



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VALORIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DO RESÍDUO DE SISAL

Autor: LUIS GABRIEL GOMES PEREIRA

SALVADOR - BA

2023

LUIS GABRIEL GOMES PEREIRA

VALORIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DO RESÍDUO DO SISAL

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires
Coorientadora: Profa. Dra. Sirlene Barbosa Lima

Salvador
2023

P436 Pereira, Luis Gabriel Gomes.
Valorização do bio-óleo do resíduo de sisal/ Luis Gabriel Gomes
Pereira. – Salvador, 2023.
140 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires.
Coorientadora: Profa. Dra. Sirlene Barbosa Lima.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química - Universidade Federal da Bahia - Escola Politécnica, 2023.

1. Bio-óleo. 2. Resíduo de sisal. 3. Pirólise rápida. 4.
Hidrodesoxigenação catalítica. 5. Razão O/C. 6. Monômeros. 7.
Fenóis. 8. Aromáticos. 9. A1-MCM-41 I. Pires, Carlos Augusto de
Moraes. II. Lima, Sirlene Barbosa. III. Universidade Federal da
Bahia. IV. Título.

CDD: 660.6



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese “**VALORIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DO RESÍDUO DE SISAL**” de **LUIS GABRIEL GOMES PEREIRA** como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Salvador, 15 de setembro de 2023.

Comissão Examinadora:



Documento assinado digitalmente
CARLOS AUGUSTO DE MORAES PIRES
Data: 16/09/2023 10:17:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. CARLOS AUGUSTO DE MORAES PIRES, UFBA

Presidente (Orientador)



Documento assinado digitalmente
SIRLENE BARBOSA LIMA
Data: 21/09/2023 06:55:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. SIRLENE BARBOSA LIMA, UNEB
(Coorientadora)



Documento assinado digitalmente
JORGE OTAVIO TRIERWEILER
Data: 18/09/2023 13:25:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. JORGE OTÁVIO TRIERWEILER, UFRGS

Examinador Externo à Instituição



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Documento assinado digitalmente
gov.br ROBERTO BATISTA DA SILVA JUNIOR
Data: 20/09/2023 10:35:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ROBERTO BATISTA DA SILVA JUNIOR, SENAI/CIMATEC

Examinador Externo à Instituição

Documento assinado digitalmente
gov.br MARIA DO CARMO RANGEL SANTOS VARELA
Data: 20/09/2023 12:16:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. MARIA DO CARMO RANGEL SANTO VARELA, UFBA

Examinadora Interna

Documento assinado digitalmente
gov.br LEILA MARIA AGUILERA CAMPOS
Data: 16/09/2023 11:04:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. LEILA MARIA AGUILERA CAMPOS, UFBA

Examinadora Intena

Dedico com muito amor...

Aos meus pais, Joselito Aguiar Pereira e Tamar Grácia Gomes Pereira

Ao meu irmão, Lucas Gomes Pereira

AGRADECIMENTOS

À Deus, que andou ao meu lado em toda a trajetória e me carregou no colo nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Joselito e Itamar, que dedicaram toda a sua vida pela minha educação.

Ao meu irmão Lucas, por todos os anos de companheirismo.

À minha esposa, Gabriela, que acompanhou toda essa caminhada desde o início, sendo minha companheira nos momentos mais alegres e mais difíceis.

À Alane, Fernanda, Carine, Fábio, Isabela e Joca, pela amizade, alegrias e dificuldades compartilhadas em todos os momentos.

Ao meu orientador, o professor Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires e à minha coorientadora, Dra. Sirlene Barbosa Lima, por todo o acompanhamento e paciência ao longo dessa jornada.

To Professor Hero Jan (Erik) Heeres, for welcoming me into his research group at ENTEG, allowing me to carry out my experiments in a cutting-edge structure and making valuable contributions to my work.

À Capes e FAPESB pelas bolsas de estudo e ao Banco do Nordeste pelo financiamento.

Ao secretário do PPEQ Eduardo pelo apoio e esclarecimentos sempre que necessário.

Aos alunos de mestrado, IC e TCC Arthur, Ana Paula, Matheus, Ana Júlia, Camilla, Laís e Rafael, por todo o aprendizado, companheirismo e apoio nos experimentos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

O bio-óleo do resíduo de sisal, produzido por meio do processo de pirólise rápida em leito fluidizado, possui uma composição diferenciada, que se destaca pela alta viscosidade e ponto de fluidez, baixa razão O/C, elevada estabilidade térmica e alto teor de fenóis. Porém, ele ainda precisa ter suas características melhoradas, a fim de ser utilizado em biorrefinarias e para a produção de espécies químicas de interesse industrial. Sendo assim, o presente trabalho tem o objetivo de avaliar a redução das espécies oxigenadas no bio-óleo do resíduo de sisal a partir da manipulação das variáveis operacionais do processo de pirólise rápida e da sua transformação catalítica via hidroxidação (HDO). As relações processo/produto da pirólise foram estudadas variando-se a vazão de nitrogênio, vazão mássica de biomassa, temperatura e pressão. Em geral, a composição do bio-óleo foi intensamente dependente dos parâmetros do processo. A menor pressão estudada foi a melhor condição para obtenção do bio-óleo com alto rendimento (até 17%), com maior rendimento de monômeros (44,51% em peso) e menor razão O/C (0,11). Os resultados também indicaram que o bio-óleo do resíduo de sisal apresenta uma composição com altos teores de compostos fenólicos, alifáticos e naftalenos. Ele possui, portanto, grande potencial para a obtenção de biocombustíveis e/ou aromáticos e fenóis de alto valor agregado via valorização catalítica, devido ao baixo teor de oxigênio e alto grau de despolimerização. Na etapa de HDO, os catalisadores do tipo Ni-Cu/Al-MCM-41 se mostraram ativos no hidrotreamento dos bio-óleos do resíduo do sisal e da madeira de pinho. Para o bio-óleo de pinho, os catalisadores bimetálicos 20Ni5Cu e 20Ni10Cu apresentaram as melhores performances, promovendo os rendimentos de 53,1% e 51,2% em fase oleosa, superiores ao do “benchmark” Ru/C (47,1%), além de promoverem os rendimentos de 43,35% e 42,84% em peso de monômeros, respectivamente. Foi verificada a redução do peso molecular médio (Mw), assim como da razão O/C e aumento da razão H/C, indicando predominância da via reacional de hidrogenação/hidroxidação/hidrocraqueamento. No caso do bio-óleo do resíduo do sisal, a via de reação de repolimerização foi predominante, resultando em consumos de H₂ mais baixos, aumento do Mw e redução dos rendimentos dos monômeros. Entretanto, foi verificada a redução da razão O/C de aproximadamente 48% em média em relação à entrada, assim como o aumento de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, álcoois e cetonas.

Palavras-Chave: bio-óleo, resíduo de sisal, pirólise rápida, hidroxidação catalítica, razão O/C, monômeros, fenóis, aromáticos, Al-MCM-41.

ABSTRACT

Bio-oil from sisal residue, produced through the process of fast pyrolysis in a fluidized bed, has a differentiated composition, which stands out due to its high viscosity and pour point, low O/C ratio, high thermal stability and high content of phenols. However, it still needs to be improved in order to be used in biorefineries and for the production of chemical species of industrial interest. Therefore, the present work aims to evaluate the reduction of oxygenated species in the bio-oil from sisal residue by manipulating the operational variables of the fast pyrolysis process and its catalytic transformation via hydrodeoxygenation (HDO). The process/product relations of the pyrolysis were studied by varying the nitrogen flow rate, biomass mass flow rate, temperature and pressure. In general, the bio-oil composition was intensely dependent on the process parameters. The lowest pressure studied was the best condition for obtaining bio-oil with high yield (up to 17 wt%), with higher yield of monomers (44.51 wt%) and lower O/C ratio (0.11). The results also indicated that the bio-oil from the sisal residue has a composition with high levels of phenolic, aliphatic and naphthalene compounds. It has, therefore, great potential for obtaining biofuels and/or aromatics and phenols with high added value via catalytic upgrade, due to the low oxygen content and high degree of depolymerization. In the HDO step, Ni-Cu/Al-MCM-41 type catalysts were active in the hydrotreatment of bio-oils from sisal residue and pinewood. The bimetallic catalysts 20Ni5Cu and 20Ni10Cu showed the best performances, promoting yields of 53.1 wt% and 51.2 wt% in the organic phase, higher than the benchmark RU/C (47.1%), in addition to promoting yields of 43.35 wt% and 42.84 wt% of monomers, respectively. There was a reduction in the average molecular weight (Mw), as well as in the O/C ratio and an increase in the H/C ratio, indicating a predominance of the hydrogenation/hydrodeoxygenation/hydrocracking route. In the case of bio-oil from sisal residue, the repolymerization route was predominant, resulting in lower H₂ uptake, increased Mw and reduced monomer yields. However, there was a reduction in the O/C ratio of approximately 48 wt% on average compared to the feed, as well as an increase in aliphatic and aromatic hydrocarbons, alcohols and ketones.

Keywords: bio-oil, sisal residue, fast pyrolysis, catalytic hydrodesoxygenation, O/C ratio, monomers, phenolics, aromatics, Al-MCM-41.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA DA PAREDE CELULAR DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA FONTE: (BRANDT ET AL., 2013).	25
FIGURA 2 – ESTRUTURA QUÍMICA DA MOLÉCULA DE CELULOSE FONTE: (HARMSSEN ET AL., 2010).	25
FIGURA 3 – PRINCIPAIS MONÔMEROS ENCONTRADOS NA HEMICELULOSE FONTE: (BRANDT ET AL., 2013).	26
FIGURA 4 – OS TRÊS BLOCOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DO POLÍMERO TRIDIMENSIONAL LIGNINA FONTE: (BRANDT ET AL., 2013).	27
FIGURA 5 – SISAL. (A) FIBRA EXTRAÍDA, (B) PLANTA DE SISAL FONTE: (BELAADI ET AL., 2013; LI; MAI; YE, 2000).	28
FIGURA 6 – PRODUTOS DA CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA FONTE: ADAPTADO DE BRIDGWATER (2012).	30
FIGURA 7 – APLICAÇÕES DO BIO-ÓLEO FONTE: ADAPTADO DE BRIDGWATER (2012).	35
FIGURA 8 – QUANTIDADE DE PATENTES POR ANO ENCONTRADAS UTILIZANDO “UPGRADING BIO OIL” COMO PALAVRA-CHAVE FONTE: EPO (2023).	42
FIGURA 9 – QUANTIDADE DE PATENTES POR PAÍS ENCONTRADAS UTILIZANDO “UPGRADING BIO OIL” COMO PALAVRA-CHAVE FONTE: EPO (2023).	43
FIGURA 10 – QUANTIDADE DE ARTIGOS ENCONTRADOS UTILIZANDO “PYROLYSIS BIO OIL” COMO PALAVRA-CHAVE FONTE: PERIÓDICOS CAPES/MEC (2023).	44
FIGURA 11 – QUANTIDADE DE ARTIGOS ENCONTRADOS UTILIZANDO “PYROLYSIS SISAL” COMO PALAVRA-CHAVE FONTE: PERIÓDICOS CAPES/MEC (2023).	44
FIGURA 12 – PROCESSO DE DESFIBRAMENTO DO SISAL: (A) MÁQUINA DESFIBRADORA (CALILA, 2017); (B) FIBRAS DE SISAL (EMBRAPA, 2021); (C) RESÍDUO DE SISAL (EMBRAPA, 2013).	53
FIGURA 13 – UNIDADE PILOTO DE PIRÓLISE RÁPIDA DE BIOMASSA: A) SISTEMA REACIONAL EM LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE; B) SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DE BIO-ÓLEO ADAPTADO DE (SANTANA ET AL., 2022).	54
FIGURA 14 – RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DOS ENSAIOS DE PIRÓLISE DO RESÍDUO DE SISAL.	56
FIGURA 15 – GRÁFICO DE VAN KREVELEN DOS BIO-ÓLEOS DO RESÍDUO DO SISAL E OUTROS BIO-ÓLEOS.	60
FIGURA 16 – RENDIMENTOS DOS MONÔMEROS POR GCXGC-FID (% EM PESO DE ÓLEO) PARA OS BIO-ÓLEOS DO RESÍDUO DO SISAL PRODUZIDOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES: A) VAZÃO DE N ₂ ; B) TEMPERATURA; C) VAZÃO DE BIOMASSA; D) PRESSÃO.	64
FIGURA 17 – PESO MOLECULAR MÉDIO (MW) DOS BIO-ÓLEOS DE RESÍDUO DE SISAL PRODUZIDOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE PIRÓLISE: (A) VAZÃO DE N ₂ ; (B) TEMPERATURA; (C) VAZÃO DE BIOMASSA; (D) PRESSÃO.	68

FIGURA 18 – CURVAS DE TG DOS BIO-ÓLEOS DO RESÍDUO DO SISAL E DO BIO-ÓLEO DE PINHO.	70
FIGURA 19 – RESÍDUO DO TG DO BIO-ÓLEO DE PINHO E DO RESÍDUO DO SISAL. ^A DEFINIDO COMO A MASSA RESIDUAL A 800 °C.	71
FIGURA 20 – DADOS DA INTEGRAÇÃO DO RMN HSQC.....	72
FIGURA 21 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DE BAIXO ÂNGULO DA AL-MCM-41 CALCINADA.	81
FIGURA 22 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂ DO SUPORTE AL-MCM-41.....	82
FIGURA 23 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂ DOS CATALISADORES DE NI-CU/AL- MCM-41.	83
FIGURA 24 – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS POR BJH DOS CATALISADORES DE NI-CU-AL-MCM-41.	84
FIGURA 25 – PERFIS DE REDUÇÃO DOS CATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS DE NI E CU SUPPORTADOS EM AL-MCM-41.....	85
FIGURA 26 – PADRÕES DE DRX DO NI/AL-MCM-41, CU/AL-MCM-41 E DOS BIMETÁLICOS NI- CU/AL-MCM-41, ♣: NIO; * NI; O: CUO; +: CU(0).	86
FIGURA 27 – PRODUTOS DO HIDROTRATAMENTO CATALÍTICO DO BIO-ÓLEO DE PINHO COM O CATALISADOR 20NI5CU (A) E O CATALISADOR 20NI20CU (B).	88
FIGURA 28 – PRODUTOS DO HIDROTRATAMENTO CATALÍTICO DO BIO-ÓLEO DE RESÍDUO DE SISAL COM O CATALISADOR 20NI10CU.....	89
FIGURA 29 – ATIVIDADE DOS CATALISADORES NI-CU/AL-MCM-41 COM BASE NO CONSUMO DE H ₂ : PRETO = BIO-ÓLEO DE PINHO NA ALIMENTAÇÃO; VERDE = BIO-ÓLEO DE RESÍDUO DE SISAL NA ALIMENTAÇÃO.	90
FIGURA 30 – GRÁFICO DE VAN KREVELEN PARA OS BIO-ÓLEOS INICIAIS E AS FASES OLEOSAS PROVENIENTES DO HIDROTRATAMENTO COM OS CATALISADORES NI-CU/AL-MCM-41 E RU/C.	92
FIGURA 31 – DISTRIBUIÇÕES DE MASSA MOLECULAR MÉDIA POR GPC DOS BIO-ÓLEOS DO RESÍDUO DO SISAL E DA MADEIRA DE PINHO E SEUS ÓLEOS VALORIZADOS SOBRE OS CATALISADORES DE NI-CU/AL-MCM-41 E RU/C: (A) DISTRIBUIÇÕES DE MW DO ÓLEO DE MADEIRA DE PINHO E SUAS FASES OLEOSAS; (B) AMPLIAÇÃO DA ÁREA DA CAUDA DA ALIMENTAÇÃO DE MADEIRA DE PINHO E SUAS FASES OLEOSAS; (C) ALIMENTAÇÃO DO BIO-ÓLEO DO RESÍDUO DE SISAL E SUAS FASES OLEOSAS.	95
FIGURA 32 – ESQUEMA REACIONAL PARA O HIDROTRATAMENTO CATALÍTICO DE ÓLEOS DE PIRÓLISE (ADAPTADO DE (VENDERBOSCH ET AL., 2010).	97
FIGURA 33 – CROMATOGRAMA DE GCXGC-FID DOS BIO-ÓLEOS DO RESÍDUO DO SISAL E DE MADEIRA DE PINHO. 1: CICLOALCANOS, 2: ALCANOS LINEARES/RAMIFICADOS, 3 + 4: AROMÁTICOS, 5 + 6: NAFTALENOS E HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS, 7: CETONAS/ÁLCOOIS, 8: GUAIACÓIS, 9: ALQUILFENÓLICOS, 10: CATECÓIS, 11: ÁCIDOS ORGÂNICOS, A: PADRÃO INTERNO, B: BHT (ESTABILIZADOR EM THF) E C: LEVOGLUCOSAN.	98

FIGURA 34 – INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS DA GCXGC DAS ALIMENTAÇÕES E DOS PRODUTOS OLEOSOS DO HIDROTRATAMENTO COM OS CATALISADORES NI-CU/AL-MCM- 41 E RU/C. (A) MADEIRA DE PINHO; (B) RESÍDUO DO SISAL.....	100
FIGURA 35 – ESPECTROS BIDIMENSIONAIS HSQC- ¹ H- ¹³ C DO BIO-ÓLEO DO RESÍDUO DO SISAL (CONTORNOS VERDES) E DO BIO-ÓLEO DA MADEIRA DE PINHO (CONTORNOS VERMELHOS).....	102
FIGURA 36 – RAZÃO ALIFÁTICOS/AROMÁTICOS TOTAIS PARA OS PRODUTOS OLEOSOS PROVENIENTES DO HIDROTRATAMENTO DO BIO-ÓLEO DA MADEIRA DE PINHO COM OS CATALISADORES NI-CU/AL-MCM-41 E RU/C.	104
FIGURA 37 – RAZÃO ALIFÁTICOS/AROMÁTICOS TOTAIS PARA OS PRODUTOS OLEOSOS PROVENIENTES DO HIDROTRATAMENTO DO BIO-ÓLEO DO RESÍDUO DO SISAL COM OS CATALISADORES NI-CU/AL-MCM-41 E RU/C.	106

