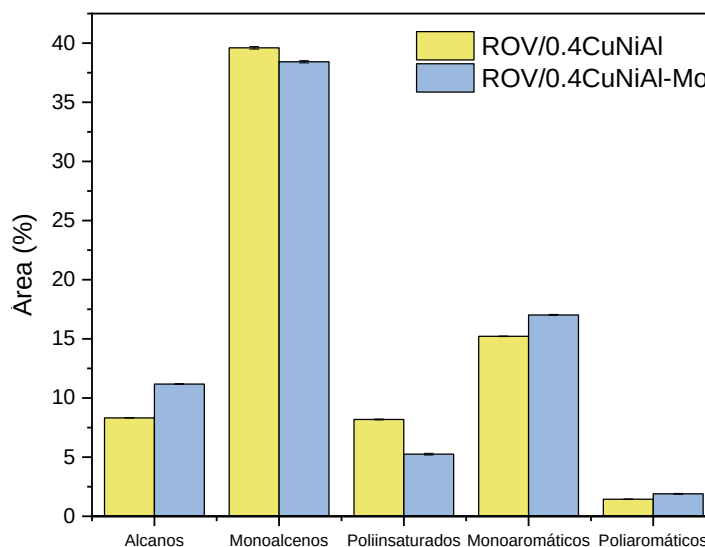
Fonte: O autor (2024).

Na Figura 53, os hidrocarbonetos gerados pela pirólise do ROV são classificados de acordo com suas famílias. Assim como observado na pirólise do ácido oleico (Figura 48), a impregnação com molibdênio favoreceu o aumento da formação de compostos aromáticos e a diminuição de formação de alcenos mono e poli-insaturados. A maior formação de aromáticos, aliada a maior formação de alcanos também observada na Figura 53, indica que a impregnação com Molibdênio favoreceu a atividade do catalisador em reações de transferência de hidrogênio.

Na Figura 54, os hidrocarbonetos são classificados de acordo com o número de carbonos. Assim como observado na pirólise do ácido oleico (Figura 47), a impregnação do catalisador 0.4CuNiAl com Mo favoreceu a formação de hidrocarbonetos C10+, sendo esse efeito mais pronunciado na formação de

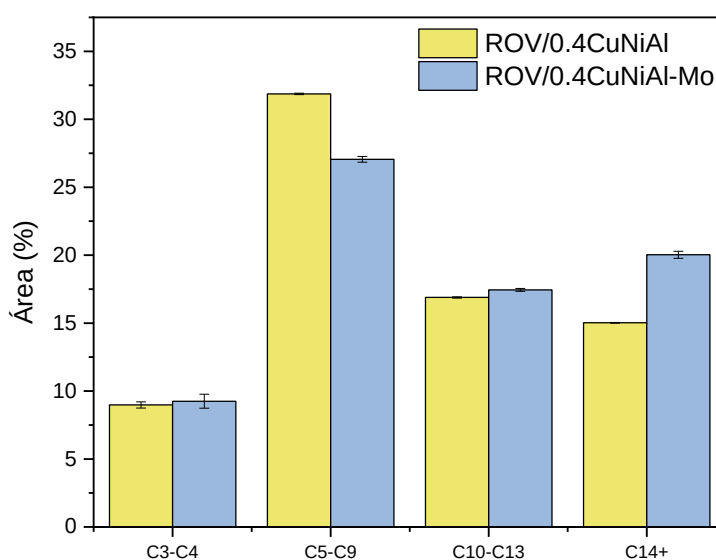
compostos na faixa do diesel (C14+), o que evidencia, mais uma vez, a redução na atividade de craqueamento por parte do catalisador impregnado.

Figura 53 – Comparativo da distribuição de hidrocarbonetos provenientes da pirólise a 550 °C do resíduo de óleo vegetal (ROV) em presença do óxido misto 0.4CuNiAl-Mo e de seu respectivo óxido não impregnado, de acordo com suas famílias



Fonte: O autor (2024).

Figura 54 – Comparativo da distribuição de hidrocarbonetos provenientes da pirólise a 550 °C do resíduo de óleo vegetal (ROV) em presença do óxido misto 0.4CuNiAl-Mo e de seu respectivo óxido não impregnado, de acordo com o número de carbonos

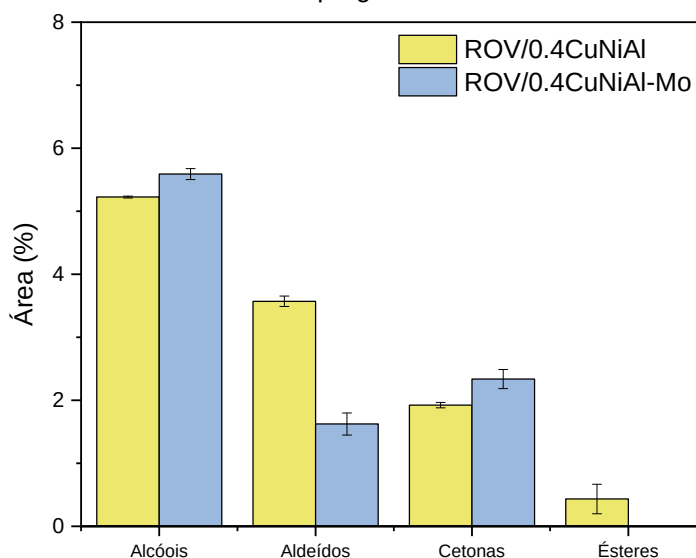


Fonte: O autor (2024).

Na Figura 55 está presente a distribuição de compostos oxigenados da pirólise do ROV com o catalisador impregnado com Mo e seu respectivo precursor não

impregnado. Nota-se uma diminuição na formação de aldeídos e ésteres bem como um leve aumento na formação de álcoois e cetonas, o que no fim das contas resultou em uma pequena diminuição no conteúdo de oxigênio por parte do catalisador impregnado (Figura 52).

Figura 55 – Comparativo da distribuição de oxigenados provenientes da pirólise a 550 °C do resíduo de óleo vegetal (ROV) em presença do óxido misto 0.4CuNiAl-Mo e de seu respectivo óxido não impregnado



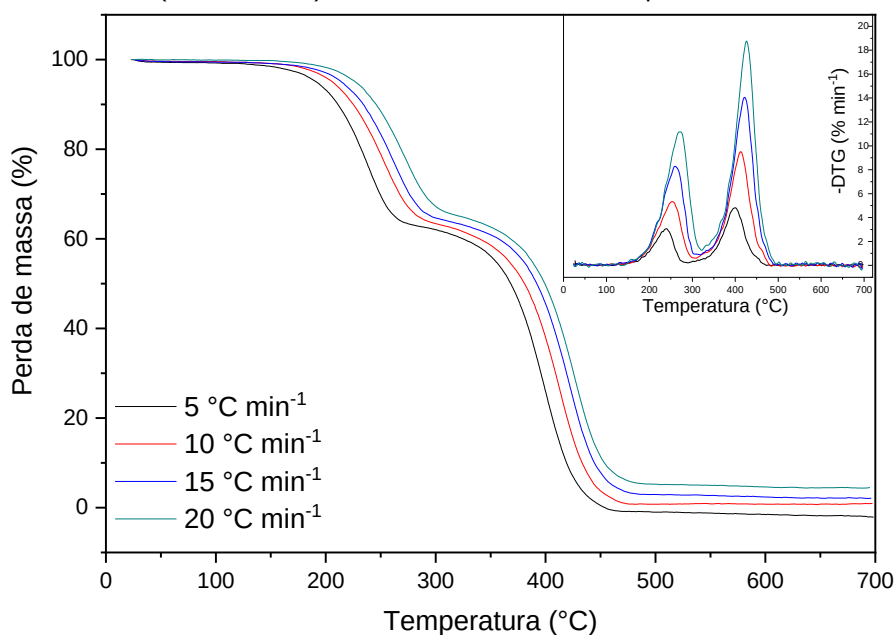
Fonte: O autor (2024).

4.3 ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO RESÍDUO DE ÓLEO VEGETAL (ROV)

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) do rejeito de óleo vegetal (ROV) em atmosfera inerte (N_2 , 50 mL min^{-1}), utilizando quatro taxas de aquecimento (β) distintas ($5\text{--}20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), estão presentes na Figura 56.

É possível identificar dois eventos de perda de massa distintos. Óleos vegetais residuais podem apresentar eventos de perda de massa distintos durante sua decomposição térmica, indicando diferenças em sua composição (Zhou *et al.*, 2022). O primeiro evento de perda de massa ($140\text{--}320 \text{ }^\circ\text{C}$) é atribuído à decomposição e/ou volatilização dos ácidos graxos livres presentes no resíduo. O segundo evento de perda de massa ($320\text{--}495 \text{ }^\circ\text{C}$) é atribuído à decomposição e craqueamento dos triglicerídeos presentes no resíduo.

Figura 56 – Curvas termograviméticas (TG/DTG) do resíduo de óleo vegetal (ROV) em atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹) com diferentes taxas de aquecimento



Fonte: O autor (2024).

Tendo em vista a boa separação entre os eventos de decomposição térmica, foi possível determinar os valores de temperatura que marcaram o início e fim desses eventos, nas diferentes taxas de aquecimento, utilizando as curvas de DTG. O primeiro evento de degradação, denominado DE-E1, teve início entre 140–170 °C e final entre 290–323 °C, com base nas taxas de aquecimento utilizadas (5–20 °C min⁻¹). Por sua vez, o início do segundo evento, denominado DE-E2, coincidiu com o final do DE-E1 e sua temperatura final variou na faixa de 474–495 °C. Em todos os casos, o aumento da taxa de aquecimento provocou o deslocamento dos eventos de decomposição em direção a temperaturas maiores.

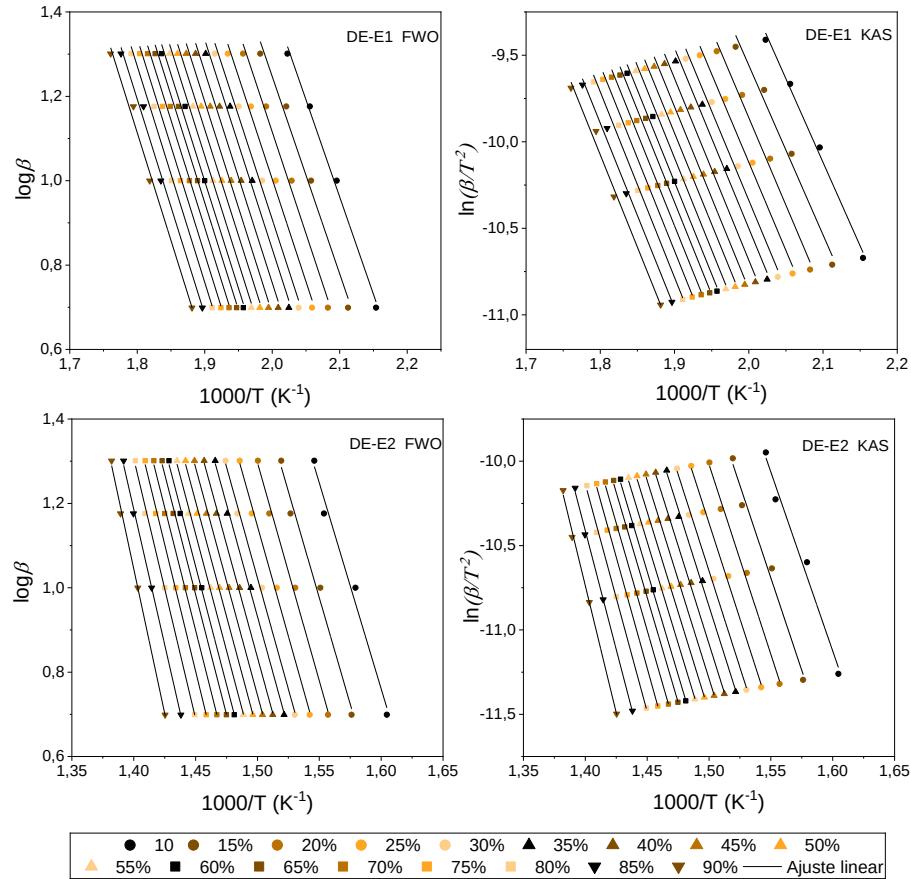
Essas temperaturas foram utilizadas como base para a definição das faixas de coleta de dados de perdas de massa referentes aos eventos de decomposição, em cada taxa de aquecimento. Utilizou-se a Equação 24 para o cálculo da conversão (α) ao longo de cada evento. Os dados de temperatura (T) e taxa de aquecimento (β) serviram então para o cálculo da energia de ativação aparente (E_a) ao longo da conversão, em cada um dos dois estágios de degradação térmica, mediante as Equações 25 e 26. Foram utilizados os modelos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), que são comumente utilizados na análise cinética da degradação de biomassas, em especial de rejeitos de óleo (Singh *et al.*, 2021; Mishra *et al.*, 2020).

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567 \cdot \frac{E_a}{RT} \quad (25)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (26)$$

Na Figura 57 estão presentes os ajustes lineares dos modelos FWO e KAS, para as quatro taxas de aquecimento (β) de estudo, utilizando uma faixa de conversão (α) de 0,1–0,9, com passo de 0,05. Essa faixa de conversão foi escolhida tendo em vista evitar as grandes flutuações nos valores de E_a relatados em conversões $\alpha < 0,1$ e $\alpha > 0,9$, inerentes aos modelos isoconversionais (Vyazovkin *et al.*, 2020).

Figura 57 – Gráficos de ajuste linear dos modelos isoconversionais FWO e KAS

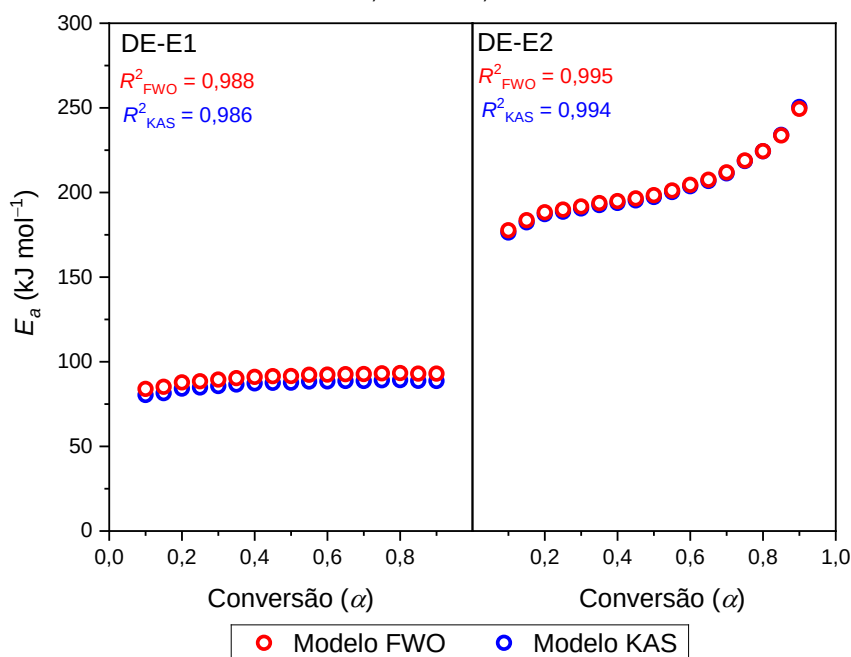


Fonte: O autor (2024).

Foram obtidos bons ajustes para os dados dos dois eventos de decomposição estudados. Os valores de R^2 dos ajustes lineares, para cada conversão, estão presentes no APÊNDICE D. Quanto ao evento DE-E1, foram obtidos valores de $R^2 > 0,981$ no modelo FWO e $R^2 > 0,977$ no modelo KAS. Já no evento DE-E2, foram obtidos valores de $R^2 > 0,977$ no modelo FWO e $R^2 > 0,975$ no modelo KAS.

Os valores das energias de ativação aparentes, calculadas por meio das inclinações das retas de ajuste linear (Figura 57), estão descritos no APÊNDICE D. Os dados de E_a (kJ mol^{-1}) foram então plotados na Figura 58, na qual são apresentados em função da conversão.

Figura 58 - Valores da energia de ativação calculadas pelos modelos FWO e KAS, para conversões $0,1 \leq \alpha \leq 0,9$



Fonte: O autor (2024).

Em tese, os valores de E_a em reações controladas por uma única etapa são constantes ao longo da conversão. No entanto, esse comportamento raramente é observado na literatura, sendo comum haver grandes flutuações nas extremidades das faixas de conversão utilizadas nos modelos isoconversionais. Segundo o *International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry Kinetics Committee* (ICTAC), variações de $\pm 10\%$ em relação ao valor médio de E_a são consideradas insignificantes (Vyazovkin *et al.*, 2020).