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS E RENDIMENTOS TÍPICOS DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE DA BIOMASSA.....	31
TABELA 2 – PROPRIEDADES TÍPICAS DO BIO-ÓLEO DA MADEIRA E DO ÓLEO COMBUSTÍVEL PESADO.....	36
TABELA 3 – LEGENDA DE CÓDIGOS UTILIZADOS NA PROSPECÇÃO DE PATENTES SEGUNDO A CLASSIFICAÇÃO DO IPC.....	40
TABELA 4 – LEGENDA DE CÓDIGOS UTILIZADOS NA PROSPECÇÃO DE PATENTES SEGUNDO A CLASSIFICAÇÃO DO CPC.....	41
TABELA 5 – PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO RESÍDUO DE SISAL E DA MADEIRA DE PINHO.....	53
TABELA 6 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS EXPERIMENTOS DE PIRÓLISE.....	55
TABELA 7 – PROPRIEDADES RELEVANTES DOS BIO-ÓLEOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO.....	76
TABELA 8 – COMPOSIÇÃO E ÁREA SUPERFICIAL DOS CATALISADORES.....	82
TABELA 9 – VISÃO GERAL DOS RESULTADOS DA HIDRODESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DOS BIO-ÓLEOS DA MADEIRA DE PINHO E DO RESÍDUO DO SISAL.....	87
TABELA 10 – RESULTADOS DE GCXGC-FID (% EM PESO SOBRE ÓLEO) PARA OS BIO-ÓLEOS DO RESÍDUO DO SISAL E DA MADEIRA DE PINHO.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brumauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halanda
DRX	Difração de raios X
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
EDX	Análise de raios-X de energia dispersiva
ENTEG	<i>Green Chemical Reaction Engineering</i>
EPO	<i>European Patent Office</i>
EPUFBA	Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação de gel
HDO	Hidrodessoxigenação
IPC	<i>International Patent Classification</i>
LERQ	Laboratório de Engenharia das Reações Químicas
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MS	Espectrometria de massas
NMR	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear
OSR	<i>Oxidative steam reforming</i>
TCD	Detector de condutividade térmica
TG	Análise termogravimétrica
TPD	Dessorção à temperatura programada

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	13
SUMÁRIO	14
1. INTRODUÇÃO.....	17
1.2. OBJETIVO DO TRABALHO.....	22
1.2.1. Objetivos Específicos.....	22
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.2. REVISÃO DA LITERATURA	24
2.2.1. A Biomassa Lignocelulósica.....	24
2.2.2. O Sisal	28
2.2.3. Os Processos de Conversão Termoquímica da Biomassa.....	29
2.2.3.1. A Pirólise	31
2.2.3.1.1. A Pirólise Rápida	32
2.2.4. O Bio-Óleo	33
2.2.5. “Upgrading” do Bio-Óleo	37
2.2.5.1. Hidrodesoxigenação	37
2.2.5.2. Reforma a vapor	39
2.2.5.3. Emulsificação	39
2.3. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA	40
2.4. ESTADO DA ARTE	45
3. RELAÇÕES PROCESSO-PRODUTO DA PIRÓLISE DO RESÍDUO DO SISAL.....	52
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.2.1. Resíduo do Sisal.....	52
3.2.2. Procedimento experimental.....	54
3.2.3. Caracterização do bio-óleo.....	56
3.2.3.1. Teor de umidade	56
3.2.3.2. Análise elementar	56
3.2.3.3. Análise termogravimétrica (TG)	57
3.2.3.4. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas/Detector de Ionização de Chama (CG/MS – FID)	57
3.2.3.5. Correlação Quântica Heteronuclear Única (HSQC).....	57

3.2.3.6.	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN ¹³ C).....	58
3.2.3.7.	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	58
3.2.3.8.	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CG x CG – FID).....	58
3.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.	HIDROTRATAMENTO CATALÍTICO DE BIO-ÓLEOS UTILIZANDO CATALISADORES BIMETÁLICOS DE NI-CU SUPORTADOS EM AL-MCM-41.....	75
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
4.1.1	Materiais.....	75
4.1.2	Síntese dos catalisadores.....	76
4.1.3	Caracterização dos catalisadores.....	77
4.1.4	Hidrotratamento Catalítico dos Bio-óleos em Autoclave.....	78
4.1.5	Caracterização do Produto Líquido (Fase Orgânica).....	78
4.1.6	Determinação do consumo de hidrogênio e da atividade do catalisador.....	80
4.2	Resultados e Discussão.....	81
4.2.1	Caracterização dos Catalisadores.....	81
4.2.2	Hidredesoxigenação catalítica dos bio-óleos utilizando os catalisadores de Ni-Cu/Al-MCM-41.....	87
4.2.2.1	Produtos formados e balanços de massa.....	87
4.2.2.2	Atividade dos Catalisadores.....	90
4.2.2.3	Composição e propriedades das fases oleosas.....	91
4.2.2.3.1	Composição elementar.....	91
4.2.2.3.2	Composição molecular e transformações na fase oleosa.....	93
5.	CONCLUSÕES.....	108
	REFERÊNCIAS.....	110
	APÊNDICES.....	125

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento da demanda energética, assim como o aumento da concentração de poluentes na atmosfera, advindo da exploração de combustíveis fósseis, têm fomentado o interesse mundial no desenvolvimento de métodos não-convencionais de recuperação energética nas últimas décadas (BASILE et al., 2014, 2016). A biomassa exerce um papel importante nesse contexto por ser uma fonte alternativa e renovável de energia, além de estar disponível abundantemente ao redor do mundo. A sua conversão por meio de processos termoquímicos permite a geração de calor, energia e, em especial, bio-óleo; que apresenta propriedades energéticas melhores que a biomassa correspondente e pode ser aplicado como matéria-prima de produtos químicos valiosos (BASILE et al., 2016; KABIR; MOHD DIN; HAMEED, 2017; WAFIQ; REICHEL; HANAFY, 2016).

A biomassa lignocelulósica, composta principalmente pela celulose, hemicelulose e lignina, pode ser convertida a calor e a energia por meio de processos termoquímicos, como a pirólise, gaseificação, combustão ou liquefação a alta pressão (BRIDGWATER, 2012; BURHENNE et al., 2013; XU et al., 2014). O processo de pirólise rápida se destaca devido ao elevado rendimento em líquidos, que podem ser facilmente armazenados e transportados, assim como utilizados para a geração de energia e produtos de alto valor agregado; sendo este último a opção mais apropriada para o processamento da biomassa em bio-óleo (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; BRIDGWATER, 2012).

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos oxigenados de baixo e alto peso molecular como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois, fenóis e açúcares (WANG et al., 2010). As suas propriedades são diretamente influenciadas pelas condições operacionais de reação, como temperatura, pressão, taxa de aquecimento, configuração do reator, assim como pelas propriedades da biomassa de origem (MAHINPEY et al., 2009). O bio-óleo é particularmente interessante por ser de fácil transporte e armazenamento, podendo também ser utilizado para a obtenção de produtos químicos, transporte e geração de energia (BRIDGWATER, 2012).

O bio-óleo foi testado em diversas aplicações como, por exemplo, em fornos, turbinas e motores a diesel para geração de calor e eletricidade (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

Outros testes mostraram que o bio-óleo também pode substituir óleos pesados e leves em aplicações de caldeiras industriais (VENDERBOSCH; PRINS, 2010).

Entretanto, o bio-óleo da pirólise não é adequado para ser usado diretamente como combustível, devido ao teor de água elevado, alta viscosidade, grande peso molecular e alto teor de compostos oxigenados (35-40 wt%). O alto teor de espécies oxigenadas contribui para que o bio-óleo tenha baixa estabilidade e baixo poder calorífico inferior, 15-20 MJ/kg, cujo valor é aproximadamente a metade de um combustível de hidrocarbonetos convencional (AHMADI et al., 2017; PAYORMHORM et al., 2013). Dessa forma, o bio-óleo precisa passar por um processo de melhoria para que possa ser utilizado eficientemente como combustível.

O bio-óleo melhorado, que é utilizado como combustível, possui menor teor de água, menor pH, maior poder calorífico, menor teor de oxigênio e maior teor de hidrocarbonetos (O et al., 2017). Uma ampla gama de técnicas de melhoramento tem sido empregada para modificar as propriedades dos bio-óleos, em particular, para reduzir o teor de oxigênio e água e aumentar a estabilidade. Exemplos de tais processos de atualização incluem tratamentos térmicos de alta pressão (HPTT) [13], processos de pré-tratamento [14-16], craqueamento usando zeólitas (MA et al., 2017; SARAÇOĞLU; UZUN; APAYDIN-VAROL, 2017), hidrotreatamento catalítico (comumente conhecido como HDO – hidrodessoxigenação) (AHMADI et al., 2017; CHENG et al., 2017a; LEE et al., 2016; LI et al., 2017a; MÄKI-ARVELA; MURZIN, 2017; OH et al., 2017), reforma a vapor (AL; BAVISKAR; VAIDYA, 2017; MA; XIAO; ZHANG, 2017), emulsificação (DE LUNA et al., 2017; ZHANG; WU, 2017) e esterificação (CHERYL-LOW; LEE; ABD HAMID, 2017; LU et al., 2017; ZHANG et al., 2006)

O HDO é o processo mais atraente devido à sua eficácia na remoção do oxigênio presente nos óleos de pirólise (LAOSIRIPOJANA et al., 2019). Nesta abordagem, o óleo de pirólise é reagido com hidrogênio em combinação com um catalisador sólido adequado, em temperaturas (350–450 °C) e pressões (100–300 bar) elevadas, visando a melhoria das propriedades do bio-óleo por meio de sua hidrodessoxigenação (ARDIYANTI et al., 2012a). Esse processo compreende uma combinação de rotas reacionais como hidrogenação, hidrogenólise, desoxigenação, hidrodessoxigenação, descarboxilação, descarbonilação, hidrocrackeamento e polimerização (LAOSIRIPOJANA et al., 2019; PRIHARTO et al., 2019). O tipo de catalisador utilizado determina o rendimento dos produtos, as propriedades químicas do produto líquido e a quantidade de oxigênio removido. Portanto, é essencial escolher um

catalisador que tenha alta atividade na hidrodessulfurização, que seja estável contra a formação de coque nas condições da reação e que possa ser regenerado. (BYKOVA et al., 2012; PRIHARTO et al., 2019).

A literatura tem relatado uma ampla gama de catalisadores aplicados no hidrotratamento. Catalisadores convencionais de Ni-Mo e Co-Mo suportados em γ -Al₂O₃ foram exaustivamente estudados, apresentando bom desempenho na remoção de oxigênio e alta atividade na hidrodessulfurização (HDS) de óleos de pirólise, além de estarem disponíveis comercialmente (ARDIYANTI et al., 2012a; KLOEKHORST; HEERES, 2015; YIN et al., 2020). No entanto, suas principais limitações são a adição de enxofre para manter a atividade do catalisador, que pode contaminar o óleo de pirólise originalmente sem enxofre, bem como sua rápida desativação devido à deposição de carbono na superfície do catalisador e lixiviação do enxofre (ARDIYANTI et al., 2012a; LAOSIRIPOJANA et al., 2019; LV et al., 2022). Outra classe importante inclui catalisadores à base de metais nobres como Pt, Pd, Ru e Rh, suportados em carvão ativado ou óxidos metálicos (por exemplo, ZrO₂, SiO₂, TiO₂) que são conhecidos por serem eficientes catalisadores de hidrogenação e usados industrialmente. Esses catalisadores, apesar de apresentarem alto rendimento do produto líquido e alta atividade na desoxigenação, são desfavoráveis devido ao alto custo dos metais nobres, bem como a formação de carbonização que leva ao entupimento excessivo do catalisador e à obstrução do leito empacotado após longos tempos de reação (BYKOVA et al., 2012; ELLIOTT et al., 2012; YIN et al., 2020). Outro grupo interessante de catalisadores que tem sido intensamente testado nos últimos anos para catalisar HDO de óleos de pirólise é o grupo de catalisadores não sulfetados, baseados em metais não nobres suportados em óxidos metálicos ou materiais mesoporosos (ARDIYANTI et al., 2012a; KARNJANAKOM et al., 2017; LAOSIRIPOJANA et al., 2019; TAGHVAEI et al., 2021; TRAN et al., 2022). Vários estudos foram realizados avaliando o efeito dos teores de metal, bem como o efeito dos suportes catalisadores para o HDO do bio-óleo (ARDIYANTI et al., 2012a; YIN et al., 2020).

Apesar da eficiência dos processos catalíticos apontados anteriormente, ainda não foram publicadas pesquisas sobre a variação dos parâmetros de pirólise como uma estratégia de atualização, focada na análise abrangente da composição química do bio-óleo. Alguns estudos relataram o efeito da temperatura no rendimento do bio-óleo (JEONG et al., 2016; MAZLAN et al., 2015; MEI; LIU, 2017; MONTROYA et al., 2015; PARK et al., 2019; SUKUMAR et al., 2020; TAN; ABDULLAH; HAMEED, 2017; UZUN; KANMAZ, 2013); entretanto, poucos

pesquisadores correlacionaram a variação deste parâmetro com as espécies químicas obtidas (ABU BAKAR et al., 2020; CHEN et al., 2019; JEONG et al., 2016; TAN; ABDULLAH; HAMEED, 2017). Em geral, o aumento da temperatura promoveu o aumento do rendimento do bio-óleo, com máxima em torno de 550 °C. A composição química do bio-óleo e o aumento da temperatura favoreceram ácidos, fenólicos e cetonas (CHEN et al., 2019). Outros autores encontraram resultados semelhantes e acrescentaram informações sobre a influência dos parâmetros de reação na composição elementar do bio-óleo e os dados detalhados dos bio-óleos produzidos por CG-MS (JEONG et al., 2016). Por outro lado, foi identificado que a temperatura mais alta produz mais aromáticos e carbonilas (TAN; ABDULLAH; HAMEED, 2017), bem como guaiacóis e anidroaçúcares (ABU BAKAR et al., 2020). No entanto, os estudos mencionados anteriormente não relataram análises sobre os compostos de elevada massa molecular (Mw) presentes no bio-óleo e estudos sobre a estabilidade térmica do bio-óleo.

Normalmente, os estudos que investigam a influência da taxa de alimentação na distribuição dos produtos da pirólise (rendimentos de bio-óleo, carvão e gases) relatam um aumento seguido de uma diminuição no rendimento do bio-óleo devido ao aumento do parâmetro (ASADULLAH et al., 2013; CAI; LIU, 2016; CHOI; CHOI; PARK, 2012; HA; LEE, 2020; HEIDARI et al., 2014; PARK et al., 2019; UZUN; KANMAZ, 2013). Estudos mostraram que o bio-óleo é composto principalmente de fenol e seus derivados, embora não tenha sido relatado como a taxa de alimentação influenciou sua composição (ASADULLAH et al., 2013; HASAN et al., 2017; HEIDARI et al., 2014; WANG; JAN, 2018; WANG; LEE, 2018). Por outro lado, o aumento na taxa de alimentação favoreceu aldeídos, cetonas e álcoois, ao mesmo tempo, que desfavoreceu fenóis e ácidos (HA; LEE, 2020; WANG et al., 2018). Além disso, foi relatado que o aumento da taxa de alimentação levou a um maior teor de compostos oxigenados, com destaque para uma maior relação O/C.

Os efeitos da taxa de fluxo de gás inerte nos rendimentos do produto de pirólise também foram investigados (CHEN et al., 2019; HEIDARI et al., 2014; LY et al., 2021; MONTOYA et al., 2015; PARK et al., 2019; SUKUMAR et al., 2020; UZUN; KANMAZ, 2013; WANG; JAN, 2018). O bio-óleo obtido em condições ótimas foi caracterizado por GC-MS, identificando principalmente fenóis, cetonas, ácidos carboxílicos e carbonilas (UZUN; KANMAZ, 2013). Os mesmos compostos foram encontrados por análise de HPLC como hidróxi aldeídos e açúcares (HEIDARI et al., 2014). Este último estudo é um dos mais completos relacionados ao efeito dos parâmetros de pirólise na distribuição dos produtos. No entanto, quanto ao efeito dos

parâmetros na composição química do bio-óleo, os autores avaliaram apenas a influência da temperatura. Dentre os autores citados anteriormente, apenas Chen et al. (2019) e colaboradores analisaram o efeito da taxa de fluxo de gás nos compostos de bio-óleo. Eles mostraram que o aumento da vazão de gás afeta principalmente os teores de fenóis e ácidos/ésteres, na medida em que o aumento da vazão leva a um aumento de fenóis e diminuição de ácidos/ésteres para vazões superiores a 80 ml/min. Estudos anteriores avaliaram a influência dos parâmetros de reação no rendimento dos produtos de pirólise. No entanto, existem lacunas nesses estudos em relação ao efeito dos parâmetros na composição do bio-óleo e análises mais abrangentes da composição química.

O bio-óleo de resíduo de sisal difere de outros encontrados na literatura por suas características marcantes. Nossa pesquisa anterior, Jambeiro et al. (2018) avaliou a influência de variáveis operacionais no rendimento do bio-óleo, e o bio-óleo com maior rendimento foi caracterizado. Os resultados indicaram: aspecto viscoso à temperatura ambiente, significando alta viscosidade (100 – 400 mPa·s a 40 °C); baixa relação O/C (0,16); Mw médio baixo (414 g/mol); baixo teor de água (5,18%) e predominância de fenólicos em sua composição. Alguns outros estudos investigaram as propriedades do bio-óleo de resíduo de sisal com diferentes abordagens: o efeito da temperatura no perfil de fluxo e comportamento reológico (PEREIRA; PIRES, 2017); a influência da temperatura e das condições de reação na viscosidade do bio-óleo (PEREIRA; PIRES, 2018); o desenvolvimento de um sistema de recuperação visando a separação de diferentes espécies químicas em leitos aquosos (SANTANA et al., 2022). Esses resultados ilustram o potencial do bio-óleo de resíduo de sisal como substituto do petróleo bruto e fonte de produtos de valor agregado. Além disso, mostraram que as condições de operação influenciaram significativamente a viscosidade do bio-óleo, o que pode significar alterações em sua composição química. No entanto, a análise da literatura indicou uma escassez de estudos sobre a influência das condições de pirólise na composição do bio-óleo de resíduo de sisal.

1.2. Objetivo do trabalho

Estudar a redução da razão entre o oxigênio e o carbono elementar (O/C) do bio-óleo do resíduo de sisal, a partir de variações das condições operacionais do processo de pirólise rápida e da transformação catalítica do óleo por meio do catalisador Ni-Cu/Al-MCM-41.

1.2.1. Objetivos Específicos

- Analisar os bio-óleos produzidos na pirólise rápida do resíduo de sisal, a fim de identificar a influência das variáveis operacionais na razão O/C, na composição das espécies químicas, na variação do peso molecular e na estabilidade térmica;
- Sintetizar os catalisadores de Ni e Cu suportados em Al-MCM-41 e identificar suas principais propriedades;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores produzidos na redução da razão O/C do bio-óleo através do processo de hidrodessoxigenação;
- Avaliar o efeito dos teores de Ni e Cu nas propriedades do bio-óleo valorizado;
- Analisar a estabilidade dos catalisadores quanto a deposição de coque.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente capítulo abordou, em três grandes tópicos, a revisão da literatura, prospecção tecnológica e o estado da arte sobre o tema proposto.

A revisão da literatura mostrou o crescente desenvolvimento dos processos de produção energética baseados em biomassa, como alternativa ao uso de combustíveis fósseis. Em seguida, foram apresentados os processos de conversão térmica de biomassa, dando ênfase à pirólise rápida para a produção de bio-óleo. Por fim, foram abordadas as propriedades e características do bio-óleo e os processos de transformação catalítica para se obter um bio-óleo com o menor teor de espécies oxigenadas, que é o principal objeto de estudo desse trabalho.

A prospecção tecnológica mostrou o mapeamento dos desenvolvimentos científicos e tecnológicos na área de maneira global, trazendo uma noção quantitativa da evolução ao longo dos últimos anos. O estado da arte, por sua vez, mostrou de maneira mais específica os trabalhos realizados por outros autores nos últimos anos, em termos de metodologia e resultados alcançados.

2.2. Revisão da Literatura

2.2.1. A Biomassa Lignocelulósica

Biomassa, é toda matéria orgânica renovável. Ela pode ser originária de resíduos agrícolas e florestais, resíduos urbanos orgânicos ou de papel e culturas cultivadas com essa finalidade. Como exemplo, podem ser citados: materiais residuais (resíduos agrícolas, de colheitas, de madeiras, resíduos urbanos); resíduos florestais (exploração madeireira, árvores, arbustos); culturas de energia (grãos de amido como milho, trigo, cevada, culturas de açúcar, gramíneas, culturas lenhosas, óleos vegetais, plantas de hidrocarbonetos) ou biomassa aquática (algas, erva, jacinto-de-água) (BRANDT et al., 2013; HUBER; SARA; CORMA, 2006).

A biomassa lignocelulósica possui na sua estrutura três biopolímeros: celulose, hemicelulose e lignina, que compõem cerca de 90% da matéria seca. A Figura 1 mostra a configuração celular da biomassa lignocelulósica.

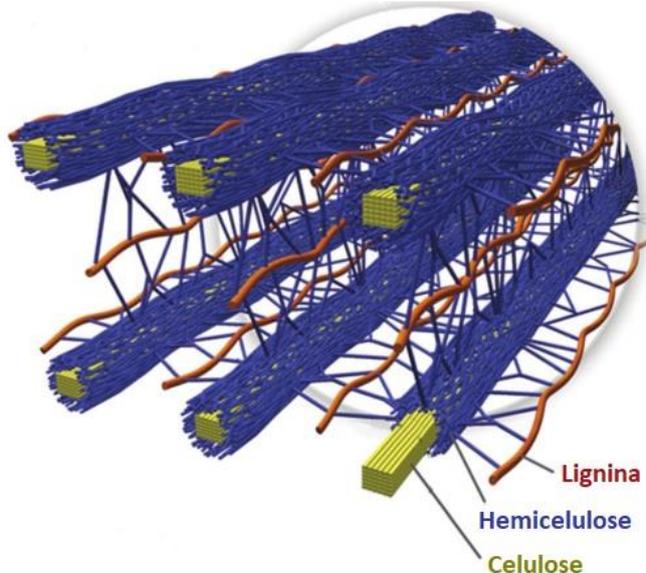


Figura 1 – Estrutura da parede celular da biomassa lignocelulósica Fonte: (BRANDT et al., 2013).

A celulose (Figura 2) é o componente presente em maior quantidade na biomassa. A sua concentração pode variar significativamente a depender da matéria-prima; porém, situa-se normalmente na faixa de 35-50 wt%. A celulose é um polímero linear de fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$, com n variando de 500 a 4000, constituída unicamente de moléculas de glicose. Os monômeros de glucopiranosose, que formam esse polissacarídeo, são unidos por ligações glicosídicas do tipo β -1,4 (BRANDT et al., 2013; VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

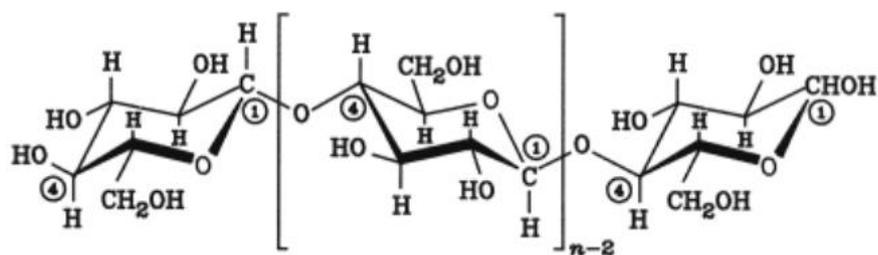


Figura 2 – Estrutura química da molécula de celulose Fonte: (HARMSSEN et al., 2010).

O grau de polimerização da celulose é o mais alto entre os polímeros lignocelulósicos, e tem grande influência nas suas propriedades. No caso da madeira e do algodão, por exemplo, o grau de polimerização varia de aproximadamente 10000 a 15000 unidades do monômero de glucopiranosose (BRANDT et al., 2013; HUBER; SARA; CORMA, 2006). A celulose não é solúvel em água, ainda que os seus monômeros (glicose) o sejam. Isso se deve ao seu peso molecular elevado (a solubilidade é inversamente proporcional ao comprimento do polímero) e a flexibilidade comparativamente baixa das suas cadeias poliméricas. Outra explicação é o

empacotamento ordenado dos fios da celulose, proporcionado pelas ligações de hidrogênio intermoleculares, assim como pelas interações de van der Waals entre as superfícies planas superiores e inferiores, contribuindo para a insolubilidade na maioria dos solventes (BRANDT et al., 2013).

A hemicelulose representa um grupo de polissacarídeos que compõem cerca de 25 wt% da biomassa. Esses polímeros de carboidratos possuem o peso molecular menor que o da celulose (grau de polimerização na faixa 100-200), são encontrados nas paredes celulares das plantas, e possuem diferente composição e estrutura a depender da origem e do método de extração (BRANDT et al., 2013; HARMSEN et al., 2010).

A sua composição média segue a fórmula química $(C_5H_8O_4)_n$, com $n = 50$ a 200 (VENDERBOSCH e PRINS, 2010), tendo como principais constituintes os açúcares de cinco carbonos (xilose e arabinose) e seis carbonos (galactose, glicose e manose), todos eles altamente substituídos com o ácido acético (HUBER; SARA; CORMA, 2006). A Figura 3 mostra os seus principais monômeros.

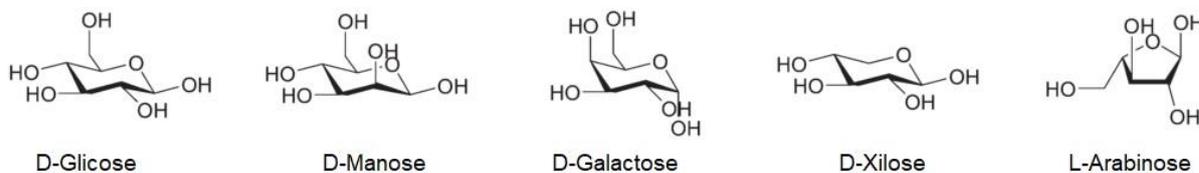
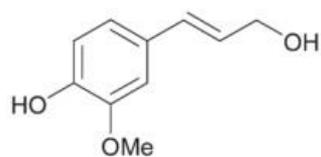


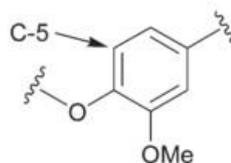
Figura 3 – Principais monômeros encontrados na hemicelulose Fonte: (BRANDT et al., 2013).

A principal característica da hemicelulose é a ausência de estrutura cristalina devido à sua natureza altamente ramificada e a relativa facilidade de hidrolisar os seus açúcares monômeros em comparação à celulose. Na sua estrutura, pode haver a presença de polímeros ramificados com as mesmas funcionalidade de grupos como metil e acetil, e os ácidos cinâmico, glicurônico e galacturônico (BRANDT et al., 2013; HUBER; SARA; CORMA, 2006).

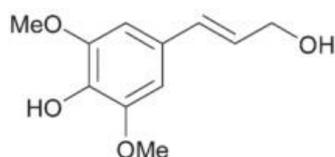
A lignina é um polímero aromático complexo insolúvel em água. Possui uma estrutura amorfa tridimensional altamente ramificada, que consiste em um conjunto irregular de unidades de fenilpropano substituídas por radicais “hidróxi” e “metóxi”. É sintetizada a partir de três monômeros: os álcoois p-cumaril, coniferil e sinapil (BRANDT et al., 2013; HARMSEN et al., 2010; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006), que são mostrados na Figura 4.



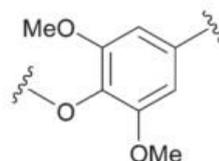
Álcool coniferil



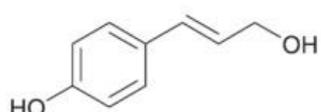
Subunidade de guaiacil



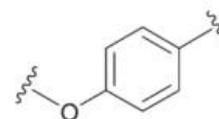
Álcool sinapil



Subunidade de siringil



Álcool p-coumaril



Subunidade p-hidroxifenil

Figura 4 – Os três blocos utilizados para a síntese do polímero tridimensional lignina Fonte: (BRANDT et al., 2013).

A lignina é o terceiro componente em maior percentual na biomassa (10-25 wt%) (VENDERBOSCH e PRINS, 2010), podendo variar, a depender do tipo de biomassa. Madeiras macias, por exemplo, são compostas por 23-33 wt% de lignina; madeiras duras, por sua vez, contém 16-25 wt% de lignina (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). A estrutura da lignina também varia a partir da biomassa de origem. A “guaiacil lignina”, encontrada predominantemente em madeiras macias, provém da polimerização de altas frações da unidade coniferilfenilpropano. A “guaiacil-siringil lignina”, encontrada em madeiras duras, é um copolímero de unidades de coniferil e sinapilfenilpropano, onde a fração de unidades de sinapil é maior que a de ligninas de madeira macia (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). A lignina liga-se às fibras de celulose e hemicelulose adjacentes para formar um complexo composto lignocelulósico impermeável a água, resistente ao impacto, à flexão, à compressão e ao ataques físicos e biológicos de microorganismos (BRANDT et al., 2013; HARMSSEN et al., 2010).

2.2.2. O Sisal

Sisal (*Agave sisalana*, família Agavaceae) é uma planta originária do México, característica de regiões semi-áridas e cultivada com o objetivo de produzir fibras naturais. É uma planta perene e de baixo custo, que consiste de uma roseta de folhas em forma de espada, com altura de 1,5 m a 2 m e diâmetro médio de 200 μm ; e que geram fibras fortes, leves, duráveis e resistentes a variações climáticas (KUNAKA, 2010; SATHEES KUMAR; MUTHALAGU; NITHIN CHAKRAVARTHY, 2021; VERMA; GAUR; SINGH, 2017). As folhas do sisal possuem mais de 1000 feixes de fibras (4%), cutícula (0,75%), matéria seca (8%) e água (87,25%) (LI; MAI; YE, 2000). A Figura 5 mostra a fibra de sisal e a folha da qual é extraída.

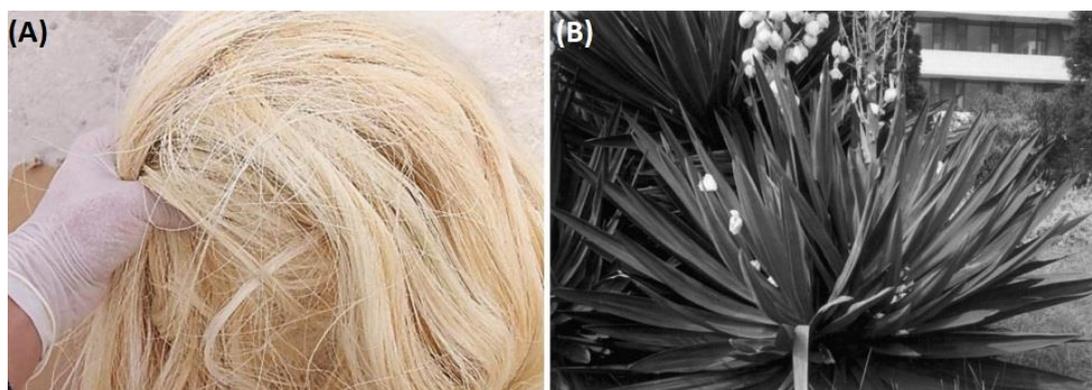


Figura 5 – Sisal. (A) Fibra extraída, (B) Planta de sisal Fonte: (BELAADI et al., 2013; LI; MAI; YE, 2000).

A fibra de sisal faz parte do grupo das chamadas fibras lignocelulósicas, contendo celulose, hemicelulose, lignina e cera. A sua composição química pode variar a depender do local de cultivo, idade, espécie e método de cultivo (IBRAHIM et al., 2016; SATHEES KUMAR; MUTHALAGU; NITHIN CHAKRAVARTHY, 2021). Akram Khan et al. (2011) indicaram que a fibra de sisal possui 65–73% de celulose, 9–11% de hemicelulose, 5–6% de lignina, 0,9–1,2% de cera e 9–11% de água; mas Fávaro et al. (2010) descobriram que a composição das fibras é de 43–56% de celulose, 21–24% de hemicelulose, 7–9% de lignina e 0,6–1,1% de cinzas.

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial da fibra. No período de 2010 a 2015, o Brasil foi o líder mundial na produção de fibra de sisal, chegando a produzir mais de 111 mil

toneladas no ano de 2011. Em 2015 a produção brasileira correspondeu a aproximadamente 37% da produção mundial, superior à de todo o continente africano (aproximadamente 31%). A China, segundo maior produtor, deteve apenas 25,52% do mercado (FAO, 2017). Estima-se que 80 % da produção de sisal no Brasil é exportada. Por isto, o país ocupa um lugar de destaque no mundo ao exportar 66,2 mil toneladas (44% do mercado) de fibras e manufaturados em 2015 (FAO, 2017).

A produção de sisal no Brasil se concentra na região Nordeste, sendo que os estados da Bahia (95,8%), Paraíba (3,5%), Rio Grande do Norte (0,3%) e Ceará (0,4%) são os maiores produtores nacionais. A fibra é produzida em pequenas fazendas, onde predomina o trabalho familiar. A cultura do sisal é considerada a maior fonte de emprego e renda da região, onde cerca de 500 mil pessoas vivem em função de todo o processo de produção e extração da fibra (BROEREN et al., 2017; NAVES, 2013).

A fibra de sisal é utilizada principalmente na indústria de cordoaria, na fabricação de barbantes agrícolas (utilizados em fenos e maços de grãos) e cabos, utilizados amplamente na indústria marítima, agrícola e em geral. A fibra pode ser utilizada também na confecção de tapetes, carpetes, sacos, artesanato, papel especial e panos para polimento (KUNAKA, 2010). Outra importante aplicação da fibra de sisal é na elaboração e reforço de compósitos, que são bastante utilizados na construção civil, na indústria automotiva e de aviação. A presença de microfibrilas orientadas ao longo da direção longitudinal da fibra proporcionam elevada resistência à tração (511–635 MPa) e elevados valores de elasticidade em relação à outras fibras totalmente naturais (APPADURAI; FANTIN IRUDAYA RAJ; LURTHUPUSHPARAJ, 2022; BLEDZKI, 1999; BROEREN et al., 2017; SATHEES KUMAR; MUTHALAGU; NITHIN CHAKRAVARTHY, 2021). A fibra de sisal também pode ser utilizada como matéria-prima de compósitos empregados em microeletrônica de alto desempenho (AGRAWAL; CHANDRAKER, 2022), na produção de papéis de fibra de carbono (FENG et al., 2022), em aplicações têxteis (FEDNAND, BIGAMBO e MGANI, 2021) e em próteses utilizadas no corpo humano (KITILA e WOLLA, 2022).

2.2.3. Os Processos de Conversão Termoquímica da Biomassa

A conversão térmica da biomassa em produtos mais atrativos energeticamente pode ser realizada por meio de três processos principais: a pirólise, a combustão e a gaseificação, cujos produtos e aplicações são mostrados resumidamente na Figura 6.

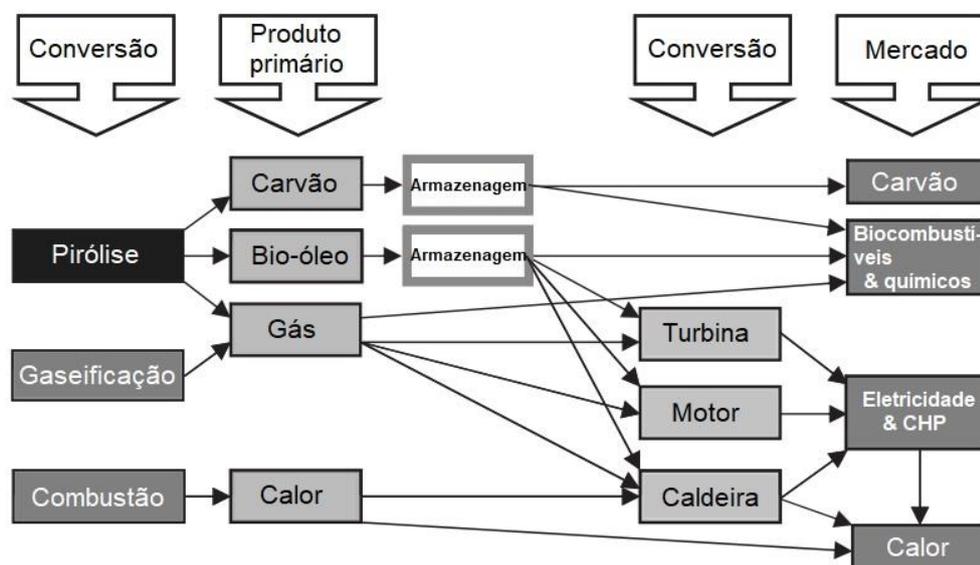


Figura 6 – Produtos da conversão termoquímica da biomassa Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012).

Conceituada como a queima da biomassa com o ar, a combustão é um processo utilizado amplamente para a conversão da biomassa em calor, energia mecânica ou eletricidade, que são usados em fornos, caldeiras, turbinas a vapor, geradores, etc. Ela é capaz de produzir gases quentes à temperatura em torno de 800-1000 °C. A combustão é a tecnologia mais consolidada comercialmente, possuindo aplicações em grande parte dos países industrializados e em desenvolvimento, cujo objetivo está direcionado para a resolução de problemas ambientais (BRIDGWATER, 2012; MCKENDRY, 2002).

A gaseificação consiste na conversão da biomassa em uma mistura de gás combustível por meio da sua oxidação parcial a elevadas temperaturas (800-900 °C). O gás produzido pode ser utilizado como matéria-prima (*syngas*) na produção de produtos químicos como, por exemplo, o metanol; assim como ser queimado ou utilizado como combustível para motores ou turbinas a gás (MCKENDRY, 2002). Ela tem sido praticada por muitos anos, porém ainda há poucas unidades operacionais de sucesso desse processo (BRIDGWATER, 2012).

A pirólise é um processo que converte a biomassa sólida em um produto líquido (bio-óleo), carvão e gases não condensáveis. É uma tecnologia emergente e promissora para a utilização da biomassa, cujas vantagens são a sua versatilidade, a aceitabilidade ambiental e a

produção majoritária de líquidos (até 75 wt%), que podem ser utilizados em uma grande variedade de aplicações (BRIDGWATER, 2012).