Variações ainda maiores podem ser observadas em estudos com rejeito de óleo, tendo em vista a complexa mistura de ácidos graxos, com diferentes saturações, presentes na biomassa. Mishra *et al.* (2020) obtiveram uma diferença de 26% entre o valor máximo de E_a e o valor médio do modelo KAS aplicado à degradação termogravimétrica de um rejeito de óleo de motor. Singh *et al.* (2021), por sua vez, chegaram a obter diferenças de até 37% na modelagem cinética da degradação térmica de um rejeito de óleo de mostarda, utilizando o método KAS. Flutuações

superiores a 20% do valor médio de E_a também são reportadas em estudos com outros tipos de biomassa, principalmente próximo aos limites de conversão estudados (Patidar *et al.*, 2022; Sangaré *et al.*, 2022; Fong *et al.*, 2019).

No presente estudo, o valor de E_a para o evento de conversão DE-E1 foi constante, com variação insignificante em relação à média ($< 10\%$), em toda a faixa de conversão ($0,1 \leq \alpha \leq 0,9$) e em ambos os modelos, KAS e FWO. Maiores variações foram observadas no evento DE-E2 para $\alpha > 0,7$, chegando a até 23% em $\alpha = 0,9$, podendo esse comportamento ser constatado visualmente na Figura 58. Entretanto, os valores de variação estão dentro da faixa observada em estudos termocinéticos de rejeitos de óleos, bem como de outros tipos de biomassa (Mishra *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2021; Patidar *et al.*, 2022; Sangaré *et al.*, 2022; Fong *et al.*, 2019).

Os valores médios das energias de ativação aparentes dos dois eventos de decomposição térmica estão descritos na Tabela 17. No evento DE-E1 foram obtidos valores médios de E_a iguais a $86,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ com o modelo KAS e $90,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ com o modelo FWO. Essa energia de ativação corresponde à volatilização e decomposição dos ácidos graxos livres. Já no segundo evento, DE-E2, foram obtidos valores de $203,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $203,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, correspondendo à decomposição dos triglicerídeos presentes no óleo residual. A energia de ativação da degradação dos triglicerídeos foi maior do que na degradação dos ácidos graxos. Esses resultados são coerentes uma vez que a molécula do triglicerídeo é mais difícil de degradar do que do ácido graxo puro.

Tabela 17 – Valores médios da energia de ativação E_a (kJ mol^{-1}), fator pré-exponencial A (min^{-1}), e respectivos R^2 calculados para cada evento de conversão

Modelo	DE-E1				DE-E2			
	E_a	R^2	$A \cdot 10^{-8}$	R^2	E_a	R^2	$A \cdot 10^{-15}$	R^2
KAS	86,7	0,986	1,39	0,999	203,1	0,994	1,34	0,999
FWO	90,7	0,988	---	---	203,9	0,995	---	---

Fonte: O autor (2024).

Esses valores estão próximos aos reportados na literatura para rejeitos de óleo. Singh *et al.* (2021) obtiveram valores entre $152,2$ e $163,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mishra *et al.* (2020), por sua vez, obtiveram valores entre $136,6$ e $142,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cabe ressaltar que nos trabalhos citados a modelagem foi feita considerando a ocorrência um único

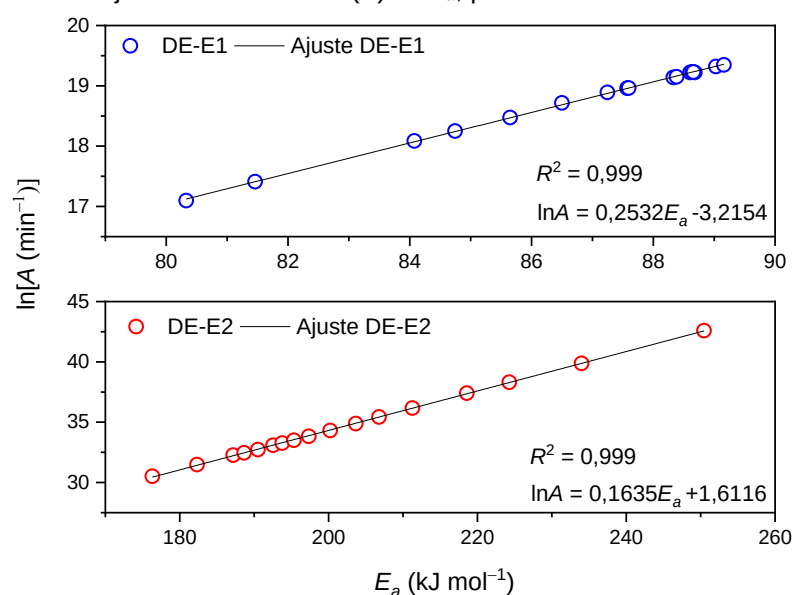
evento de perda de massa. Nesse caso, esses valores se tornam bastante próximos à média entre as E_a dos eventos DE-E1 e DE-E2, modelados no presente estudo.

Também é importante observar que os valores de E_a (e.g. 86,7–203,1 kJ mol⁻¹, KAS), são inferiores aos reportados na pirólise de muitas biomassas lignocelulósicas (Hidayat *et al.*, 2021; Arenas; Navarro; Martínez, 2019), demonstrando, portanto, como promissor o uso de rejeitos de óleo como matéria prima para geração de combustíveis via pirólise, tendo em vista um menor custo energético de conversão.

Como o modelo KAS é tido como mais preciso que o FWO, na modelagem cinética de E_a (Mishra *et al.*, 2020; Fong *et al.*, 2019), foram utilizados os coeficientes lineares dos ajustes da Figura 57, referentes ao modelo KAS (Equação 26), para o cálculo dos fatores pré-exponenciais A (min⁻¹) em cada conversão estudada, considerando um modelo de reação $g(\alpha)$ de primeira ordem (Equação 27).

Foi então feito o ajuste linear de $\ln(A)$ vs. E_a , para o cálculo do fator pré-exponencial de Arrhenius dos eventos de conversão, mediante o método de efeito de compensação cinética (Equação 28). Conforme ilustrado na Figura 59, foi obtido significativo ajuste linear nos dois eventos de conversão, evidenciando assim o bom ajuste do modelo proposto. As energias médias de ativação (E_a) da Tabela 17 foram então aplicadas nas equações de reta geradas (Figura 59) para cálculo do fator pré-exponencial A , tendo sido obtido o valor de $1,39 \cdot 10^8$ min⁻¹ para o evento DE-E1 e $1,34 \cdot 10^{15}$ min⁻¹ para o evento DE-E2 (Tabela 17). Os parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔG e ΔS), calculados a partir desses dados, estão descritos no APÊNDICE E.

Figura 59 – Ajustes lineares de $\ln(A)$ vs E_a , para os eventos DE-E1 e DE-E2



Fonte: O autor (2024).

5 CONCLUSÕES

Este estudo priorizou o desenvolvimento de catalisadores a partir de precursores contendo Ni, Cu e Al, com estrutura do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL), confirmada por meio de diferentes técnicas de caracterização (DRX, FTIR e TG). Os catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, obtidos pelo tratamento térmico desses precursores, foram classificados como mesoporosos e apresentaram área superficial específica de 230-272 m² g⁻¹. O aumento da fração de cobre nesses catalisadores promoveu mudanças em suas características texturais, bem como o enfraquecimento da interação Ni–Al.

Os catalisadores de NiAl e CuNiAl promoveram conversão completa do ácido oleico (AO), mediante pirólise a 550 °C, frente a conversão de 49% obtida na ausência de catalisador. Os produtos da pirólise catalítica foram constituídos principalmente por alcenos lineares e hidrocarbonetos aromáticos. O aumento da quantidade de Cu nos catalisadores promoveu maior atividade catalítica do Ni em reações de hidrogenação e de cisão C–C, com maior formação de gases leves e hidrocarbonetos na faixa de gasolina (C5–C9). Tal efeito é atribuído ao favorecimento, por parte do Cu, da formação de níquel não combinado durante a síntese dos catalisadores. O cobre também promoveu menor formação de compostos oxigenados, hidrocarbonetos aromáticos e precursores de coque.

O catalisador com razão Cu/Ni igual a 0,4 também proporcionou aumento da conversão de um resíduo industrial de óleos vegetais (96% frente a 64%), rico em ácidos graxos livres e triglicerídeos. A pirólise catalítica também promoveu menor formação de produtos desoxigenados e maior formação de hidrocarbonetos.

A impregnação dos óxidos mistos com Mo, possibilitou diminuir a extensão das reações de craqueamento C–C na pirólise do ácido oleico e, do mesmo modo, do resíduo de óleo vegetal, aumentando assim a formação de hidrocarbonetos na faixa do querosene e diesel (C10+). A adição de Mo também promoveu maior formação de hidrocarbonetos aromáticos, constituídos principalmente por alquilbenzenos lineares. Por outro lado, a impregnação levou a maior formação de compostos poliaromáticos, precursores de coque.