2.2.3.1. A Pirólise

Pirólise é a degradação térmica de materiais na ausência de oxigênio, que pode converter macromoléculas presentes na biomassa em diferentes tipos de energia (como gás combustível, combustível líquido e carvão) e produtos químicos à base de petróleo. As quantidades de frações sólida, líquida e gasosa estão relacionadas com os parâmetros reacionais e com o tipo de biomassa utilizada (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; SHEN et al., 2015). Temperatura de reação baixa e tempo de residência dos vapores longo, por exemplo, favorecem a produção de carvão. Temperatura elevada e longo tempo de residência, por sua vez, aumentam a conversão da biomassa em gás, e temperatura moderada e tempo de residência dos vapores pequeno são condições ideais para a produção de líquidos (BRIDGWATER, 2012).

As condições operacionais como temperatura do processo, taxa de aquecimento, tempo de residência do sólido, tamanho de partícula da biomassa, dentre outras, afetam significativamente o desempenho da pirólise. Nesse aspecto, pode-se classificá-la em lenta, rápida e *flash*. A Tabela 1 mostra as condições operacionais típicas e os rendimentos dos produtos de cada um dos processos anteriores.

Tabela 1 – Condições operacionais e rendimentos típicos dos produtos da pirólise da biomassa.

Parâmetros operacionais	Lenta	Rápida	Flash
Taxa de aquecimento (°C/s)	0,1 - 1	10 - 200	1000 - 10000
Temperatura (°C)	400 - 800	400 - 650	450 - 1000
Tempo de residência (s)	450 - 1800	0,5 - 10	< 0,5
Tamanho da partícula (mm)	5 - 50	< 1	< 0,2
Rendimento dos produtos (wt%)			
Bio-óleo	15 - 30	50 - 75	75 - 80
Carvão	35	15 - 20	12
Gás	35	20 - 30	13

Fonte: Adaptado de Fermoso et al. (2017).

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram que a pirólise lenta se caracteriza por uma taxa de aquecimento muito baixa e um longo tempo de residência dos vapores, com o objetivo de aumentar a produção de carvão. A pirólise rápida é realizada a uma alta taxa de aquecimento e um curto tempo de residência dos vapores, o que favorece o rendimento do produto líquido.

A *flash*-pirólise, por fim, é caracterizada pelas maiores taxas de aquecimento e tempos de residência mais baixos do que a da pirólise rápida, resultando em um rendimento de bio-óleo muito alto. Entretanto, a *flash*-pirólise apresenta algumas limitações como a produção de óleo com presença de sólidos, baixa estabilidade térmica e alta corrosividade, o aumento da viscosidade devido às reações catalisadas por carvão e a produção de água pirolítica (FERMOSO et al., 2017; JAHIRUL et al., 2012).

2.2.3.1.1. A Pirólise Rápida

No processo de pirólise rápida, ocorre o rápido aquecimento da biomassa, a uma temperatura moderada e na ausência de oxigênio. Esse processo normalmente produz 60-75% de produtos oleosos, 15-25% de sólidos (principalmente o carvão) e 10-20% de gases, a depender da matéria-prima utilizada. As características principais da pirólise rápida são a elevada transferência de calor e taxa de aquecimento, tempo de residência do vapor muito baixo, resfriamento rápido dos vapores e aerossol, e o controle preciso da temperatura reacional (JAHIRUL et al., 2012).

O rendimento do bio-óleo depende do tipo de biomassa, da temperatura, do tempo de residência dos vapores produzidos, da separação do carvão, e do teor de cinzas na biomassa; sendo que os dois últimos afetam cataliticamente o craqueamento do vapor (BRIDGWATER, 2012). A pirólise rápida inclui as seguintes etapas sequenciais:

- Secagem da biomassa para a redução do teor de água a menos de 10%, reduzindo, conseqüentemente, o teor de água no bio-óleo gerado;
- Moagem da biomassa para diminuir o tamanho das partículas para assegurar uma reação rápida;
- Pirólise propriamente dita;
- Separação rápida e eficiente dos sólidos; e
- Rápido resfriamento e coleta do bio-óleo.

A pirólise rápida pode ser uma opção promissora para a utilização da biomassa, uma vez que o seu principal produto (bio-óleo) possui propriedades energéticas melhores que as da biomassa correspondente. Além disto, é útil na síntese de químicos valiosos e pode ser utilizado

na produção de hidrocarbonetos que possam ser facilmente integrados às refinarias de petróleo ou nas futuras biorrefinarias (KABIR; MOHD DIN; HAMEED, 2017; KIM, 2016).

2.2.4. O Bio-Óleo

O bio-óleo é um líquido de coloração que varia de marrom escura a negra, com acidez característica e odor esfumaçado. Ele é constituído por uma mistura complexa, envolvendo moléculas derivadas da fragmentação e despolimerização da celulose, hemicelulose e lignina. Nele são encontrados quase todos os tipos de compostos orgânicos oxigenados, tais como, ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furfurais, compostos fenólicos, açúcares e componentes derivados da lignina (CHENG et al., 2016; CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; KANTARELIS; YANG; BLASIAK, 2013). O estudo detalhado da composição do bio-óleo realizado por Huber, Iborra e Corma (2006) identificou os seguintes compostos:

- Ácidos (alguns dos principais componentes incluem acético e propanoico);
- Ésteres (formiato de metila, butirolactona, A-angelica lactona);
- Álcoois (metanol, etilenoglicol, etanol);
- Cetonas (acetona);
- Aldeídos (acetaldeído, formaldeído, etanodial);
- Oxigenados mistos (glicolaldeído, acetol);
- Açúcares (1,6-anidroglicose, acetol);
- Furanos (furfural, HMF);
- Fenóis (fenol, DiOH benzeno, metilfenol, dimetilfenol);
- Guaiacóis (isoeugenol, eugenol, 4-metilguaiacol);
- Siringóis (2,6-DiOMe fenol, siringaldeído, propilsiringol).

A sua composição depende de um conjunto de aspectos, como as condições operacionais de produção e as características da biomassa de origem. Pode-se incluir também (DIEBOLD, 2000):

- A matéria-prima (incluindo teor de impurezas e umidade);
- O teor de nitrogênio orgânico ou proteína da matéria-prima;

- A taxa de transferência de calor e a temperatura final do carvão durante a pirólise;
- A extensão da diluição do vapor no interior do reator;
- O tempo de residência e a temperatura dos vapores no reator;
- O tempo de residência e a temperatura dos vapores até a zona de resfriamento;
- Se os vapores passam através do carvão acumulado (no caso da filtração do carvão a gás quente, entre operações de refluxo) ;
- A eficiência do sistema de remoção de carvão;
- A eficiência do condensador para recuperar os componentes voláteis da corrente de gases não condensáveis;
- Se os condensáveis foram filtrados para remover partículas finas de carvão suspensas;
- A extensão da contaminação do bio-óleo durante o armazenamento por meio da corrosão dos recipientes;
- A exposição do bio-óleo ao ar durante o armazenamento;
- O tempo de armazenamento;
- A temperatura de armazenamento.

Como exemplo da influência da biomassa na composição do bio-óleo produzido, podemos citar: o pinho é uma importante fonte de obtenção de fenóis; o bambu gera uma grande quantidade de compostos ácidos; a palha de arroz produz cetonas, majoritariamente ; as algas, por sua vez, produzem uma grande quantidade de açúcares (PEREIRA; PIRES, 2017). O tempo de armazenamento também pode influenciar nas propriedades do bio-óleo, produzindo duas fases distintas e mudança na viscosidade (AXELSSON et al., 2012; MAHINPEY et al., 2009).

O bio-óleo apresenta um elevado conteúdo energético por volume, podendo ser utilizado para a produção de energia, biocombustíveis e produtos químicos (CORDELLA et al., 2012). Ele já foi empregado satisfatoriamente também em caldeiras, fornos, motores e turbinas para a geração de eletricidade (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004). A Figura 7 apresenta um resumo das aplicações do bio-óleo.

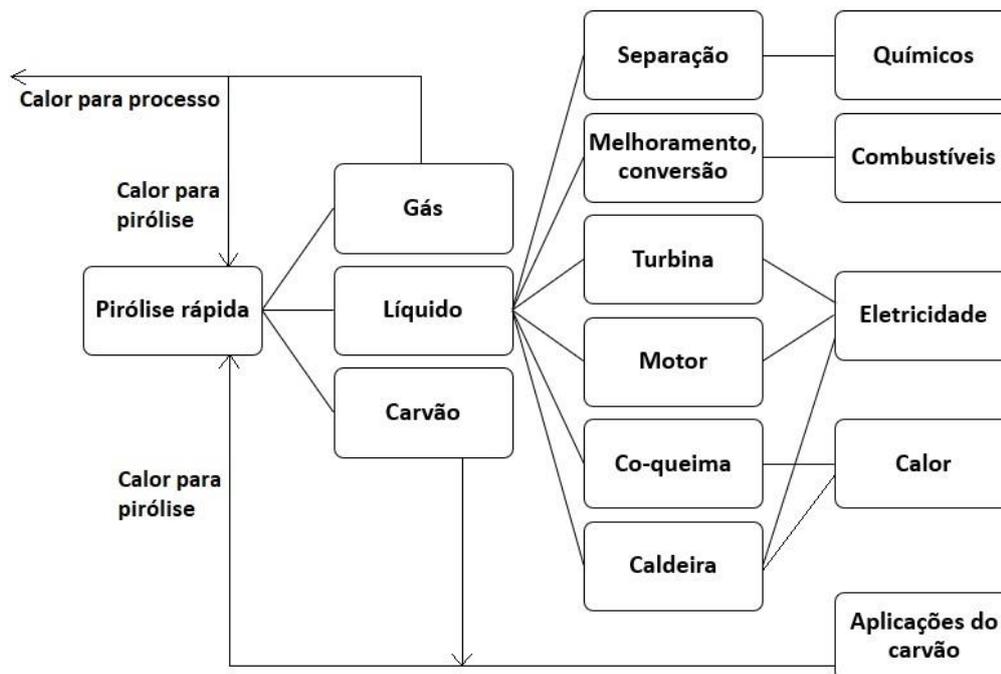


Figura 7 – Aplicações do bio-óleo Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012).

Como foi relatado anteriormente, o bio-óleo pode ser uma fonte importante de produtos químicos de alto valor agregado, devido a sua extensa variedade de compostos. Contudo, a grande quantidade de compostos oxigenados (ácidos, cetonas, fenóis, álcoois, aldeídos, açúcares, entre outros), o elevado teor de água, a elevada acidez e instabilidade tornam difíceis a sua aplicação direta em motores e em outras máquinas (FENG et al., 2014; KARNJANAKOM et al., 2016). Czernik e Bridgwater (2004) fizeram uma análise comparativa do bio-óleo da pirólise da madeira com o óleo combustível pesado (derivado do petróleo), os dados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades típicas do bio-óleo da madeira e do óleo combustível pesado.

Propriedade física	Bio-óleo	Óleo combustível pesado
Teor de umidade, porcentagem em massa%	15-30	0,1
pH	2,5	-
Gravidade específica	1,2	0,94
Composição elementar, porcentagem em massa%		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
cinzas	0-0,2	0,1
Poder calorífico superior, MJ/kg	16-19	40
Viscosidade (a 50 °C), cP	40-100	180
Sólidos, porcentagem em massa%	0,2-1	1
Resíduo de destilação, porcentagem em massa%	até 50	1

Fonte: Adaptado de Czernik e Bridgwater (2004).

Pode-se observar que o teor de umidade do bio-óleo é bastante elevado (15-30 wt%), resultando no surgimento de duas fases devido a sua difícil remoção por meio da destilação. Outra desvantagem em relação ao óleo combustível é o baixo poder calorífico (aproximadamente a metade, como mostra a Tabela 2, devido à grande quantidade de compostos oxigenados. Por essas razões, é necessária a realização de uma série de melhorias no bio-óleo visando a conversão dos compostos oxigenados em hidrocarbonetos para aumentar o seu poder calorífico e estabilidade química, possibilitando a sua aplicação de maneira competitiva.

2.2.5. “Upgrading” do Bio-Óleo

O bio-óleo proveniente da pirólise não é adequado para ser usado na combustão direta, por apresentar diversas características indesejáveis como, por exemplo, elevado teor de água, viscosidade elevada, peso molecular e teor de compostos oxigenados (35-40 wt%). Este último fator, contribui para que o bio-óleo possua baixa estabilidade e baixo poder calorífico inferior, 15-20 MJ/kg, cujo valor é aproximadamente a metade de um combustível de hidrocarbonetos convencional (AHMADI et al., 2017; PAYORMHORM et al., 2013). Dessa forma, o bio-óleo precisa passar por um processo de melhoria para que possa ser utilizado eficientemente.

2.2.5.1. Hidrodesoxigenação

A hidrodesoxigenação (HDO) é um dos processos catalíticos mais importantes na área de transformação do bio-óleo e lignina. Essa técnica é considerada a mais efetiva para o melhoramento do bio-óleo, envolvendo a estabilização e remoção seletiva do oxigênio do bio-óleo bruto a partir da reação catalítica com o hidrogênio (CHENG et al., 2017; MÄKI-ARVELA; MURZIN, 2017; ZHANG et al., 2013). Geralmente é conduzida a elevadas pressões de hidrogênio (7,5-30 MPa), temperatura na faixa de 250-450 °C, além de utilizar catalisadores metálicos como, por exemplo, Pt/C, Ru/C, Pd/C, Rh/ZrO₂, Ni-Mo/Al₂O₃ e Co-Mo/Al₂O₃. Os catalisadores sulfatados, como CoMo e NiMo, ou os metais nobres apresentam um bom desempenho no aprimoramento do bio-óleo; contudo, a disponibilidade e o custo elevado dos metais nobres (Pt, Ru, Pd e Rh) ainda são um desafio na sua aplicação. Os catalisadores sulfatados (Ni-MoS₂/Al₂O₃ e Co-MoS₂/Al₂O₃) são menos adequados para HDO do bio-óleo devido aos fatores econômicos envolvidos com o uso de enxofre (CHENG et al., 2017; OH et al., 2017).

Com o objetivo de superar essas limitações, foram realizados estudos utilizando catalisadores de metais de transição, que são interessantes devido a sua alta atividade e baixo custo. O níquel e o ferro, por exemplo, são metais ativos considerados baratos em comparação com os metais nobres utilizados na HDO (CHENG et al., 2017). O catalisador de níquel metálico pode ativar o hidrogênio e inibir significativamente a polimerização de hidrocarbonetos insaturados, que levam a formação de coque (LI et al., 2017). O cobalto

também é uma das preferências entre os metais de transição para a HDO, mostrando alta atividade para a transformação de componentes modelo do bio-óleo como, por exemplo, o guaiacol, o fenol e o 2-etilfenol. Além desta aplicação, ele provou ser eficiente nas reações de hidrotratamento, tais como hidrodesulfurização (C-S) e hidrogenitrogenação (C-N) (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; BUI et al., 2011).

O uso de catalisadores bimetálicos também foi estudado em diversos trabalhos envolvendo a HDO do bio-óleo, mostrando vantagens em relação aos monometálicos dos metais correspondentes. Os trabalhos de Cheng et al. (2017b) identificaram que os catalisadores bimetálicos de Co-Zn/HZSM-5 e Fe-Ni/HZSM-5 apresentaram melhor desempenho na HDO do bio-óleo do que os catalisadores monometálicos correspondentes. Esse resultado foi explicado pelo efeito sinérgico que ocorre entre os pares de metais no suporte. Ardiyanti et al. (2012) analisaram o catalisador de Ni-Cu suportado em δ -Al₂O₃, e perceberam que o catalisador bimetálico foi mais ativo do que os análogos de Ni e Cu monometálicos. Li et al. (2017b) estudaram a formação de coque no processo de HDO e observaram que o catalisador bimetálico de Ni-Cu/HZSM-5 é mais resistente ao coque e mais fácil de ser regenerado do que o Ni/HZSM-5.

Os catalisadores mesoporosos também são largamente empregados visando a obtenção de bio-óleo com as propriedades melhoradas. A MCM-41 é um dos materiais mesoporosos com maior área superficial, além de possuir maior tamanho de poro e sítios reacionais mais acessíveis do que as zeólitas tradicionais (NAIK et al., 2010). Iliopoulou et al. (2007) relataram que o uso desse catalisador dopado com alumínio (Al-MCM-41) foi promissor para a produção de bio-óleo de alta qualidade, por meio do aumento da concentração de fenóis em comparação com o processo não catalítico. Adam et al. (2006) mostraram que o uso da Al-MCM-41 resultou na redução dos rendimentos de carbonila e ácido, assim como o aumento da quantidade de hidrocarbonetos aromáticos no bio-óleo melhorado. O trabalho de Antonakou et al. (2006) mostrou que a presença da Al-MCM-41 pode ter um efeito significativo na qualidade do bio-óleo, aumentando a produção de frações desejáveis como fenóis e hidrocarbonetos, e diminuindo a fração de compostos oxigenados indesejáveis. Eles avaliaram também a dopagem da Al-MCM-41 com ferro, cobre e zinco, e concluíram que o Cu-Al-MCM-41 produziu o bio-óleo com melhor qualidade (baseada no rendimento em fenólicos).

2.2.5.2. Reforma a vapor

A reforma a vapor é uma rota eficiente para a produção de hidrogênio a partir do bio-óleo ou dos seus componentes modelo (AL; BAVISKAR; VAIDYA, 2017), ao mesmo tempo em que é considerada um método promissor de melhoramento do bio-óleo (FU et al., 2015). Sendo o bio-óleo uma mistura de centenas de componentes como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois e fenóis, ele tem sido utilizado frequentemente nas pesquisas da reforma catalítica com componentes modelo (ARAUZO et al., 2013; CHEN et al., 2016; MEI; WU; LIU, 2015; YANG et al., 2016). A reforma a vapor do bio-óleo pode ser classificada em duas categorias: aquela que utiliza todo o bio-óleo; ou aquela que utiliza a sua fase aquosa (CZERNIK; EVANS; FRENCH, 2007; LI et al., 2009). Uma vez que a eficiência de conversão energética diminui quando a fração aquosa de bio-óleo é reformada cataliticamente pelo vapor, a produção do H₂, utilizando o bio-óleo integralmente, é considerada a opção mais viável (CHEN et al., 2016).

A reforma a vapor pode ser realizada com diversos componentes modelo. Ma, Xiao e Zhang (2017) utilizaram os componentes modelo obtidos pela mistura de ácido acético (CH₃COOH), m-cresol (C₇H₈O), furfural (C₅H₄O₂) e acetona (CH₃COCH₃), na reforma a vapor com o carvão como catalisador. Baviskar e Vaidya (2017) realizaram a reforma a vapor da 2-butanona, 1-metóxi-2-propanol, acetato de etila e butiraldeído.