A modelagem cinética da conversão térmica do rejeito de óleo vegetal (ROV) resultou em bom ajuste do método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), considerando um modelo de reação de primeira ordem, tendo sido obtidos altos valores de R^2 (>

0,986) na aplicação dos modelos propostos para o cálculo da energia de ativação aparente (E_a) e do fator pré-exponencial de Arrhenius (A). Foram identificados dois eventos de conversão térmica, cujos valores de E_a calculados foram 86,7 e 203,1 kJ mol⁻¹, correspondendo respectivamente à degradação dos ácidos graxos livres e dos triglicerídeos presentes no resíduo oleoso.

Os resultados do presente estudo trazem novas informações a serem usadas na síntese e *design* de catalisadores a serem aplicados em processos de biorrefino, a exemplo da desoxigenação de resíduos de óleo para produção de biocombustíveis de segunda geração e demais produtos de valor agregado, como biosurfactantes. Em relação a futuros estudos, propõe-se o estudo termocinético da pirólise catalítica; a avaliação do efeito de outras espécies metálicas, bem como a análise do efeito de outras frações de Mo nos catalisadores do CuNiAl, tendo em vista otimizar a relação entre a atividade desoxigenante e a resistência ao coque.

REFERÊNCIAS

- AGHAMIRI, A. R.; LAHIJANI, P. Catalytic conversion of biomass and plastic waste to alternative aviation fuels: A review. **Biomass & bioenergy**, v. 183, p. 107120–107120, 2024.
- AGUILERA, L. J.; PALACIO, L. A.; FARO, A. C. Synthesis of NiAl layered double hydroxides intercalated with aliphatic dibasic anions and their exchange with heptamolybdate. **Applied Clay Science**, v. 176, p. 29–37, 2019.
- ALTALHI, A. A. *et al.* Influence of synthesized catalyst on the pyrolytic conversion of waste oils into renewable biofuel: Synthesis and performance. **Journal of Molecular Liquids**, v. 345, p. 117892, 2022.
- ANTONIASSI R. *et al.* Otimização do Método Hartman e Lago de Preparação de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos. **EMBRAPA**. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/198136/1/Boletim-PD-26-metodo-Hartman-e-Lago.pdf>. Acesso em: 01 set. 2024.
- ARENAS, C. N.; NAVARRO, M. V.; MARTÍNEZ, J. D. Pyrolysis kinetics of biomass wastes using isoconversional methods and the distributed activation energy model. **Bioresource Technology**, v. 288, p. 121485, 2019.
- ARIAS, S. *et al.* Hydrogen-free deoxygenation of industrial vegetable oil waste using Ce, Zr-NiAl catalysts for second-generation biofuels production. **Molecular Catalysis**, v. 529, p. 112554, 2022.
- ARIAS, S. *et al.* Influence of Ni/Al ratio on the fast pyrolysis of myristic acid when adsorbed on unsupported mixed oxides derived from layered double hydroxides. **Catalysis Today**, v. 381, p. 181–191, 2021.
- ARIAS, S. *et al.* Preparation of NiAlZr-terephthalate HDLs with high Al and Zr content and their mixed oxides for cyclohexane dehydrogenation. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 137-145, 2018.
- ARIAS, S. *et al.* Synthesis and characterization of terephthalate-intercalated NiAl layered double hydroxides with high Al content. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 6, p. 2084–2093, 2013.
- ASOMANING, J.; MUSSONE, P.; BRESSLER, D. C. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 1–7, 2014.
- AZAHAR, A. A. *et al.* A Review on the Palm Oil Waste Thermal Degradation Analysis and Its Kinetic Triplet Study, **Bioenergy Research**, v. 16, p. 1467–1492, 2023.
- BAATZ, C.; PRÜSSE, U. Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 1, p. 34–40, 2007.
- BARBOSA, J. M. *et al.* A study of optimization of solar pyrolysis and catalyst recovery and reuse. **Energy conversion and management**. v. 237, p. 114094, 2021.

BHATT, S. M; BHATT, S.; BAKSHI, A. Economical Biofuel Production Strategies from Biomass Biowaste. *In*: SRIVASTAVA, M. SRIVASTAVA, N. e SINGH, R. (Org.). **Bioenergy Research: Integrative Solution for Existing Roadblock**. Singapore: Springer Singapore, p. 1–22, 2021.

BILLAUD, F. *et al.* Catalytic cracking of octanoic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58–59, p. 605–616, 2001.

ÇAKMAN, G.; CEYLAN, S.; BALCI, S. Catalytic Deoxygenation of Oleic Acid over Synthesized Ni@CMK-3 Catalyst using Analytical Py-GC/MS and TG-FTIR. **Journal of Porous Materials**, v. 30, p. 899-909, 2023.

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

CHANG, C.; WAN, S. China's Motor Fuels from Tung Oil. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 39, n. 12, p. 1543–1548, 1947.

CONTEROSITO, E. *et al.* Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. **Inorganica Chimica Acta**, v. 470, p. 36-50, 2018.

COSTA, A. A. F. *et al.* Recent advances on catalytic deoxygenation of residues for bio-oil production: An overview. **Molecular Catalysis**, v. 518, p. 112052, 2022.

DADA, T. K. *et al.* A review on catalytic pyrolysis for high-quality bio-oil production from biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v.13, p. 2595–2614, 2023.

DENG, W. *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels. **Green Energy & Environment**. v. 8, n. 1, p. 10–114, 2023.

DIMITRIADIS, A. *et al.* Bio-based refinery intermediate production via hydrodeoxygenation of fast pyrolysis bio-oil. **Renewable Energy**, v. 168, p. 593–605, 2021.

DOURADO, M. *et al.* Fast Catalytic Pyrolysis of Tetradecanoic Acid: Formation of Ketones as Intermediate Compounds in the Production of Hydrocarbons. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 11, p. 1263–1272, 2022.

DRAGOI, B. *et al.* Structural and catalytic properties of mono- and bimetallic nickel-copper nanoparticles derived from MgNi(Cu)Al-LDHs under reductive conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 92–102, 2015.

DUAN, D. *et al.* Production of renewable jet fuel and gasoline range hydrocarbons from catalytic pyrolysis of soapstock over Corn Cob-derived activated carbons. **Energy**, v. 209, p. 118454, 2020.

ESCHENBACHER, A.; FENNEL, P.; JENSEN, A. D. A Review of Recent Research on Catalytic Biomass Pyrolysis and Low-Pressure Hydropyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 35, p. 18333–18369, 2021.

FONG, M. J. B. *et al.* Catalytic pyrolysis of *Chlorella vulgaris*: Kinetic and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**. v. 289, p. 121689, 2019.

FRONTIER LABORATORIES. **Rapid catalyst screening reactors**, [s.d.]. Disponível em: https://www.frontier-lab.com/assets/file/products/Rx-3050TR_E.pdf. Acesso em: 20 jul. 2024.

FU, L. *et al.* Highly stable and selective catalytic deoxygenation of renewable bio-lipids over Ni/CeO₂-Al₂O₃ for N-alkanes. **Applied Catalysis A: General**, v. 623, 2021.

GAO, J. *et al.* Cracking of Waste Engine Oil in the Presence of Fe₃O₄. **Energies**, v. 16, n. 2, p. 655, 2023.

HAQBIN, M. *et al.* Improving the Quality of Fast Pyrolysis Bio-Oil (Liquid Fuel) Using Thermal Distillation Method. **Asian Journal of Research in Biochemistry**. v.10 (1), p. 63-68, 2022.

HARISANKAR, S. *et al.* Industrial waste to diesel engines: A novel hydrothermal co-liquefaction approach to produce diesel blendstocks. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 205, 2024.

HIDAYAT, S. *et al.* Comprehensive kinetic study of *Imperata Cylindrica* pyrolysis via Asym2sig deconvolution and combined kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 156, p. 105133, 2021.

HONGLOI, N.; PRAPAINAINAR, P.; PRAPAINAINAR, C. Review of green diesel production from fatty acid deoxygenation over Ni-based catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 523, p. 111696, 2022.

IGLIŃSKI, B.; KUJAWSKI, W.; KIEŁKOWSKA, U. Pyrolysis of Waste Biomass: Technical and Process Achievements, and Future Development—A Review. **Energies**. v. 16, n. 4, p. 1829, 2023.

JIANG, L. *et al.* Co-pyrolysis of biomass and soapstock in a downdraft reactor using a novel ZSM-5/SiC composite catalyst. **Bioresource Technology**, v. 279, p. 202–208, 2019.

JOSHI, N. C. *et al.* A concise review on waste biomass valorization through thermochemical conversion. **Current research in microbial sciences**. v. 6, p. 100237, 2024.

KANEDA, K.; MIZUGAKI, T. Design of high-performance heterogeneous catalysts using hydrotalcite for selective organic transformations. **Green Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 1361-1389, 2019.

KARIIM, I.; SWAI, H.; KIVEVELE, T. Recent advances in thermochemical conversion of biomass into drop-in fuel: a review. **Scientific African**. v. 17, p. e01352, 2022.

KHALID, M. A. A. *et al.* Catalytic pyrolysis of waste oil into hydrocarbon fuel utilizing cerium oxide catalyst. **Korean Journal of Chemical Engineering**. v. 39, n. 6, p. 1487–1495, 2022.

KHZOUZ, M.; GKANAS, E. I. Experimental and numerical study of low temperature methane steam reforming for hydrogen production. **Catalysts**, v. 8, n. 1, 2018.

KIM, S. C. The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 91, p. 285–299, 2002.

KOOLI, F. *et al.* Synthesis and Properties of Terephthalate and Benzoate Intercalates of Mg-Al Layered Double Hydroxides Possessing Varying Layer Charge. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1969–1977, 1996.

KROBKONG, N. *et al.* Deoxygenation of oleic acid under an inert atmosphere using molybdenum oxide-based catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 167, p. 1–8, 2018.

KULIK, T.; PALIANYTSIA, B.; LARSSON, M. Catalytic pyrolysis of aliphatic carboxylic acids into symmetric ketones over ceria-based catalysts: Kinetics, isotope effect and mechanism. **Catalysts**, v. 10, n. 2, 2020.

KUMAR, A. *et al.* Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 1, p. 235–271, 2020.

KUROWSKA, K. *et al.* Food security in the context of liquid biofuels production. **Energies**, v. 13, n. 23, p. 6247, 2020.

LI, M. *et al.* Microwave-assisted pyrolysis of eucalyptus wood with MoO₃ and different nitrogen sources for coproducing nitrogen-rich bio-oil and char. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 167, p. 105666, 2022.

LI, X. *et al.* Co-pyrolysis of soybean soapstock with iron slag/aluminum scrap, and characterization and analysis of their products. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 53, p. 25–36, 2023.

LIN, X. *et al.* Controlled preparation of Ni–Cu alloy catalyst via hydrotalcite-like precursor and its enhanced catalytic performance for methane decomposition. **Fuel Processing Technology**, v. 233, 2022.

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

LUCANTONIO, S. *et al.* Green Diesel Production via Deoxygenation Process: A Review. **Energies**, v. 16, n. 2, p. 844, 2023.

LUO, L. *et al.* Catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol on hydrotalcite-derived Cu_xNi_{3-x}AlO_y mixed-metal oxides. **Journal of Catalysis**, v. 404, p. 420–429, 2021.

LUP, A. N. K. *et al.* A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 1–34, 2017.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2351–2368, 2007.

MENEZES, L. N. B.; SUAREZ, P. A. Z.; GHESTI, G. F. Diesel-Like Biofuels Production Using Fatty Waste. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 6, p. 550–555, 2022.

MISHRA, A. *et al.* Extensive thermogravimetric and thermo-kinetic study of waste motor oil based on iso-conversional methods. **Energy conversion and management**, v. 221, p. 113194, 2020.

MISHRA, A. *et al.* Pyrolysis of waste lubricating oil/waste motor oil to generate high-grade fuel oil: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 150, p. 111446, 2021.

MISHRA, R. K.; SINGH, B.; ACHARYA, B. A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment. **Carbon resources conversion**, v. 7, n. 4, p. 100228–100228, 2024.

MIYATA, S. The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$. **Clays and Clay Minerals**, v. 23, p. 369–375, 1975.

MUHBAT, S.; TUFAIL, M.; HASHMI, S. Production of diesel-like fuel by co-pyrolysis of waste lubricating oil and waste cooking oil. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2021.

NABGAN, W. *et al.* Bibliometric analysis and an overview of the application of the non-precious materials for pyrolysis reaction of plastic waste. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 104717, 2023.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 105–115, 1998.

OLIVEIRA, Djhony Barbosa de. **Avaliação de catalisadores à base de cobalto na pirólise de resíduo oleoso industrial e ácidos graxos visando a geração de biocombustíveis**. Orientador: José Geraldo de Andrade Pacheco Filho. 2023. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2023.

ONG, H. C. *et al.* A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A TG-FTIR approach. **Energy Conversion and Management**, v. 209, p. 112634, 2020.

PADILHA, J. F. *et al.* Deoxygenation of Oleic Acid Methyl Ester in FCC Process Conditions Over Protonated and Sodium Exchanged Y and ZSM-5 Zeolites. **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, n. 1, p. 185–194, 2022.

PATIDAR, K. *et al.* Investigation of kinetic and thermodynamic parameters approaches to non-isothermal pyrolysis of mustard stalk using model-free and master plots methods. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 5, p. 6–14, 2022.

PATTNAIK, F. *et al.* A review of thermocatalytic conversion of biogenic wastes into crude biofuels and biochemical precursors. **Fuel**, v. 320, p. 123857, 2022.

PRASAD, M. K. *et al.* A Review on Pyrolysis of Agro-waste and Plastic Waste into Biofuels: Shifting to Bio-based Economy. **BioEnergy research**, v. 16, n. 3, p. 1438–1466, 2023.

RAMMOHAN, D.; KISHORE, N.; UPPALURI, R.V.S. Insights on kinetic triplets and thermodynamic analysis of Delonix regia biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 358, p. 127375, 2022.

RODRIGUES, R. M. L. *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane using Ni–Mg–Al mixed oxide catalysts from hydrotalcite-type precursors. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 40, p. 1055–1065, 2022.

RONG, H. *et al.* Research progress of main synthetic catalysts used in biomass pyrolysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 179, p. 27–37, 2023

SAKTHIVEL, R. *et al.* Biomass energy conversion through pyrolysis: A ray of hope for the current energy crisis. *In*: SINGH., V. K. *et al.* **Green Energy Systems: Design, Modelling, Synthesis and Applications**, p. 37–68, 2023.

SANGARÉ, D. *et al.* Comparative pyrolysis studies of lignocellulosic biomasses: Online gas quantification, kinetics triplets, and thermodynamic parameters of the process. **Bioresource Technology**, v. 346, p. 126598, 2022.

SANKARANARAYANAN, S.; WON, W. Catalytic pyrolysis of biomass to produce bio-oil using layered double hydroxides (LDH)-derived materials. **Global change biology. Bioenergy/GCB bioenergy**, v. 16, n. 3, 2024.

SANTOS, M. R. *et al.* Catalytic cracking of palmitic and oleic acids pre-adsorbed on γ -alumina. **Catalysis Today**, v. 344, p. 234–239, 2020.

SHAFIZADEH, A. *et al.* A critical review of the use of nanomaterials in the biomass pyrolysis process. **Journal of Cleaner Production**, v. 400, n. 10, p. 136705, 2023.

SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *In*: **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, p. 98-100, 1918.

SINGH, R. K. *et al.* Pyrolysis of mustard oil residue: A kinetic and thermodynamic study. **Bioresource Technology**, v. 339, p. 125631, 2021.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 10. ed. Boston: Cengage Learning, 2021.

SU, G. *et al.* Pyrolysis of waste oils for the production of biofuels: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127396, 2022a.

SU, G. *et al.* State-of-the-art of the pyrolysis and co-pyrolysis of food waste: Progress and challenges, **Science of The Total Environment**, v. 809, p. 151170, 2022b.

TERRY, L. M. *et al.* Bio-oil production from pyrolysis of oil palm biomass and the upgrading technologies: A review. **Carbon Resources Conversion**. v. 4, p. 239–250, 2021.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TIAN, H. *et al.* Aromatic hydrocarbons rich bio-oil production from Miscanthus pyrolysis by coupling torrefaction and MoO₃/ZSM-5 dual catalysis process. **Industrial Crops and Products**, v. 204, p. 117314, 2023.

TIAN, Z. *et al.* Incipient wetness impregnation to prepare bismuth-modified all-silica beta zeolite for efficient radioactive iodine capture. **Environmental Functional Materials**, v. 1, n. 1, p. 92–104, 2022.

TROPEA, A. Biofuels Production and Processing Technology. **Fermentation**, v. 8, n. 7, p. 319, 2022.