Um dos grandes desafios no desenvolvimento do processo de reforma do bio-óleo é a redução do teor de alcatrão que causa o coqueamento, bloqueio e outros problemas (MA; XIAO; ZHANG, 2017).

2.2.5.3. Emulsificação

A emulsificação envolve dois líquidos imiscíveis e consiste no encapsulamento das gotículas de um deles (fase dispersa) dentro da camada da outro (fase contínua) com a ajuda de agitação e um agente emulsionante ou surfactante (YANG; KUMAR; HUHNEKE, 2015). Trata-se de um método conveniente, simples, eficaz e barato de conversão do bio-óleo bruto, cujas partículas são dispersas em diesel com um surfactante para formar uma emulsão estável e homogênea (DE LUNA et al., 2017; QI, 2007). A qualidade da mistura final depende da

intensidade da agitação, da concentração de surfactante, da temperatura de operação e da razão entre as fases (IKURA; STANCIULESCU; HOGAN, 2003).

2.3. Prospecção Tecnológica

Os estudos na área de produção e transformação do bio-óleo têm apresentado um crescimento significativo nos últimos anos. Portanto, é necessário fazer um levantamento quantitativo dos trabalhos que já foram desenvolvidos até então, a fim de identificar novas possibilidades a serem exploradas.

A prospecção tecnológica de patentes sobre o tema foi feita utilizando as bases de dados do *European Patent Office* (EPO). O método de busca utilizado foi o de pesquisa avançada. A prospecção de patentes é realizada geralmente através de palavras-chave e de códigos que se relacionam com o tema pesquisado. Para este trabalho foram encontrados dois conjuntos de códigos que se relacionam. Um deles está relacionado a biomassa e pertence à Classe C - Química e Metalúrgica e o outro relacionado com catalizadores que pertencem à Classe B - Operações de Processamento de acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC). Utilizou-se algumas palavras chave com intuito de direcionar mais especificamente a pesquisa. As palavras utilizadas foram: “*bio oil*”, “*characterization*”, “*operating conditions*”, “*sisal residue*” e “*upgrading*”. Os códigos utilizados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Legenda de códigos utilizados na prospecção de patentes segundo a classificação do IPC.

Código	Descrição
C10G	Craqueamento de óleos hidrocarbonetos; produção de misturas hidrocarbonetos líquidos, p. ex. por hidrogenação destrutiva, oligomerização, polimerização
C10G2300/10	Matérias prima
C10G2300/1011	Biomassa
<u>C10G 3/00</u>	Produção de misturas líquidas de hidrocarboneto a partir de matéria orgânica contendo oxigênio, p. ex. óleos graxos, ácidos graxos
<u>C10G3/42</u>	Tratamento catalítico

B01J Processos químicos ou físicos, p. ex. catálise, química coloidal; aparelhos pertinentes aos mesmos

B01J/2100 Catalisadores compreendendo os elementos, os óxidos ou hidróxidos do magnésio, do boro, do alumínio, do carbono, do silício, do titânio, do zircônio e do háfnio

B01J23/00 Catalisadores compreendendo metais ou óxidos ou hidróxidos de metais não incluídos no grupo B01J 21/00

B01J23/38 De metais nobres

B01J23/40 De metais do grupo da platina

Fonte: Autor.

Foi feita uma combinação entre a palavra-chave “*bio oil*”, com as demais palavras, procuradas pelo título e *abstract*, e com os códigos selecionados. As quantidades de patentes encontradas para cada combinação estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Legenda de códigos utilizados na prospecção de patentes segundo a classificação do CPC.

patentes	bio oil	Characterization	Operating conditions	Sisal residue	Upgrading	C10G	C10G2300/10	C10G2300/1011	C10G3/00	C10G3/42	B01J	B01J/2100	B01J23/00	B01J23/38	B01J23/40
3	x	x													
9	x		x												
0	x			x											
85	x				x										
1096	x					x									
6	x						x								
209	x							x							
419	x								x						
56	x									x					
452	x										x				
0	x											x			
8	x												x		
0	x													x	
3	x														x

Fonte: Autor.

Observa-se ao especificar o tipo de catalisador utilizado para produção de bio-óleo somente três patentes foi encontrada para a o código B01J23/40 referente à catalisadores do grupo da platina. É possível afirmar então que existe uma carência, em termos de patentes, em estudos mais aprofundados a respeito da utilização de catalizadores para melhoramento do bio-óleo.

A partir da combinação de palavras chave e códigos, foi feito um levantamento das patentes depositadas ao longo dos anos (Figura 8).

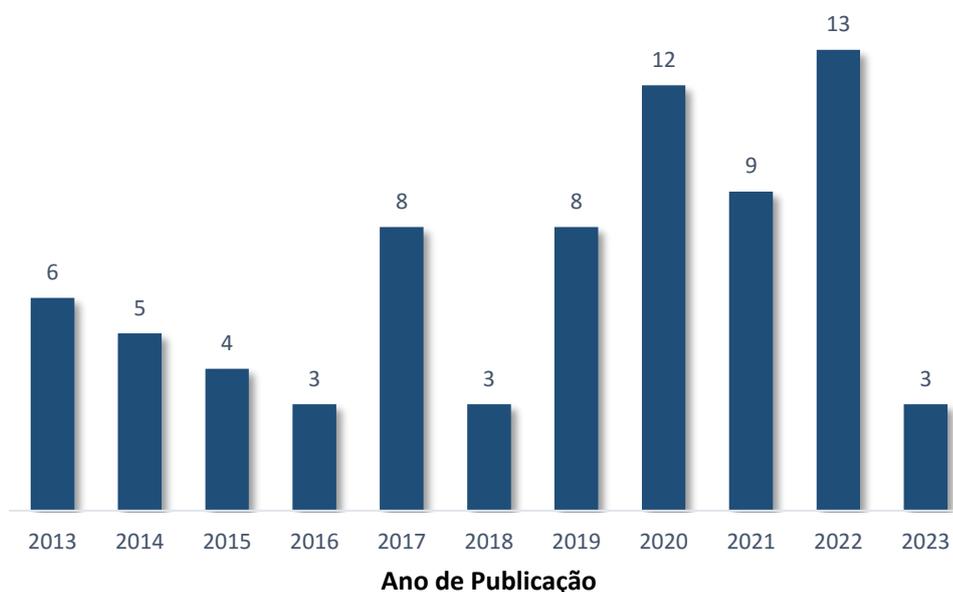


Figura 8 – Quantidade de patentes por ano encontradas utilizando “upgrading bio oil” como palavra-chave
Fonte: EPO (2023).

Observa-se que existe um aumento na quantidade de patentes depositadas acerca do melhoramento de bio-óleo. A distribuição dessas patentes por país está apresentada na Figura 9.

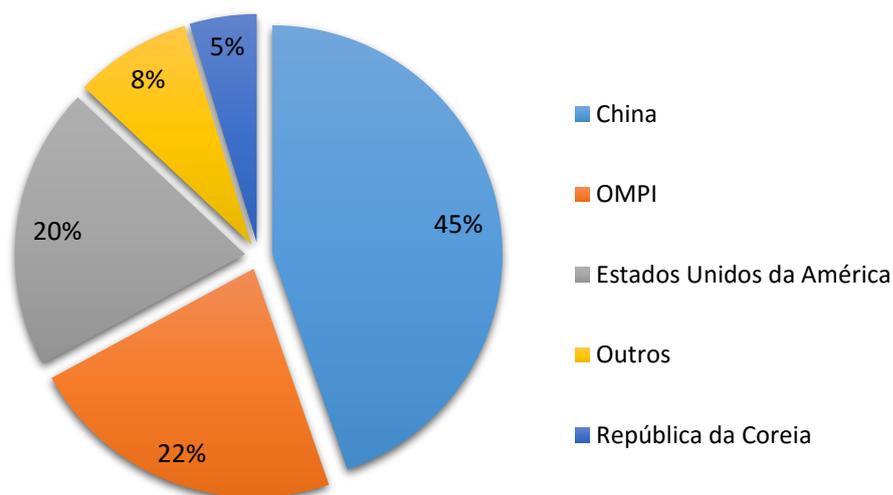


Figura 9 – Quantidade de patentes por país encontradas utilizando “*upgrading bio oil*” como palavra-chave

Fonte: EPO (2023).

Os principais depositadores de patentes sobre o melhoramento de bio-óleo são China e a Organização Mundial de Propriedade Intelectual (OMPI). Observa-se que o Brasil não possui nenhuma patente depositada sobre o tema, mostrando a deficiência do país na área de estudo.

A prospecção tecnológica dos artigos foi realizada na base de dados do Periódicos CAPES/MEC utilizando as palavras chave “*pyrolysis bio oil*” e “*pyrolysis sisal*”, buscadas no título e assunto, abrangendo o período dos últimos dez anos. A Figura 10 e 11 mostram a quantidade de artigos publicados nos para a palavra-chave “*pyrolysis bio oil*” e “*pyrolysis sisal*” respectivamente.

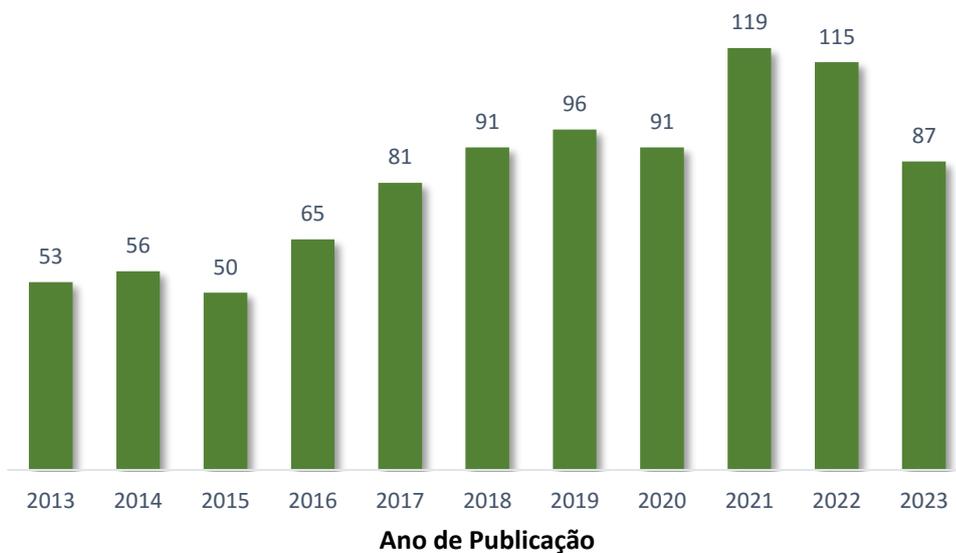


Figura 10 – Quantidade de artigos encontrados utilizando “*pyrolysis bio oil*” como palavra-chave Fonte: Periódicos CAPES/MEC (2023).

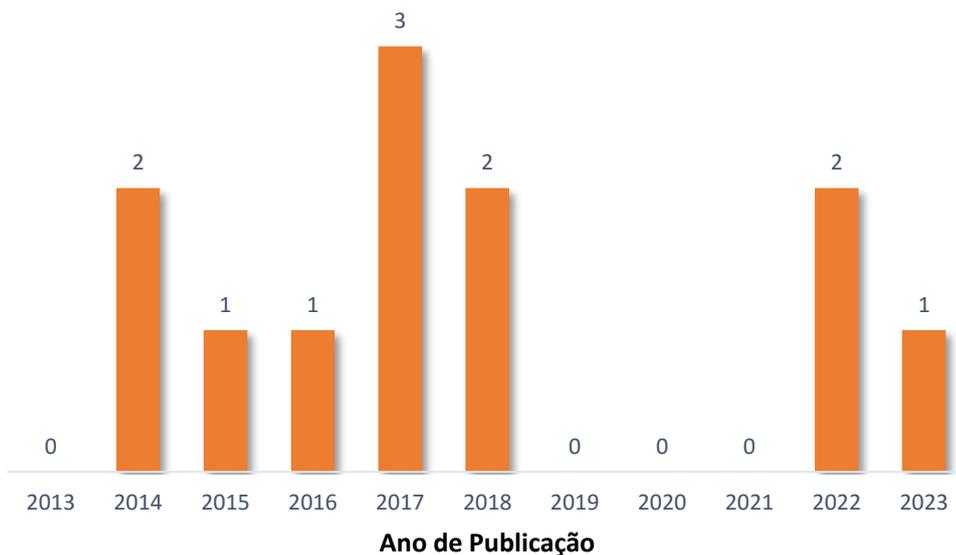


Figura 11 – Quantidade de artigos encontrados utilizando “*pyrolysis sisal*” como palavra-chave Fonte: Periódicos CAPES/MEC (2023).

Observa-se que os estudos envolvendo bio-óleo se intensificaram em especial nos últimos quatro anos, o que pode ser justificado pelo crescente interesse em alternativas aos combustíveis fósseis. A pesquisa com as palavras-chave *pyrolysis sisal*, resultou em 12 trabalhos publicados, sendo 5 desses, desenvolvidos pelo mesmo grupo de pesquisa que desenvolveu esta tese. Esses resultados mostram que mostra que a pirólise de sisal é um tema ainda pouco explorado no meio científico. Portanto, é necessário investir em estudos na área, com intuito de propor melhorias para produção de bio-óleo e contribuir em termos de publicações científicas na área.

Os artigos encontrados na prospecção tecnológica foram analisados e os mais relevantes para este trabalho estão apresentados na sessão Estado da Arte, a seguir.

2.4. Estado da Arte

Araujo et al. (2023), estudaram a produção de bio-óleo em um sistema de pirólise rápida, com intuito de avaliar o efeito da pectina, que representa aproximadamente 1/3 da biomassa original do sisal. A pirólise foi conduzida a 450°C, por um tempo de 10min com vazão de argônio igual a 50mL/min. Os resultados mostraram que o rendimento de bio-óleo não foi influenciado pelo teor de pectina na biomassa. As caracterizações por FT-IR, ¹H-RMN e ¹³C-RMN indicaram que a pectina não influencia os tipos de grupos funcionais presentes no bio-óleo, entretanto houve a formação de novos compostos como 4-etil-1,3-dioxolano para baixas concentrações de pectina na biomassa.

Onwudili e Scaldaferrri (2023) propuseram um novo método de hidrocessamento catalítico em lote, assistido por solvente em dois estágios, para pirólise de bio-óleo. As reações do primeiro estágio foram conduzidas a uma temperatura de 160 °C durante 3h e depois a 300 °C por mais 3h. Para esse estágio foram utilizados catalizadores de Pd/C, Pt/Al₂O₃ Pd/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃. Para essas condições foram obtidos 80% em peso de produtos orgânicos líquidos, com componente de biocombustível dominado por cetonas e fenóis. Os catalisadores Pd/C, Pt/Al₂O₃ produziram maiores teores de biocombustíveis, seguidos por Al₂O₃, enquanto Pd/Al₂O₃ produziram levaram à maior formação de gás durante este estágio. Quantidades significativas de água e CO₂ também foram produzidas nessa etapa. Para o estágio dois, a reação foi conduzida a 300° durante 3h utilizando como catalisador Pt/Al₂O₃ e gás hidrogênio. Os

resultados mostraram que a utilização de catalisador com metal nobre bem como o uso do solvente foram necessários para evitar a formação de carvão, resultando em elevados rendimentos de líquido orgânico rico em hidrocarbonetos.

Zhang et al. (2023) estudaram a utilização o tratamento carvão de subproduto da pirólise, para posterior reaproveitamento como catalisador na pirólise rápida de biomassas. Os autores propuseram um método de desmineralização do carvão através da lixiviação com água enriquecida com CO₂. Os resultados mostraram que a lixiviação pode remover mais de 70% do potássio e sódio e mais de 50% de cálcio e magnésio da estrutura do carvão. A lixiviação melhorou a polimerização de hidrocarbonetos aromáticos e a descarbonilação dos compostos oxigenados. Além disso, verificou-se que a lixiviação não destruí as estruturas dos poros do carvão. Essa estrutura de poros foi responsável pelo aumento a composição de compostos fenólicos de 25,8% para 47,8%.

Ibrahim e Fadhil (2023) investigaram o desempenho de um catalisador desenvolvido a partir de argila caulim para pirólise térmica de tâmaras. A argila foi tratada com ácido, seguida de ativação térmica a 600°C por 2h para ativação do catalisador. A área superficial do catalisador foi de 119,49 m²/g e o diâmetro de poros médio foi igual a 7,13 nm. Os autores investigaram o efeito da temperatura (400-500 °C), carga de catalisador (2,5-10,0% em peso), período de pirólise (30-120 min) e tamanho de partícula de DS (0,25, 0,297, 0,4, 0,595 e 0,841 mm) no rendimento dos produtos de pirólise. O maior rendimento (60,64%) foi encontrado na pirólise conduzida à 425 °C durante 1h usando 2,5% em peso do catalisador de argila, com tamanho de partícula igual a 0,4mm. A caracterização do produto mostrou um bio-óleo composto principalmente por 48,28% hidrocarbonetos, 41,42 oxigenados, 10,44% de aromáticos e 2,13% de nitrogenados. Alcenos e n-alcanos foram os principais constituintes da parte hidrocarbonada do bio-óleo, enquanto os ácidos foram o principal componente dos oxigenados.

Soltani et al. (2023) realizaram uma pirólise com pedras de tamareira sob atmosfera de nitrogênio em um reator de leito fixo. Os experimentos de pirólise foram realizados em diferentes taxas de aquecimento (5 e 10 °C/min), ambas na ausência e presença de catalisador ZSM-5 (20% em peso). Foram investigados os efeitos da taxa de aquecimento e do catalisador ZSM-5 no comportamento térmico das pedras de tamareira, nos rendimentos de produtos de pirólise, e nas propriedades de gás de síntese e bio-óleos. A pirólise DPS a uma taxa de

aquecimento de 5 °C/min e na presença de ZSM-5 (20% em peso) pode ser definida como as condições operacionais ótimas que levam à produção máxima de bio-óleo (43,48%) com melhor qualidade. Nessas condições, o bio-óleo DPS apresentou os maiores valores de Carbono (73,58%) e Hidrogênio (10,63%) e os menores teores de Oxigênio (14,89%) e Nitrogênio (0,9%). A análise GC-MS revelou que o ácido dodecanóico e ácido oleico foram os componentes predominantes no bio-óleo com os respectivos percentuais de 17,83 e 16,49%.

Jambeiro et al. (2018) avaliaram parâmetros que influenciam na pirólise rápida do resíduo de sisal utilizando uma unidade piloto com reator de leito fluidizado. Os autores realizaram um planejamento experimental com intuito de identificar quais as variáveis operacionais influenciavam no rendimento do bio-óleo. As variáveis analisadas foram: vazão de nitrogênio, que variou de 8 a 14 Nm³/h, vazão de biomassa, que variou de 10,23 a 25,95 g/min e temperatura, que variou de 450 a 500°C. Os resultados do planejamento estatístico mostraram que tanto a temperatura quanto a vazão de biomassa são variáveis significativas no rendimento do bio-óleo. Além disso, verificou-se também que condições operacionais intermediárias favorecem o rendimento de bio-óleo, enquanto que condições operacionais mais elevadas favorecem a produção de gases não condensáveis. Os resultados de caracterização do bio-óleo produzido mostraram-se diferentes de bio-óleos produzidos a partir de outras biomassas. A viscosidade do bio-óleo produzido foi elevada à temperatura ambiente, ponto de fluidez igual a 55°C e peso molecular médio igual a 414,2 g/mol. Constatou-se também que as espécies fenólicas prevaleciam em relação aos demais componentes monoméricos.

Ambursa et al. (2021) escreveram um artigo de revisão sobre a reação de hidrogenação catalítica da lignina utilizando catalisadores à base de níquel. Os autores afirmam que catalisadores à base de níquel apresentam boa dispersão metálica com alta atividade catalítica. Além disso foram sugeridas as condições para reação de hidrogenação com temperatura abaixo de 300°C, pressão moderada de hidrogênio, que favorece a seletividade do produto em relação aos hidrocarbonetos saturados. Desativação do catalisador devido à coqueificação permaneceu como um grande desafio com catalisadores à base de Ni. No entanto, a sua estabilidade foi melhorada com a incorporação de vários promotores, como espécies de Cu e Mo, além de promover suportes catalíticos com características anfotéricas (por exemplo, ZrO₂). Os autores também concluíram que a estabilidade dos catalisadores à base de Ni pode ser prolongada em temperatura e pressão moderada da hidrogenação.

Chaihad et al. (2021) realizaram o *upgrade* do bio-óleo proveniente da pirólise rápida do caule de girassol utilizando zeólita comercial HZM-5 (Si/Al =24) modificada com espécies de cobre. Foi utilizado o método de impregnação úmida. A relação catalisador biomassa foi de 1:1 a 500°C. Os autores verificaram que para razões Cu / HZSM-5 com baixas quantidades de carga de Cu, a estrutura cristalina do HZSM5, bem como seus sítios ácidos, foram preservados. O HZSM-5 com quantidade de carga de 0,5% em peso de Cu exibiu o melhor desempenho catalítico com uma elevada quantidade relativa de hidrocarbonetos aromáticos de 73,2% e um rendimento de hidrocarbonetos aromáticos de 56,5 mg/g de biomassa. Além disso, o catalisador HZSM-5 carregado com 0,5% em peso de Cu também mostrou excelente capacidade de reutilização e regeneração catalítica, podendo ser recuperado por uma simples calcinação ao ar por um curto período de tempo.

Bharath et al. (2020) desenvolveram um nanocatalisador bimetálico de Ni₃Fe para o upgrade do bio-óleo derivado de semente de tâmara. O catalisador tem um formato semelhante a um octógono e possui baixo custo. Um método de síntese solvotérmica assistida foi utilizado para preparação do catalisador com diâmetro médio de 120 nm. O poder calorífico superior do bio-óleo foi elevando de 29,06 para 36,78 mJ/kg após o hidrotreatamento com o Ni₃Fe, enquanto a densidade, o teor de oxigênio e a viscosidade foram reduzido de 1.015 para 681 kg/m³, de 28,5 para 7,3% e de 18,5 a 4,7 cSt respectivamente. O teor de hidrocarbonetos do bio-óleo aumentou de 12,021 para 23,787% em peso.

Benés et al. (2019) estudaram a hidrodessoxigenação (HDO) de bio-óleo a 350° e 200 bar em um reator descontínuo sobre um catalisador Ru/C. Os autores avaliaram também as propriedades físico-químicas da fração orgânica líquida obtida e além de estudar o HDO com uma etapa prévia de estabilização realizada a 250°C. As fases orgânicas obtidas após o HDO apresentaram menores teores de oxigênio e água, além de menor polaridade e menor caráter ácido em relação ao bio-óleo bruto. A fase orgânica apresentou o desaparecimento de derivados de leoglucosano e furfural e observou-se o aumento de monômeros de fenóis. As caracterizações indicaram que ocorreram as reações de descarbonilação, metanação, desmetilação e despolimerização da lignina. O maior rendimento da fase orgânica foi obtido do HDO com uma carga de catalisador de 5,0% em peso. Razões mais baixas promovem a formação de um produto carbonáceo sólido, enquanto os mais altos favorecem um aumento no rendimento do gás e a formação de sólido carbonáceo. Até uma taxa de carga de catalisador de 5%, o a remoção de oxigênio na forma de CO₂ e H₂O aumentou significativamente. No entanto,

o rendimento destes dois compostos permaneceu constante ou aumentou apenas ligeiramente quando o a razão de carga de catalisador foi aumentada de 5,0 para 6,5% em peso.

Ahmadi et al. (2017) estudaram o melhoramento do bio-óleo por meio da hidredesoxigenação catalítica com Ru/C, utilizando solventes como etanol supercrítico e bio-óleo hidro-tratado. O maior rendimento em fração oleosa foi obtido utilizando o bio-óleo hidrotratado como solvente. A utilização do etanol como solvente foi considerada bastante promissora ao aumentar o poder calorífico superior do bio-óleo, reduzir o peso molecular e a razão O/C.

A reforma oxidativa a vapor (OSR) do bio-óleo com o catalisador Rh/CeO₂-ZrO₂ foi estudada por Arandia et al. (2017) considerando o efeito das condições reacionais (temperatura, tempo, razão O/C, razão vapor/C). O catalisador produziu um alto rendimento em H₂ (entre 57% e 92%), baixo rendimento de CO (3,5% - 17,5%) e CH₄ (menor que 4,5%), e formação de hidrocarbonetos leves desprezíveis. Segundo os autores, isso ocorre porque o catalisador de Rh/CeO₂-ZrO₂ é mais ativo e seletivo que o Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃, além de ser mais estável na temperatura de trabalho (700 °C).

Aysu et al. (2016) estudaram a pirólise catalítica na presença de catalisadores à base de Ce/Al₂O₃. Eles observaram que todos os catalisadores aumentaram o rendimento em bio-óleo em relação aos ensaios não-catalíticos e reduziram a razão O/C a valores próximos ao óleo cru (0,1 – 0,15). O catalisador de MgCe/Al₂O₃, entretanto, apresentou o melhor desempenho na redução da concentração de oxigênio (cerca de 30%) em comparação com a pirólise térmica. O NiCe/Al₂O₃, por sua vez, gerou as maiores frações alifáticas/aromáticas.

Jahromi e Agblevor (2017) discutiram a hidredesoxigenação do óleo da pirólise catalítica do “pinyon juniper”, com o catalisador de SiO₂-Al₂O₃, sob diferentes condições de temperatura (350-500 °C), tempo de reação (15-90 min) e pressão inicial de hidrogênio (3,5-10 MPa). A máxima hidredesoxigenação foi obtida à 450 °C, 7 MPa e 30 minutos de reação. Sob essas condições, foram constatadas o aumento da razão H/C de 1,29 para 2,36 e a redução da razão O/C de 0,29 para 0. Houve também o aumento do poder calorífico superior de 27,64 MJ/kg para 45,58 MJ/kg, assim como a redução da viscosidade (119 cP para 1,26 cP), e do teor de água de 1,63 wt% na alimentação para 0,05 wt% no produto líquido orgânico.

Ma et al. (2017) estudaram o co-craqueamento catalítico de uma mistura de bio-óleo (casca de arroz) destilado e etanol (razão 2:3 em peso), sobre peneiras moleculares de Ni-ZSM-5/MCM-41 nas seguintes condições: vazão de $N_2 = 80$ ml/min, 500 °C, mistura bombeada a $0,147$ ml/min ($WHSV = 3,75$ h⁻¹) ($WHSV =$ taxa horária de alimentação/massa de catalisador). Eles constataram que as peneiras moleculares de ZSM-5/MCM-41 dopadas com Ni reduziram a formação de carvão (7,3 wt.%). O catalisador de ZSM-5/MCM-41 exibiu alta atividade na esterificação e aromatização, convertendo os ácidos do bio-óleo em ésteres, aromáticos ou fenóis. O catalisador de ZSM-5/MCM-41 dopado com Ni, por sua vez, mostrou excelente atividade na transformação de ácidos em cetonas na cetonização, reduzindo o teor de ácidos para 0,1 wt% no bio-óleo melhorado.

Zhang et al. (2017) desenvolveram em seu estudo um processo de hidrogenação-cocraqueamento do bio-óleo, a fim de aumentar a produção de hidrocarbonetos aromáticos. Eles constataram que o aumento da temperatura de hidrogenação na faixa de 105 - 250 °C aumentou o grau de hidrogenação no estágio de craqueamento. O furfural foi escolhido como componente modelo para ser processado com o metanol, visando a conversão em hidrocarbonetos aromáticos. A temperatura ótima para a formação dos aromáticos no estágio de craqueamento foi de 250 °C, devido ao grau de hidrogenação do furfural.

Payormhorm et al. (2013) estudaram como melhorar a qualidade do bio-óleo da *Leucaena leucocephala* via desoxigenação catalítica, utilizando Pt/ Al_2O_3 (Pt = 1,32 wt%). Foram investigados os efeitos da dosagem do catalisador, temperatura de reação, pressão inicial do N_2 e teor de H_2 na atmosfera de reação no rendimento dos produtos, razão O/C e composição do bio-óleo desoxigenado. Eles obtiveram a menor razão O/C, 0,14, sob as seguintes condições: quantidade de catalisador de 10 % (p/p de bio-óleo), pressão inicial de nitrogênio de 4 bar a 340 °C por 1 hora. Eles constataram também que a característica estrutural da biomassa interferiu na redução dos compostos oxigenados, sendo mais difícil nos troncos e serragem da *L. leucocephala* do que na palha de arroz e microalgas verdes.

Capítulo 3

Relações Processo-Produto da Pirólise do Resíduo do Sisal

3. RELAÇÕES PROCESSO-PRODUTO DA PIRÓLISE DO RESÍDUO DO SISAL

O Capítulo 3 apresenta o estudo das relações processo-produtos para a pirólise rápida de resíduo de sisal. Para isso, avaliou-se as mudanças na composição do bio-óleo de resíduo de sisal em diferentes condições de pirólise. O bio-óleo foi produzido em uma unidade piloto com reator de leito fluidizado variando-se a vazão de nitrogênio, vazão mássica de biomassa, temperatura e pressão. Em seguida, as amostras foram submetidas a várias técnicas de caracterização, como análise elementar, cromatografia de permeação em gel (GPC), análise termogravimétrica (TGA), ^{13}C -NMR, coerência quântica simples heteronuclear (HSQC) e cromatografia gasosa bidimensional (CG x CG – FID). Por meio dos resultados das caracterizações, foram analisados os efeitos dos parâmetros da reação em sua composição para obter as melhores condições para produzir o bio-óleo com alto rendimento, alta quantidade de compostos monoméricos e baixa relação O/C.

3.2. Materiais e Métodos

3.2.1. Resíduo do Sisal

A biomassa utilizada neste trabalho foi o resíduo de sisal, que foi produzido a partir do processo de extração da fibra de sisal (Agave Sisalana) no município de Conceição do Coité (BA), que compõe a chamada região sisaleira na Bahia. Conforme mostrado na Figura 12, o processo de desfibramento do sisal atualmente ocorre em máquinas por meio das quais são obtidas as fibras (a parte da planta efetivamente utilizada industrialmente) e é gerado o resíduo.



Figura 12 – Processo de desfibramento do sisal: (a) Máquina desfibradora (CALILA, 2017); (b) Fibras de sisal (EMBRAPA, 2021); (c) Resíduo de sisal (SANTOS, 2013).

O resíduo obtido no desfibramento foi armazenado sob refrigeração à $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$, a fim de se evitar a decomposição natural e, conseqüentemente, a perda das suas características encontradas *in natura*. Visando a sua utilização no processo de pirólise, o resíduo foi previamente seco a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h para que a umidade do material original (ou seja, 6,11% em peso) não interferisse nas características do bio-óleo. Após a secagem, o resíduo de sisal apresentou granulometria entre 0,15 e 5,66 mm, com 90% do tamanho do material variando de 0,60 a 4,83 mm. Embora a análise granulométrica tenha sido empregada, não foi realizada nenhuma separação em frações antes das reações de pirólise. As principais propriedades do resíduo de sisal, juntamente com dados de outras biomassas (JAMBEIRO et al., 2018; KAPOOR et al., 2022; SENNECA et al., 2022), estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades físicas e químicas do resíduo de sisal e da madeira de pinho.

Propriedades	Resíduo de sisal	Madeira de Pinho
Composição bioquímica (% em massa)^a		
Celulose	12,26	38,3
Hemicelulose	1,13	17,8
Lignina	20,87	31,4
Propriedades físicas		

Tamanho de partícula (mm)	1--2	-
Massa específica (kg/m ³)	140	-
Poder calorífico superior (kJ/kg)	16700	17860
Análise aproximada (% em massa)^a		
Água	6,11	12,95
Voláteis	82,40	58,23
Carbono fixo	1,31	21,84
Cinzas	16,28	2,3
Análise elementar (% em massa)		
C	50,3	48,96
H	5,8	4,76
O ^b	42,4	34,51
N	1,5	0,32
O/C	0,6	-
H/C	1,38	-

^aEm base seca. ^bPor diferença.

3.2.2. Procedimento experimental

Os ensaios de pirólise rápida foram realizados em uma unidade de pirólise de leito fluidizado em escala piloto, mostrada na Figura 13, cujos detalhes da configuração são fornecidos em trabalhos desenvolvidos anteriormente pelo grupo (JAMBEIRO et al., 2018; PEREIRA; PIRES, 2018; SANTANA et al., 2022).

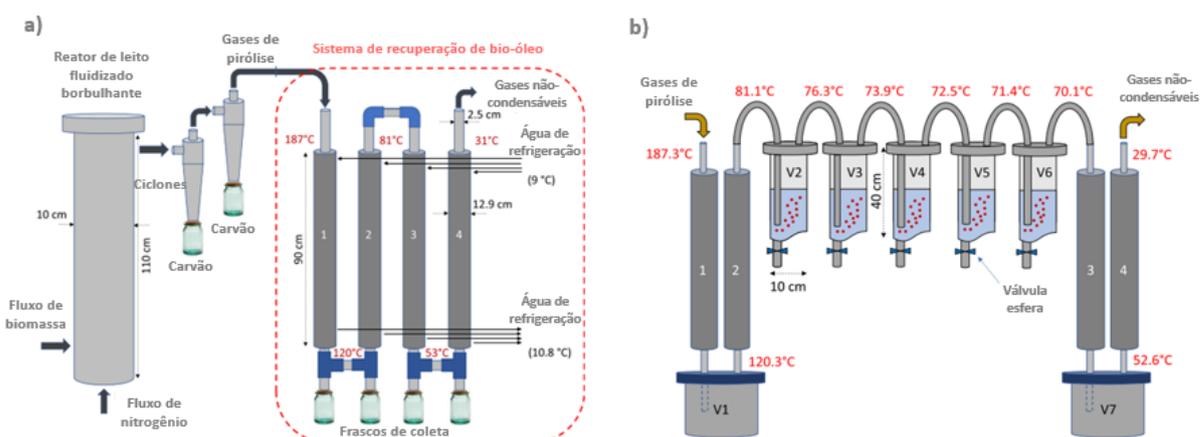


Figura 13 – Unidade piloto de pirólise rápida de biomassa: a) Sistema reacional em leito fluidizado borbulhante; b) Sistema de recuperação de bio-óleo Adaptado de (SANTANA et al., 2022).

Antes de iniciar os experimentos, a areia (2,2 kg e $d_i=0,4$ mm) foi inserida no reator (10 L); em seguida, foi pré-aquecida por resistências elétricas e gás fluidizante até a temperatura de reação definida no planejamento de experimentos. Primeiramente, o ar foi utilizado para

aquecer o leite até a temperatura de reação e, em seguida, foi substituído por nitrogênio (gás inerte). Uma vez atingidas as condições reacionais de temperatura e vazão de nitrogênio, o resíduo do sisal previamente seco foi alimentado ao reator por meio de um parafuso helicoidal a uma taxa de alimentação constante, que também foi pré-definida. Por fim, o carvão e o bio-óleo produzidos foram coletados nos ciclones e trocadores de calor, respectivamente, e o bio-óleo foi armazenado em frascos de vidro em um freezer para a análise posterior.

Os testes foram realizados com base nas variáveis manipuladas mostradas na Tabela 6. Nosso grupo selecionou a vazão de gás nitrogênio, a vazão de biomassa e a temperatura de reação de um estudo anterior (JAMBEIRO et al., 2018), enquanto a pressão foi incluída como um novo elemento investigativo. Em outra pesquisa anterior (PEREIRA; PIRES, 2018), a pressão foi identificada como um fator que afeta a viscosidade do bio-óleo do resíduo de sisal, o que pode implicar em uma variação na composição do bio-óleo até certo ponto. A definição dos níveis de pressão foi baseada no teste 3 (ou seja, 8 Nm³/h, 1000 g/h e 450 °C), no qual o rendimento do bio-óleo foi o mais alto. Para variar a pressão do sistema, operou-se uma válvula esfera de pvc situada após a saída dos gases não-condensáveis da pirólise. Sendo assim, foram estabelecidas 4 posições de abertura da válvula, a fim de se obter diferentes pressões no meio reacional: toda aberta (LLP), 75% aberta (LP), 50% aberta (HP) e 25% aberta (HHP). É importante acrescentar que a pressão foi aumentada até o limite do sistema.

Tabela 6 – Condições operacionais dos experimentos de pirólise.

Ensaio	Vazão de nitrogênio (Nm ³ /h)	Tempo de residência do vapor (s)	Vazão de biomassa (g/h)	Temperatura (°C)	Pressão ^c (mmH ₂ O)
1	8	3,15	610	450	120
2	9	2,80	610	450	120
3	8	3,15	1000	450	120
4	8	3,15	610	500	120
5	8	3,15	610	550	120
6	8	3,15	1500	450	120
7	14	1,80	610	450	120
LLP	8	3,15	1000	450	118
LP	8	3,15	1000	450	125
HP	8	3,15	1000	450	139
HHP	8	3,15	1000	450	1207

LLP – A pressão mais baixa; LP – Baixa pressão; HP – Alta pressão; HHP – A pressão mais alta

^aPorcentagem de rendimento em peso com base na massa de biomassa reagida. ^bMassa determinada por diferença entre a massa de biomassa reagida e a massa de bio-óleo produzido. ^cPressão manométrica.

O balanço de massa foi calculado em cada ensaio de pirólise. O cálculo dos rendimentos de bio-óleo e carvão foi baseado na massa de biomassa reagida, e o rendimento de gases não condensáveis foi medido por diferença devido a dificuldades nas medições experimentais de vazão de gás. Os resultados dos rendimentos dos produtos são mostrados na Figura 14.