VUPPALADADIYAM, A. K. *et al.* Bio-oil and biochar from the pyrolytic conversion of biomass: A current and future perspective on the trade-off between economic, environmental, and technical indicators. **Science of The Total Environment**. v. 857, p. 159155, 2023.

VYAZOVKIN, S. *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 689, p. 178597, 2020.

WANG, H. *et al.* Kaolin-based catalyst as a triglyceride FCC upgrading catalyst with high deoxygenation, mild cracking, and low dehydrogenation performances. **Catalysis Today**, v. 319, p. 164–171, 2019.

WANG, J. *et al.* Highly stable Mo-based bimetallic catalysts for selective deoxygenation of oleic acid to fuel-like hydrocarbons. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 1, 2023.

WANG, Y. *et al.* Characteristics of the catalytic fast pyrolysis of vegetable oil soapstock for hydrocarbon-rich fuel. **Energy Conversion and Management**, v. 213, p. 112860, 2020.

WANG, Y. *et al.* Pyrolysis of different types of waste cooking oil in the presence/absence HZSM-5 catalyst: Influence of feedstock characteristics on aromatic formation. **Fuel**, v. 351, 2023.

WANG, Y. *et al.* Review on the catalytic pyrolysis of waste oil for the production of renewable hydrocarbon fuels. **Fuel**, v. 283, p. 119170, 2021.

- WANG, Y.; WU, J. J. Thermochemical conversion of biomass: Potential future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 187, p. 113754, 2023.
- WU, J. *et al.* Layered double hydroxides-based metal nanocatalysts: Confinement engineering, microenvironment effect and applications in catalytic conversion of biomass. **Coordination chemistry reviews**. v. 497, p. 215437, 2023.
- XU, L. *et al.* Introduction to Pyrolysis as a Thermo-Chemical Conversion Technology. *In*: FANG, Z., SMITH JR, R.L., XU, L. (org.) **Production of Biofuels and Chemicals with Pyrolysis**. Biofuels and Biorefineries, v. 10. Singrapura: Springer, 2020.
- YAN, K. *et al.* Catalytic application of layered double hydroxide-derived catalysts for the conversion of biomass-derived molecules. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, p. 1622-1645, 2017.
- YANG, D. *et al.* Catalytic conversion of lignin into monoaromatic hydrocarbons over a Ni/Al hydrotalcite-derived catalyst. **Fuel**. v. 357, p. 129982, 2024.
- YU, M. *et al.* Pyrolysis of vegetable oil soapstock in fluidized bed: Characteristics of thermal decomposition and analysis of pyrolysis products. **Science of the Total Environment**, v. 838, p. 155412, 2022.
- ZHANG, B. *et al.* Catalytic Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass for Production of Liquid Biofuel. *In*: FANG, Z., SMITH JR, R.L., XU, L. (org.) **Production of Biofuels and Chemicals with Pyrolysis**. Biofuels and Biorefineries, v. 10. Singapura: Springer, 2020.
- ZHANG, J. *et al.* Study on pyrolysis kinetics and reaction mechanism of Beizao oil shale. **Fuel**, v. 296, p. 120696, 2021.
- ZHANG, Z. *et al.* Dehydrative decarbonylation of fatty acids into long-chain olefins over CoN_x/NC catalysts. **Fuel**, v. 362, p. 130721, 2024.
- ZHANG, Z. *et al.* Efficient and stable Cu-Ni/ZrO₂ catalysts for in situ hydrogenation and deoxygenation of oleic acid into heptadecane using methanol as a hydrogen donor. **Fuel**, v. 230, p. 211–217, 2018.
- ZHENG, Y. *et al.* Efficient and stable Ni-Cu catalysts for ex situ catalytic pyrolysis vapor upgrading of oleic acid into hydrocarbon: Effect of catalyst support, process parameters and Ni-to-Cu mixed ratio. **Renewable Energy**, v. 154, p. 797–812, 2020.
- ZHOU, X. *et al.* Discriminant analysis of vegetable oils by thermogravimetric-gas chromatography/mass spectrometry combined with data fusion and chemometrics without sample pretreatment. **LWT - Food Science and Technology**, v. 161, p. 113403, 2022.
- ZOU, R. *et al.* Microwave-assisted co-pyrolysis of lignin and waste oil catalyzed by hierarchical ZSM-5/MCM-41 catalyst to produce aromatic hydrocarbons. **Bioresource Technology**. v. 289, p. 121609, 2019.

APÊNDICE A – IMPREGNAÇÃO POR UMIDADE INCIPIENTE

O volume da solução utilizada na impregnação a umidade incipiente de 1 g de catalisador foi mensurado por meio do gotejamento sob agitação manual, de pequenas gotas de água deionizada, utilizando uma micropipeta. Os óxidos mistos foram previamente calcinados a 500 °C. O volume foi então definido como aquele a partir do qual se observou saturação dos poros (Tian *et al.*, 2022), estando os valores descritos na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Volume de saturação de poros dos óxidos mistos de NiAl e CuNiAl

Catalisador	Volume medido (mL g ⁻¹)
NiAl	0,90
0.1CuNiAl	1,00
0.2CuNiAl	0,87
0.4CuNiAl	0,50

Fonte: O autor (2024).

A impregnação foi então feita por meio do gotejamento lento, sob agitação manual, de soluções de molibdênio obtidas mediante dissolução de 0,138 g do sal heptamolibdato de amônio, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, em água deionizada, utilizando os volumes presentes na Tabela A.1. Os cálculos para determinação da massa de sal utilizada estão demonstrados abaixo:

Tomando por base os valores de 10% de MoO₃ e 90% de catalisador, foi utilizado o seguinte cálculo para a quantidade de MoO₃ a ser impregnada em 1 g de catalisador:

$$1 \text{ g} \text{ ————— } 90\%$$

$$X \text{ ————— } 10\%$$

Logo,

$$X = 0,11 \text{ g de MoO}_3$$

A partir da massa molar do molibdênio ($MM_{Mo} = 95,95 \text{ g mol}^{-1}$), e do óxido de molibdênio ($MM_{MoO_3} = 143,94 \text{ g mol}^{-1}$), a massa de Mo presente em 0,11 g de MoO_3 por ser calculada:

$$\begin{array}{ccc} 95,95 \text{ g} & \text{—————} & 143,94 \text{ g} \\ X & \text{—————} & 0,11 \text{ g} \end{array}$$

Logo,

$$X = 0,074 \text{ g de Mo}$$

A partir da massa molar do sal heptamolibdato de amônio é ($MM_{sal} = 1235,86 \text{ g mol}^{-1}$), e do molibdênio ($MM_{Mo} = 95,95 \text{ g mol}^{-1}$), a razão de Mo/sal, levando em consideração uma razão molar de 7:1 entre o Mo e o sal, pode ser calculada:

$$7MM_{Mo}/MM_{sal} = 0,543 \text{ gMo/gSal}$$

Sendo assim, é necessária a seguinte quantidade de sal teórica:

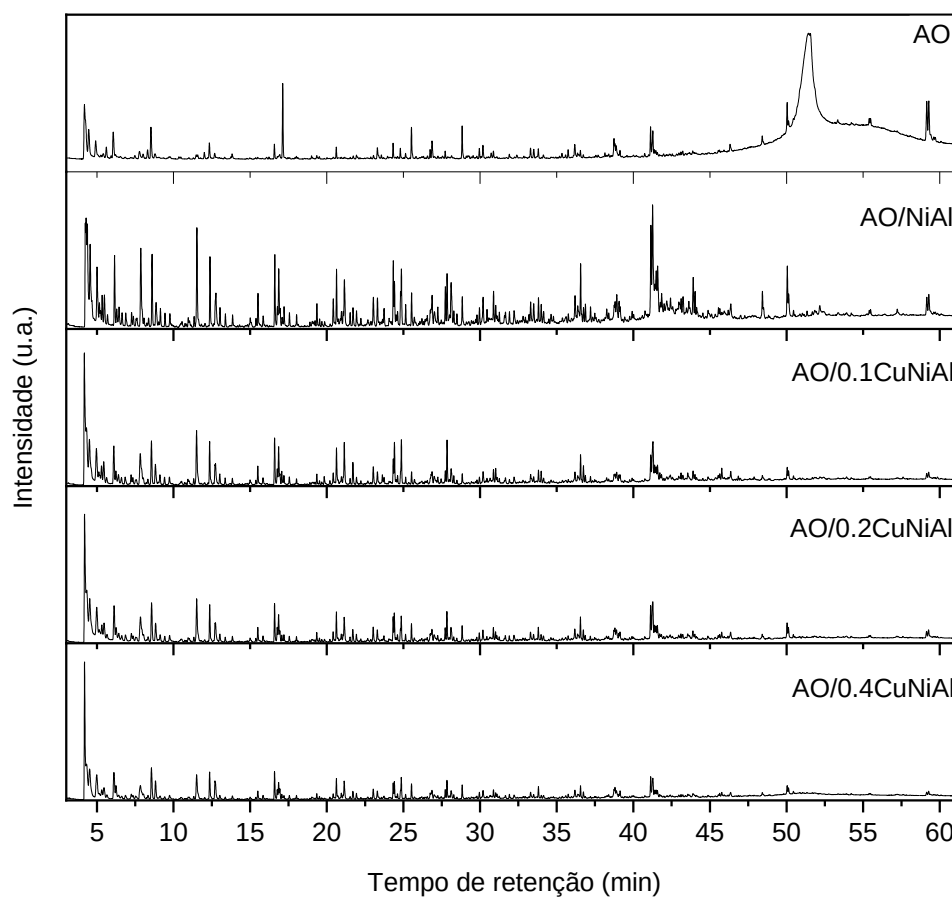
$$m_{sal} = 0,074/0,543 = 0,136 \text{ g de sal}$$