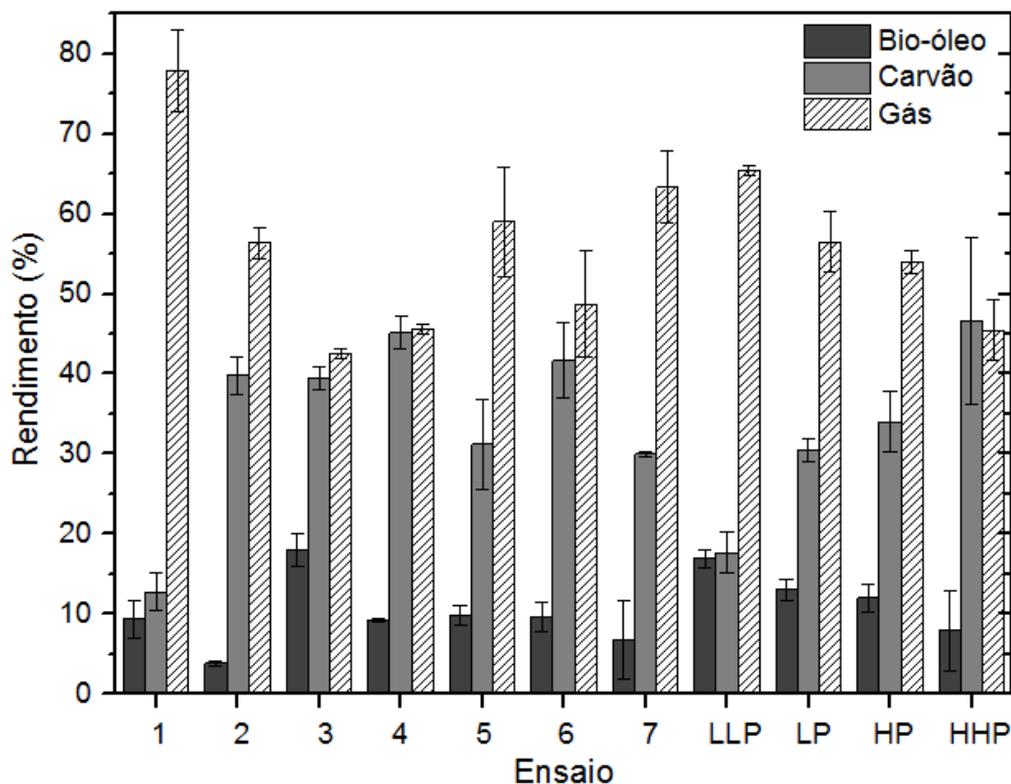


Figura 14 – Rendimentos dos produtos dos ensaios de pirólise do resíduo de sisal.

3.2.3. Caracterização do bio-óleo

3.2.3.1. Teor de umidade

O teor de água foi medido por titulação Karl-Fischer usando um Metrohm 702 SM Titrimo. A amostra (cerca de 0,01g) foi injetada em uma câmara de vidro contendo solvente Hydranal (Riedel de Haen) com uma seringa de 1 mL. As titulações foram realizadas utilizando um titulante Hydranal 5 (Riedel de Haen). Água Milli-Q foi usada para calibração. Todas as medidas foram realizadas três vezes e os valores médios foram reportados.

3.2.3.2. Análise elementar

A composição elementar da biomassa e do bio-óleo produzido foi determinada usando um analisador elementar de modelo EuroVector EA3400 Series CHNS-O com acetanilida como referência. A quantidade de oxigênio foi determinada pela diferença. Todas as análises foram realizadas em duplicata, e o valor médio foi reportado.

3.2.3.3. Análise termogravimétrica (TG)

Os dados de TG da biomassa e do produto líquido (bio-óleo) foram determinados usando um analisador TGA-50 Shimadzu TGA/DTA. As amostras (1,5 mg) foram aquecidas em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento constante de 10°C/min entre 30 e 900 °C.

3.2.3.4. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas/Detector de Ionização de Chama (CG/MS – FID)

As análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas/detector de ionização de chama (CG/MS-FID) foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Hewlett-Packard 5890 equipado com um detector seletivo Quadrupolo Hewlett-Packard 6890 MSD acoplado (razão de divisão de 1:25). Hélio (fluxo de 2 mL min⁻¹) foi usado como gás de arraste para a realização da análise. Uma coluna capilar RTX-1701 (30m × 0,25 mm i.d. e 0,25 µm de espessura do filme) foi usada para separar os analitos. As temperaturas do injetor e do FID foram ajustadas para 280°C. O forno do CG foi programado para manter a temperatura a 40°C por 5 minutos; em seguida, foi aumentada para 3 °C min⁻¹ até atingir 250 °C, mantendo-se nessa temperatura por 10 minutos. Éter di-n-butílico (DBE) foi usado como padrão interno para quantificar o grupo de referência dos compostos. Todas as amostras foram diluídas cerca de 20 vezes com uma solução de 500 ppm de DBE em THF.

3.2.3.5. Correlação Quântica Heteronuclear Única (HSQC)

Os espectros de RMN HSQC foram registrados por um Varian Unity Plus (400 MHz) com os seguintes parâmetros: largura de varredura de 11 ppm em F2 (1H), largura de varredura de 220 ppm em F1 (13C), 16 varreduras, incrementos de 1024 e um tempo total de aquisição de cerca de 4h. A preparação da amostra envolveu a dissolução de 0,01 g de amostra com 0,1 g de CDCl₃ (clorofórmio deuterado).

3.2.3.6. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN ^{13}C)

Os espectros de RMN ^{13}C foram adquiridos em um espectrômetro Bruker NMR (600 MHz) usando um pulso de 90° e uma sequência de desacoplamento inversa com um atraso de relaxamento de 5 s, largura de varredura de 220 ppm e 2048 varreduras, com um tempo total de aquisição de 3,5 horas TMS (tetrametilsilano) como referência. A preparação da amostra envolveu a dissolução de 0,01 g de amostra em 0,1 g de CDCl_3 .

3.2.3.7. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A análise GPC dos bio-óleos foi realizada usando um sistema Agilent HPLC 1100 equipado com um detector de índice de refração. Foram utilizadas três colunas em série do tipo MIXED-E (comprimento: 300 mm; diâmetro interno: 7,5 mm). Padrões de poliestireno foram usados para calibração. Nas análises, 0,05 g do óleo foi dissolvido em 4 mL de THF (Tetraidrofurano) juntamente com 2 gotas de tolueno como referência externa e filtrado (tamanho do poro $0,2\ \mu\text{m}$) antes da injeção.

3.2.3.8. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CG x CG – FID)

A análise CG x CG – FID foi realizada nos bio-óleos utilizando um TRACE GC x GC da Interscience equipado com um sistema de armadilha criogênica e duas colunas: uma de 30 m x 0,25 mm i.d. e um filme de $0,25\ \mu\text{m}$ da coluna capilar RTX-1701 conectada usando um ajuste de fusão a um i.d. de 120 cm x 0,15 mm e uma coluna Rxi-5Sil MS de filme de $0,15\ \mu\text{m}$. Foi utilizado um detector de ionização de chama (FID). Um modulador de jato duplo foi aplicado usando dióxido de carbono para capturar as amostras. O hélio foi usado como gás de arraste (vazão contínua de $0,8\ \text{ml min}^{-1}$). A temperatura do injetor e a temperatura do FID foram ajustadas em $280\ ^\circ\text{C}$. A temperatura do forno foi mantida a $40\ ^\circ\text{C}$ por 5 minutos e então aquecida até $250\ ^\circ\text{C}$ a uma taxa de $3\ ^\circ\text{C min}^{-1}$. A pressão foi fixada em 0,7 bar a $40\ ^\circ\text{C}$ e o tempo de modulação foi de 6 s. A quantificação dos principais grupos de compostos CG x CG (por exemplo, aromáticos, alcanos, alquilfenóis) foi realizada usando um fator de resposta relativa médio (RRF) por grupo de componentes em relação a um padrão interno (éter di-n-butílico, DBE). Para as análises, todas as amostras foram diluídas cerca de 20 vezes com THF, e 500 ppm de éter di-n-butílico (DBE) foi adicionado como padrão interno.

3.3. Resultados e Discussão

Os bio-óleos peculiares do resíduo de sisal foram investigados profundamente para avaliar as relações processo-produto, visando identificar a amostra com alto rendimento e alto teor de monômeros.

Os balanços de massa confirmaram o efeito dos parâmetros nos rendimentos dos produtos, principalmente no rendimento do bio-óleo. Estudos anteriores da literatura mostraram que a temperatura é um parâmetro que influencia significativamente o rendimento e a composição dos produtos de pirólise. A função da temperatura na pirólise rápida é fornecer calor suficiente para a decomposição da biomassa, potencializando o craqueamento dos materiais lignocelulósicos e causando a recombinação de voláteis (AYSU, 2015; PARK et al., 2019). Conforme mostrado na Tabela 5, curiosamente o rendimento do bio-óleo não apresentou variações estatisticamente significativas à medida que a temperatura aumentou de 450 para 550 °C (ensaios 1, 4 e 5). Conforme relatado na literatura, quando a temperatura é aumentada, a taxa de volatilização de compostos orgânicos (por exemplo, extrativos e proteínas) na biomassa é aumentada, exercendo um efeito positivo nos rendimentos de bio-óleo e gás (AL-WABEL et al., 2013).

Além disso, o aumento da temperatura provoca a decomposição primária da estrutura lignocelulósica ou mesmo à decomposição secundária de voláteis no carvão primário, gerando mais vapor condensável e não condensável (ANGIN, 2013). No entanto, embora não tenham sido observadas variações significativas no rendimento do bio-óleo, são esperadas variações em sua composição que foram confirmadas pela análise elementar. A composição elementar dos bio-óleos de resíduos de sisal é mostrada na Tabela A.1 e Figura 15, como gráfico de van Krevelen.

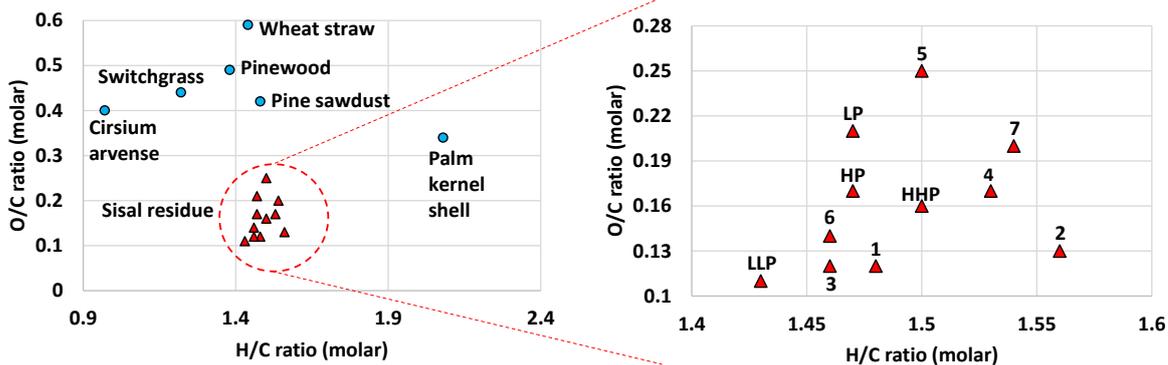


Figura 15 – Gráfico de van Krevelen dos bio-óleos do resíduo do sisal e outros bio-óleos.

Os valores das razões O/C e H/C dos bio-óleos de resíduo de sisal são menores e maiores, respectivamente, em relação aos demais bio-óleos, incluindo os bio-óleos melhorados por reações catalíticas (Tabela A.1 e Tabela A.2). No entanto, considerando-se apenas o bio-óleo do resíduo de sisal, as razões O/C e H/C estão em uma faixa estreita (0,10 – 0,25 para O/C e 1,43 – 1,56 para H/C), apresentando diferenças significativas entre amostras. O aumento da temperatura (pontos 1, 4 e 5, respectivamente) resultou em um aumento seguido por uma diminuição nas razões O/C e H/C. Por outro lado, o teor de carbono diminuiu na mesma faixa de temperatura. Além disso, temperaturas mais altas favoreceram termodinamicamente as reações de desidrogenação (FIGUEIRÊDO et al., 2019), como confirmado pela diminuição do teor de hidrogênio de 450 para 550 °C, que está relacionado à formação de compostos aromáticos, em conformidade com os resultados de CGxCG e RMN. Resultados semelhantes foram encontrados em outros trabalhos (PARK et al., 2019; SALEHI; ABEDI; HARDING, 2011; WANG et al., 2005; WU et al., 2017).

O tempo de residência do vapor produzido a partir de reações no processo de pirólise é outro fator que influencia significativamente o rendimento e a composição do bio-óleo produzido. Quando o tempo de residência das reações secundárias é maior (por exemplo, recondensação, repolimerização, craqueamento secundário e formação de carvão) o rendimento do bio-óleo pode diminuir (AKHTAR; SAIDINA AMIN, 2012; ISA et al., 2011). Portanto, como o tempo de residência é diretamente afetado pela vazão do gás inerte, seu controle é necessário para promover a rápida remoção do vapor do reator para minimizar as reações secundárias (PARK et al., 2019). O rendimento do bio-óleo mostrou uma tendência de declínio seguido de uma tendência de aumento (Tabela 5, ensaios 1, 2 e 7, respectivamente) à medida que a vazão de gás aumentava. Em altas vazões de gás, a transferência de calor e a mistura entre

as partículas sólidas de biomassa e os materiais do leito são reduzidas, diminuindo o rendimento do bio-óleo. Além disso, em vazões muito elevadas, o arraste de sólidos antes da reação de pirólise também ocorre, ocasionando uma baixa conversão de biomassa e uma maior produção de carvão. Tendências semelhantes foram observadas por outros pesquisadores (CHOI; CHOI; PARK, 2012; MONTOYA et al., 2015; PARK et al., 2019; UZUN; KANMAZ, 2013).

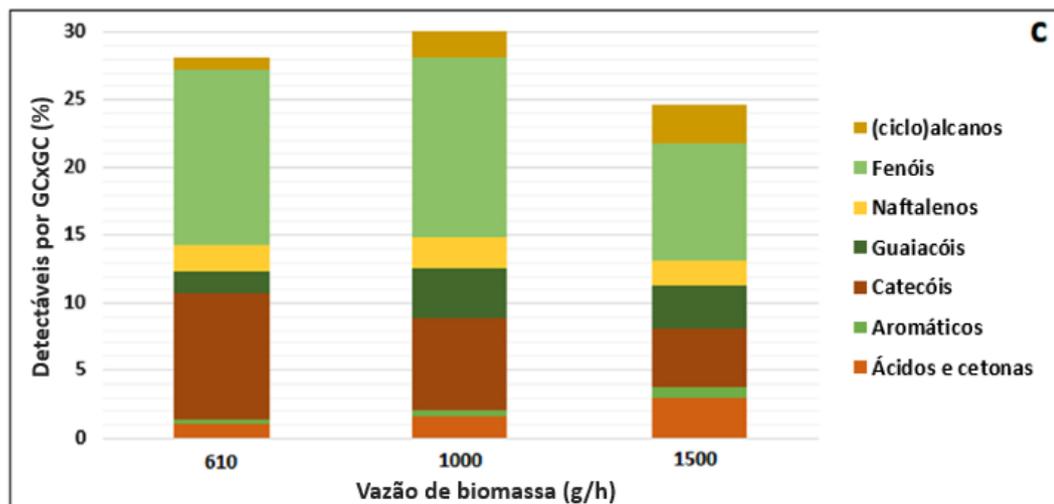
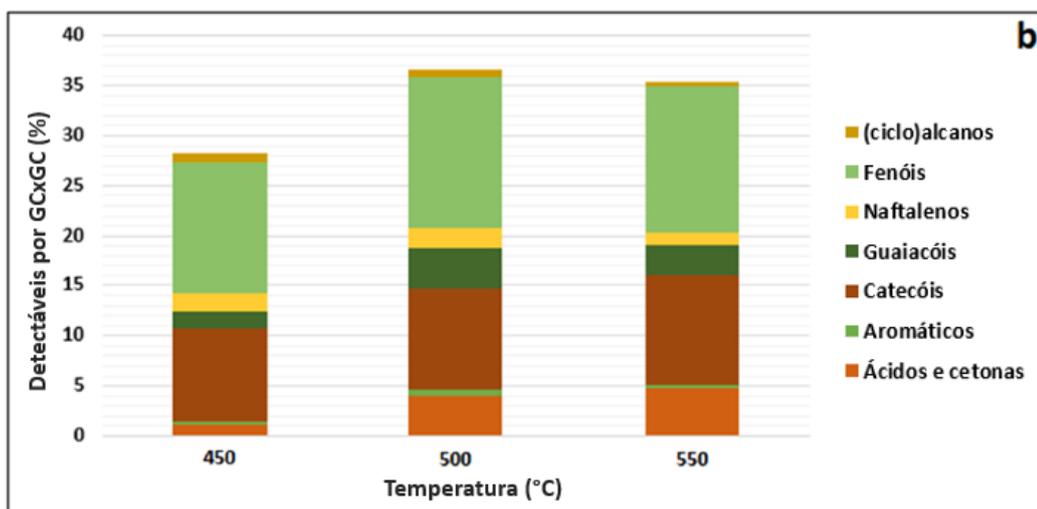
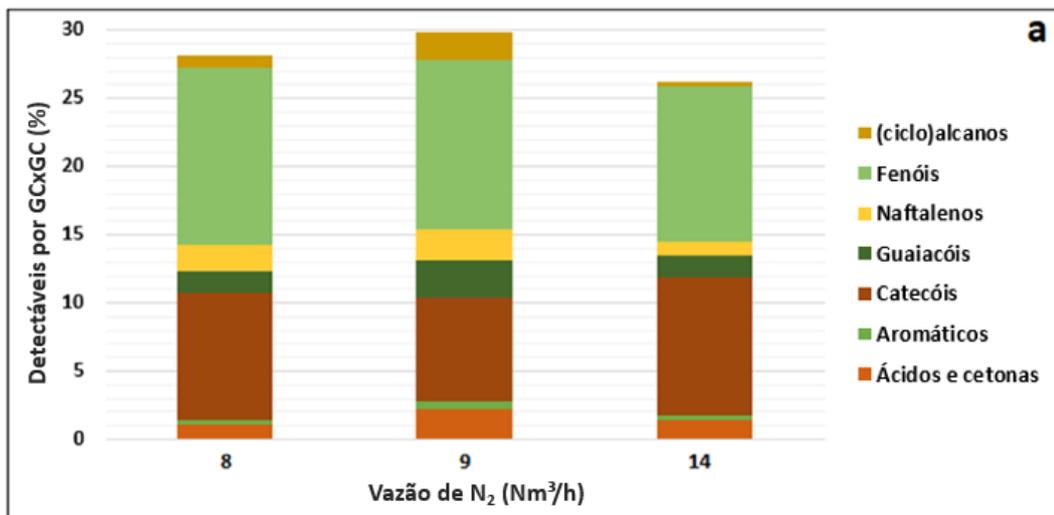
A vazão de gás também foi responsável por variações consideráveis na composição elementar do bio-óleo. O aumento na vazão de gás aumentou a razão O/C (0,10 - 0,20) e a razão H/C (1,48 - 1,54), conforme exibido na Figura 15. Esse aumento no teor de oxigênio está associado à formação de alifáticos oxigenados em vazões de gás mais altas. Entretanto, o aumento da vazão de gás provoca o aumento da razão H/C, diminuindo e aumentando o teor de aromáticos e alifáticos, respectivamente (consulte os dados de CGxCG e RMN). Além disso, a diminuição da vazão de gás ocasionou o aumento do teor de água no bio-óleo (de 1,81 para 4,72% em peso), o que pode ter sido causado pelo aumento do tempo de residência dos vapores pirolíticos no interior do reator. Os estudos anteriores realizados na mesma unidade de pirólise (JAMBEIRO et al., 2018) mostraram que, à medida que a vazão de gás diminuiu de 14 para 8 Nm³/h, o tempo de residência do vapor pirolítico aumentou de 2,07 s para 3,88 s. Este incremento causa reações secundárias de craqueamento, das quais um dos principais produtos é a água (WANG et al., 2005).