Ajustando para uma pureza de 99%, foi então utilizada a seguinte massa de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$:

$$m_{sal} = 0,138 \text{ g de heptamolibdato de amônio}$$

APÊNDICE B – CROMATOGRAMAS DA PIRÓLISE DO ÁCIDO OLEICO COM CATALISADORES DE NiAl e CuNiAl

Figura B.1 – Cromatogramas de íons totais da pirólise rápida do ácido oleico (AO), puro e em presença dos catalisadores de óxidos mistos de NiAl e CuNiAl, a 550 °C, contendo picos relacionado ao CO₂ e gases leves.



Fonte: O autor (2024).

APÊNDICE C – ARTIGO DA TESE PUBLICADO NA REVISTA ENERGIES



Article

Hydrogen-Free Deoxygenation of Oleic Acid and Industrial Vegetable Oil Waste on CuNiAl Catalysts for Biofuel Production

Jose Sabino ¹, Denisson O. Liborio ¹, Santiago Arias ¹, Juan F. Gonzalez ¹, Celmy M. B. M. Barbosa ¹, Flurival R. Carvalho ², Roger Frety ³, Ivoneide C. L. Barros ^{1,*} and Jose Geraldo A. Pacheco ^{1,*,†}

¹ Laboratory of Refining and Cleaner Technology (LabRefino/Lateclim), Institute for Petroleum and Energy Research (LITPEG), Department of Chemical Engineering, Center of Technology and Geosciences, Federal University of Pernambuco, Recife 50740-540, PE, Brazil; celmy@ufpe.br (C.M.B.M.B.)

² Fuel Laboratory, Institute for Petroleum and Energy Research (LITPEG), Department of Chemical Engineering, Center of Technology and Geosciences, Federal University of Pernambuco, Recife 50740-540, PE, Brazil

³ Department of Chemistry, Federal Rural University of Pernambuco, Recife 52171-900, PE, Brazil

* Correspondence: ivoneide.lopes@ufpe.br (I.C.L.B.); jose.pacheco@ufpe.br (J.G.A.P.)

Abstract: The pyrolysis of vegetable oil waste is an alternative way to convert biomass into high-quality second-generation biofuels, with social, economic and environmental sustainability. The present work deals with the pyrolysis of oleic acid as a model compound and an industrial vegetable oil residue on CuNiAl mixed oxide catalysts, derived from layered double hydroxides. Reactions of the oils pre-adsorbed on the catalysts (catalyst:oil mass ratio of 5:1) were performed at 350 °C on a micro-pyrolysis system and the analysis of volatile products were carried out online using GC/MS. Copper addition to NiAl catalysts increased the cracking of oleic acid. Increasing copper content also decreased the formation of aromatics and coke precursors, as well as oxygenated compounds. The CuNiAl catalyst with a Cu/Ni ratio of 0.4 showed strong catalytic activity in the conversion of an industrial vegetable oil residue with a high volume of low fatty acids produced. Compared to the non-catalytic reaction, the catalyst reduced the content of oxygenates and increased the content of hydrocarbons, particularly in the gasoline range (C5–C9). The CuNiAl oxide catalyst was able to convert vegetable oil residues into hydrocarbons in the range of gasoline, kerosene and diesel, and also linear alkylbenzenes as chemical precursors for surfactant production.

Keywords: pyrolysis; cracking; residues; vegetable oil; biofuel



Jose Sabino, J.; Liborio, D.O.; Arias, S.; Gonzalez, J.F.; Barbosa, C.M.B.M.; Carvalho, F.R.; Frety, R.; Barros, I.C.L.; Pacheco, J.G.A. Hydrogen-Free Deoxygenation of Oleic Acid and Industrial Vegetable Oil Waste on CuNiAl Catalysts for Biofuel Production. *Energies* **2023**, *16*, 6130. <https://doi.org/10.3390/en16176131>

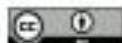
Academic Editors: Carmen Otilia Radulescu and Nicoleta Ungureanu

Received: 31 July 2023

Revised: 15 August 2023

Accepted: 19 August 2023

Published: 23 August 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The growing demand from the international community to reduce fossil greenhouse gas emissions has favored the development of sustainable means of fuel production. The production of renewable biofuels from vegetable oils and biomass residues has been shown to be an attractive alternative [1]. In the first generation of biofuels, some technologies involve the use of glucose in the production of bioethanol [2] and the use of vegetable oils and animal fats in the production of biodiesel by transesterification [3–6] or esterification [7,8]. The physical and chemical properties of these biofuels, however, limit their application as a drop-in fuel [9]. Another negative point is that the raw materials used for the production of bioethanol and first-generation biodiesel compete with food production [10]. Thus, new processes are required to convert biomass residues into high-quality fuels with social and economic sustainability.

In the sustainable production of second-generation biofuels, pyrolysis has been recognized as one of the most promising routes [11]. The pyrolysis of biomass under an inert gas produces bio-oil, biochar and syngas [12]. Second-generation biofuels are produced from waste raw materials that do not compete with food [13]. Some of these are industrial

**APÊNDICE D - DETALHAMENTO DOS VALORES DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO
CALCULADOS ATRAVÉS DOS MODELOS FLYNN-WALL-OZAWA (FWO) E
KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE (KAS)**

Tabela D.1 – Valores de energia de ativação e respectivos R^2 obtidos por meio dos modelo KAS e FWO

Conversão (α)	Evento 1 (DE-E1)				Evento 2 (DE-E2)			
	FWO		KAS		FWO		KAS	
	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,1	0,993	84,0	0,991	80,3	0,977	177,7	0,975	176,3
0,15	0,981	85,2	0,977	81,5	0,980	183,6	0,978	182,3
0,2	0,987	87,8	0,984	84,1	0,993	188,3	0,992	187,2
0,25	0,988	88,5	0,985	84,7	0,995	189,8	0,994	188,7
0,3	0,987	89,4	0,984	85,6	0,996	191,7	0,995	190,5
0,35	0,986	90,3	0,982	86,5	0,997	193,7	0,997	192,6
0,4	0,987	91,1	0,985	87,2	0,998	194,9	0,997	193,8
0,45	0,988	91,4	0,985	87,6	0,998	196,5	0,998	195,3
0,5	0,989	91,5	0,987	87,6	0,998	198,4	0,997	197,3
0,55	0,989	92,3	0,987	88,3	0,998	201,2	0,998	200,2
0,6	0,989	92,4	0,987	88,4	0,998	204,5	0,997	203,7
0,65	0,989	92,6	0,987	88,6	0,998	207,5	0,997	206,8
0,7	0,991	92,7	0,989	88,6	0,998	211,9	0,997	211,3
0,75	0,990	93,1	0,987	89,0	0,998	218,9	0,998	218,6
0,8	0,989	93,3	0,987	89,2	0,997	224,4	0,996	224,3
0,85	0,990	92,9	0,988	88,7	0,998	233,7	0,998	234,0
0,9	0,988	93,0	0,985	88,7	0,998	249,4	0,997	250,5
Média	0,988	90,7	0,986	86,7	0,995	203,9	0,994	203,1

Fonte: O autor (2024).

APÊNDICE E – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Com base nos parâmetros cinéticos (E_a e A), descritos na Tabela 17, os parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔG e ΔS) foram calculados utilizando Equações 29 a 31, onde T_m (K) é a temperatura do pico de cada evento de conversão, observada no DTG, k_b e h são as constantes de Boltzmann e Planck, respectivamente, e R é a constante universal dos gases. Os valores obtidos estão descritos na Tabela E.1.

$$\Delta H = E_a - RT_m \quad (29)$$

$$\Delta G = E_a + RT_m \ln \left(\frac{k_B T_m}{hA} \right) \quad (30)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (31)$$

Tabela E.1 – Parâmetros termodinâmicos derivados da análise cinética da degradação térmica do resíduo de óleo vegetal (ROV), considerando os dois eventos de perda de massa, DE-E1 e DE-E2, observado.

	DE-E1	DE-E2
T_m (K)	526	686
ΔH (kJ mol ⁻¹)	82,3	197,4
ΔG (kJ mol ⁻¹)	126,0	177,2
ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	-0,1	0,0

Fonte: O autor (2024).

ANEXO A – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE HDLs

Tabela A.1 - Resumo dos métodos mais comuns de preparação de compostos do tipo hidróxidos duplos lamelares (HDL).

	Método	Tipo de produto	Necessidade energética	Tempo	Reagentes	Condições	Tipo de ânion	Cristalinidade
Métodos simples	Mecano/triboquímica	Inorgânico	Baixa (T _a)	Minutos	Sais	Pós secos	Relacionado aos precursores	Baixa/média
	Coprecipitação <i>one-pot</i>	Organomodificado	Baixa (T _a)	Horas	Sais	Solução aquosa	Desejado/solúvel em água	Variável
	Microondas/sonicação	Inorgânico	Média	Minutos/ horas	Sais e fontes naturais	Solução aquosa	Relacionado aos precursores	Baixa/média
	Mecanoquímica <i>one-pot</i>	Organomodificado	Alta (T _a)	Horas/ dias	Sais	Solução de NaOH (baixa quantidade)	Desejado (sem carbonato)	Baixa/média
Métodos convencionais	Métodos hidrotermais	Inorgânico	Alta (60-200 °C)	Horas	Sais	Solução aquosa	Relacionado aos precursores	Alta
	Métodos sol-gel	Inorgânico	Média (T _a – 100 °C)	horas	Alcóxidos	Solução aquosa	Relacionado ao ácido	Variável
	Métodos da ureia	Inorgânico	Média (60-100 °C)		Sais	Solução aquosa	Carbonato	Média/alta

T_a = temperatura ambiente

Fonte: Adaptado de Conterosito *et al.* (2018).

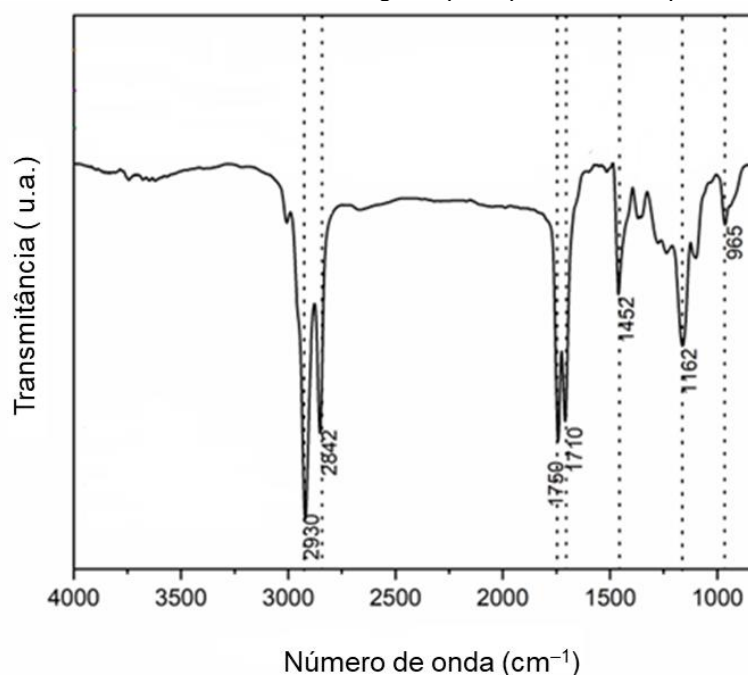
ANEXO B – CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ÓLEO VEGETAL (ROV)

As informações sobre a quantificação e identificação dos ácidos graxos livres do resíduo industrial de óleo vegetal (ROV), derivado da produção de óleos e margarinas, tiveram como base os estudos de Arias *et al.* (2022) e Oliveira (2023).

Arias *et al.* (2022) utilizaram o método de titulação AOCS Ca 5a-40, recomendado pela *American Oil Chemists' Society*, para a quantificação do total de ácidos graxos livres presentes no resíduo. O método consiste na diluição de 1 g de óleo em 12,5 mL de etanol, sendo utilizado NaOH ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$) como agente titulante e fenolftaleína como indicador. A quantidade de ácidos graxos livres encontrada foi de aproximadamente 37%.

Os autores também analisaram o resíduo de óleo por FTIR, conforme Figura B.1, tendo sido identificadas bandas relativas a grupos funcionais característicos de triglicerídeos e derivados, como uma banda referente a deformação C–H das duplas ligações das cadeias alquílicas (3010 cm^{-1}); bandas relacionadas a presença de grupos CH_2 e CH_3 alifáticos ($1400\text{--}1200$, 2930 e 2842 cm^{-1}); e bandas relacionadas a ligações C–O e C=O, presentes em 1710 e 1750 cm^{-1} , respectivamente.

Figura B.1 – FTIR do resíduo de óleo vegetal (ROV) utilizado no presente estudo.



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

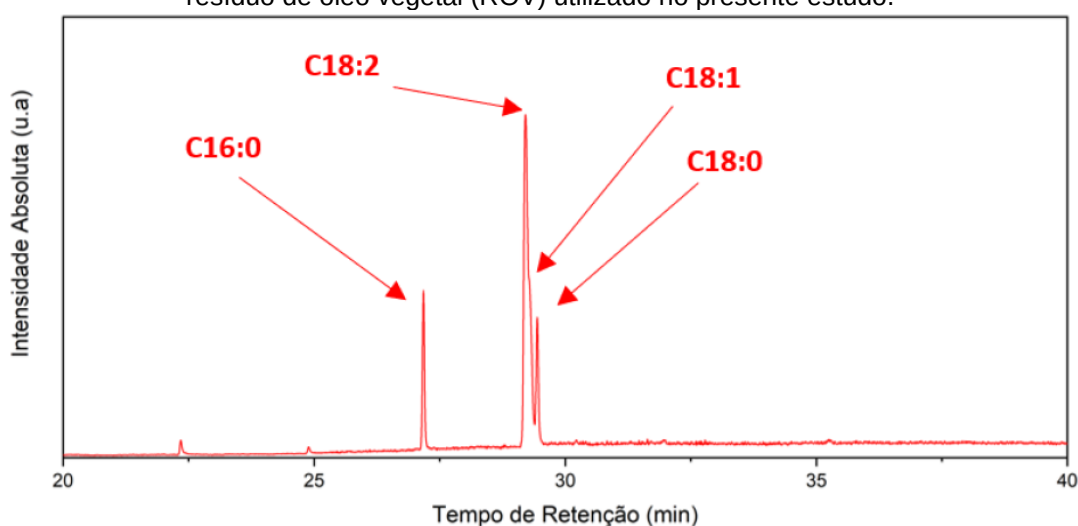
Na Tabela B.1 são descritos os resultados da identificação dos principais ácidos graxos livres presentes no resíduo de óleo vegetal (ROV), feita por Oliveira (2023). O autor utilizou o método de Hartman e Lago, modificado pela Embrapa (Antoniassi *et. al*, 2018), que consistiu na transformação dos ácidos graxos em ésteres metílicos e posterior identificação por GC/MS em uma coluna SH-Rtx-5 (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm), com patamar de 40 °C por 2 min e aquecimento a 10 °C min⁻¹ até 300 °C. Os produtos foram identificados por comparação com a biblioteca NIST e o cromatograma gerado é mostrado na Figura B.2.

Tabela B.1 – Principais ácidos graxos presentes no resíduo de óleo vegetal (ROV), utilizado no presente estudo.

Ácido graxo	Área (%)
Ácido Palmítico	13,7
Ácido Esteárico	11,1
Ácido Oleico	20,1
Ácido Linoleico	51,4

Fonte: Oliveira (2023).

Figura B.2 – Cromatogramas dos ésteres metílicos formados na identificação dos ácidos graxos do resíduo de óleo vegetal (ROV) utilizado no presente estudo.



Fonte: Oliveira (2023).