A vazão de biomassa é outro parâmetro que afeta a composição do óleo, uma vez que influencia os padrões de fluidização, vazão do gás, mistura de partículas sólidas, transferência de calor, tempo de residência do gás de pirólise, craqueamento secundário do gás, entre outros (PARK et al., 2019). De acordo com a Tabela 5, à medida que a vazão de biomassa aumenta (ensaios 1, 3 e 6), o rendimento do bio-óleo aumenta de 9,34% em peso para 18,02% em peso e depois diminui para 9,58% em peso. Uma vazão de biomassa maior melhora o processamento desta no reator, aumentando o rendimento do óleo de pirólise. No entanto, o incremento adicional na vazão de biomassa requer uma taxa de aquecimento mais elevada e mais espaço no leito do reator. Portanto, a capacidade do reator de pirólise não é suficiente para fornecer uma taxa de aquecimento adequada e o rendimento do bio-óleo é reduzido. O maior rendimento de carvão corrobora este resultado em uma vazão de alimentação mais alta (CHOI; CHOI; PARK, 2012; PARK et al., 2019). Essas tendências podem ocorrer devido ao tempo de residência das partículas no interior do reator. De acordo com estudos anteriores realizados na mesma unidade piloto de pirólise (PEREIRA; PIRES, 2018), uma vazão de biomassa mais

elevada ocasiona o aumento da sua decomposição térmica, induzindo o aumento da pressão do sistema e a diminuição da vazão de gás. Conseqüentemente, o tempo de residência das moléculas no reator é maior, resultando em reações de desidratação secundárias que aumentam os teores de oxigênio e água do bio-óleo (Figura 15 e Tabela A.1) (PARK et al., 2019). Conforme relatado anteriormente, uma maior vazão de biomassa conduz a uma menor troca térmica entre o leito fluidizado e o resíduo de sisal e aumenta o tempo de residência das partículas, causando reações secundárias de craqueamento que induzem à produção de água.

O efeito da pressão na composição do bio-óleo está relacionado com a difusão dos voláteis para fora dos poros das partículas de biomassa. Pressões mais altas limitam a transferência de massa no substrato sólido poroso, o que causa um maior tempo de residência dos produtos voláteis das reações de degradação primária. Este processo aumenta a velocidade das reações secundárias exotérmicas dos vapores de alcatrão, como craqueamento, oxidação parcial, repolimerização e condensação; conseqüentemente, o rendimento do bio-óleo diminui e o rendimento do carvão aumenta (ATEŞ; MISKOLCZI; SARICAOĞLU, 2015; BASILE et al., 2014; MELLIGAN et al., 2011; WAFIQ; REICHEL; HANAFY, 2016). À medida que a pressão aumentou (ensaios LLP - HHP), o rendimento de bio-óleo diminuiu de 16,94% em peso para 7,9% em peso e o rendimento de carvão aumentou de 17,62% em peso para 46,63% em peso (Tabela 5). As variações na pressão também causaram mudanças consideráveis na composição elementar do bio-óleo. A razão O/C aumentou e depois diminuiu à medida que a pressão aumentou, enquanto a razão H/C aumentou (1,43 para 1,50; Figura 12). Esses efeitos podem ter ocorrido devido à diminuição dos teores de ácidos orgânicos, fenólicos e catecóis e a ocorrência de reações de hidrogenação de aromáticos a alifáticos, respectivamente. Adicionalmente, a diminuição do teor de oxigênio resulta da diminuição do teor de água no bio-óleo (Figura 15 e Tabela A.1). O aumento da razão H/C devido ao aumento da pressão também está de acordo com os resultados de CGxCG e RMN.

O CGxCG – FID foi utilizado para caracterizar as amostras a fim de se obter mais informações sobre as classes de produtos presentes nos bio-óleos e suas relações com as condições operacionais da pirólise. Os cromatogramas representativos são apresentados na Figura A.1 e na Figura A.2 (Apêndices), e a Figura 16 apresenta os resultados da integração.



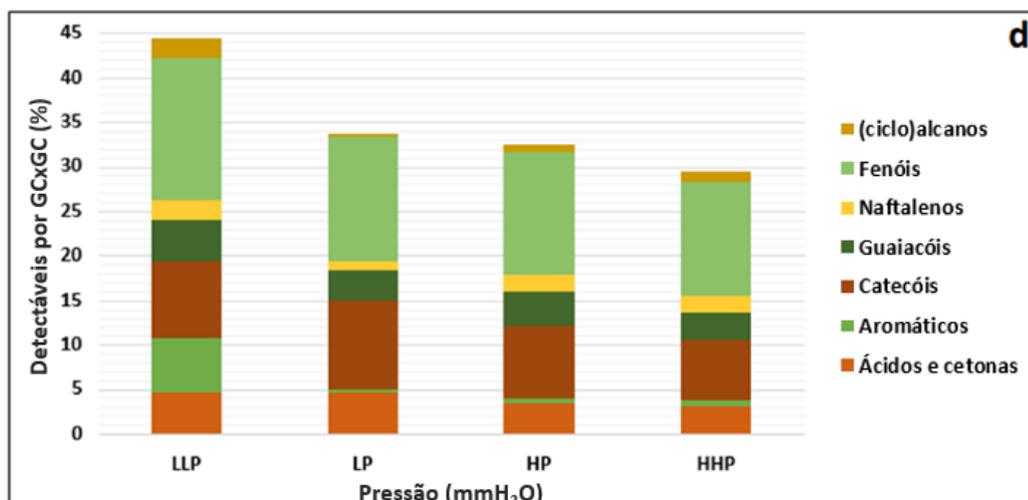


Figura 16 – Rendimentos dos monômeros por GCxGC-FID (% em peso de óleo) para os bio-óleos do resíduo do sisal produzidos sob diferentes condições: a) Vazão de N₂; b) Temperatura; c) Vazão de biomassa; d) Pressão.

A Figura 16a apresenta as classes de produtos dos bio-óleos da pirólise do resíduo do sisal produzidos sob diferentes vazões de gás. Pode-se observar que o aumento da vazão de gás afeta principalmente o teor de (ciclo)alcanos, naftalenos, guaiacóis, catecóis e ácidos/cetonas. O aumento da vazão de 8 para 9 Nm³/h leva a um aumento considerável de ácidos/cetonas e (ciclo)alcanos e uma diminuição de fenólicos. Conforme relatado anteriormente, isso significou um aumento nas razões O/C e H/C e pode ocorrer devido à inibição da pirólise secundária de ácidos/ésteres ativos causada pela diminuição do tempo de residência dos voláteis (CHEN et al., 2019). O aumento subsequente da vazão de gás para 14 Nm³/h causou uma diminuição substancial nos teores de ácidos/cetonas, naftalenos, guaiacol. De acordo com estudos anteriores de (CHEN et al., 2019) e (JOHANSSON et al., 2016), ácidos/ésteres são mais difíceis de condensar do que fenóis, e então menos ácidos/ésteres podem ser coletados quando a vazão é muito elevada. Portanto, o teor de ácidos no bio-óleo diminui. O aumento dos compostos oxigenados, como guaiacóis e catecóis, está de acordo com o aumento da razão O/C (conforme a Figura 13 e os resultados de RMN (Fig. 18)).

Em relação aos compostos detectáveis pela CGxCG, o aumento da vazão de N₂ causou um ligeiro aumento seguido por uma diminuição nos monômeros detectados, uma tendência oposta à do rendimento de bio-óleo, como mostra a Tabela 5. Além disso, a diminuição do tempo de residência do gás inibiu a ocorrência de repolimerização, aumentando o rendimento de monômeros. No entanto, apesar do menor tempo de residência a 14 Nm³/h, pode não ter sido suficiente para conceber a conversão completa da biomassa devido à ineficiência da

transferência de calor na superfície das partículas. Este fenômeno pode explicar a redução do teor de monômeros detectados e a maior produção de carvão quando a vazão de gás foi aumentada. Assim, a fim de se garantir a conversão completa da biomassa, os tempos de residência das partículas devem ser maiores que o tempo de residência dos voláteis (SCOTT et al., 1999). Em geral, a influência da vazão de gás no número de compostos detectáveis por CGxCG é limitada, conforme confirmado pelos resultados de GPC.

A distribuição das classes de produtos do bio-óleo de resíduo do sisal sob diferentes temperaturas é mostrada na Figura 16b. O efeito temperatura foi mais proeminente para alquilfenóis, guaiacóis e ácidos/cetonas do que as outras classes de compostos. Com o aumento da temperatura de pirólise de 450 para 500 °C, os teores de fenólicos, ácidos/cetonas e guaiacóis aumentaram. De acordo com estudos anteriores, o aumento da temperatura causa uma diminuição do teor de ácidos/ésteres e um aumento gradual do teor de fenóis, que pode ser explicado pela decomposição da lignina em altas temperaturas (YANG et al., 2007), seguida pela conversão de ácidos em CO ou CO₂ (ZHAO; JIANG; CHEN, 2017). Curiosamente, os resultados mostraram que um aumento no teor de ácidos é observado de 450 a 500 °C seguido por uma diminuição de 500 a 550 °C (Figura 16b). Esse comportamento implica que o bio-óleo do resíduo de sisal apresenta uma perda limitada de carbono para a fase sólida (coque) e gases não-condensáveis (CO, CO₂ e CH₄ principalmente). O aumento da razão O/C também evidenciou o aumento do teor de ácidos (observado na Figura 15, ensaios 1, 4 e 5, respectivamente) e o aumento do teor de alifáticos oxigenados observado nos resultados de RMN. Apesar de não ter influenciado significativamente no rendimento do bio-óleo, a temperatura mostrou-se predominante na definição da composição do produto líquido, uma vez que houve um aumento no percentual de moléculas detectáveis pela cromatografia bidimensional (de 28,17% em peso para 36,66% em peso). Este comportamento está de acordo com os resultados do GPC, nos quais ocorre uma redução progressiva do peso molecular médio (Mw), o que é indicativo de uma despolimerização substancial das moléculas durante a pirólise.

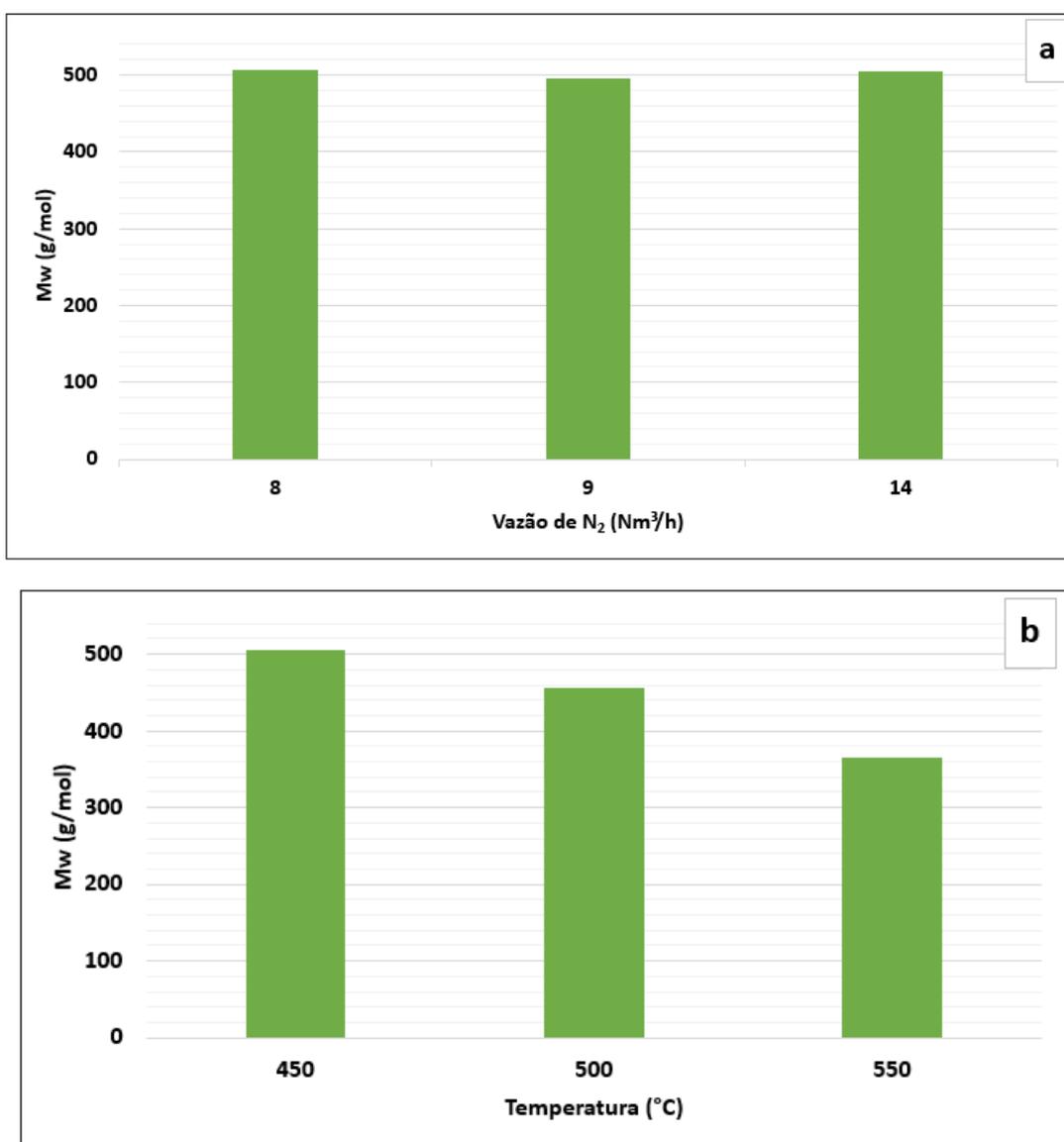
A Figura 16c mostra a distribuição das classes de componentes versus vazão de biomassa. Ao comparar os resultados variando a vazão de biomassa e a vazão de gás, as distribuições de composição dos bio-óleos de resíduo do sisal apresentaram diferentes variações entre os ensaios. À medida que o fluxo de biomassa aumenta, aumentam os teores de (ciclo)alcanos, naftalenos, guaiacóis e ácidos/cetonas; entretanto, as vazões de biomassa mais baixas favoreceram a formação de alquilfenóis e catecóis. A tendência do percentual de

compostos detectáveis por CGxCG foi a mesma do rendimento de bio-óleo. À medida que a vazão de biomassa aumentou de 610 para 1.000 g/h, a porcentagem de monômeros primeiramente aumentou e, em seguida, diminuiu quando a vazão de biomassa atingiu 1500 g/h. Este efeito provavelmente ocorreu devido à taxa de transferência de calor sólido-sólido e ao tempo de residência do gás pirolítico dentro do reator. O aumento da vazão de biomassa provoca uma maior formação de gases de pirólise, o que é responsável por um maior rendimento de bio-óleo; no entanto, diminui a formação de voláteis primários devido à menor taxa de transferência de calor sólido-sólido (ASADULLAH et al., 2013; JAMBEIRO et al., 2018). Assim, a diminuição de produtos de alto Mw (ou seja, não detectáveis por CG) formados no processo de pirólise primária (BASILE et al., 2014) causou um aumento na porcentagem de moléculas detectáveis por CGxCG, de 610 para 1.000 g/h. No entanto, o aumento da vazão de biomassa de 1.000 para 1.500 g/h provavelmente limitou a reação de pirólise, causando acúmulo de biomassa no interior do reator e, conseqüentemente, aumento do tempo de residência do gás de pirólise. Ao mesmo tempo, o aumento da vazão de biomassa causou um aumento na pressão do reator, o que ocasiona reações secundárias, ou seja, craqueamento, repolimerização, condensação, entre outras. Como resultado, a porcentagem de monômeros detectados e o rendimento de bio-óleo diminuíram quando a vazão de biomassa aumentou de 1.000 para 1.500 g/h.

O efeito da pressão de operação na distribuição das classes de produtos do bio-óleo do resíduo do sisal é apresentado na Figura 16d. A influência da pressão foi mais pronunciada para alquifenóis, catecóis, aromáticos e ácidos/cetonas do que para as outras classes de produtos, sendo as classes mencionadas favorecidas em pressões mais altas. Curiosamente, a pressão mais baixa avaliada forneceu o maior rendimento de fenólicos e aromáticos valiosos de baixo Mw (ou seja, 16,05 e 6,09% em peso, respectivamente), além da maior quantidade de moléculas detectáveis por GCxGC (discussão abaixo). Conforme relatado anteriormente, a influência da pressão na composição do óleo de pirólise está relacionada às dificuldades em liberar os componentes voláteis da superfície das partículas de biomassa. Por conseqüência, o aumento da pressão do sistema causa maior tempo de residência intrapartícula, promovendo reações secundárias como repolimerização e craqueamento (WAFIQ; REICHEL; HANAFY, 2016). Este fenômeno foi confirmado pela menor quantidade de espécies quantificadas por CGxCG – FID e pelos resultados de GPC em pressões mais elevadas. A pressão do sistema foi a variável operacional que exerceu a influência mais significativa na porcentagem de moléculas

detectáveis pela cromatografia bidimensional. Admiravelmente, o ensaio LLP promoveu o segundo maior rendimento de bio-óleo, a maior quantidade de monômeros detectáveis e a menor razão O/C deste estudo.

Os resultados do 2DGC mostraram variações consideráveis nas distribuições das classes de produtos e na porcentagem total de monômeros dos bio-óleos do resíduo de sisal em relação às condições do processo. A porcentagem de moléculas detectáveis atingiu 44,51% em peso na pressão mais baixa e 36,66% em peso a 500°C, em comparação com 28,17% em peso para o ensaio 1, indicando a existência de um grande número de moléculas de compostos de Mw mais altos (não detectáveis por CG). Esta tendência foi confirmada pela realização da análise GPC nas amostras (Figura 17).



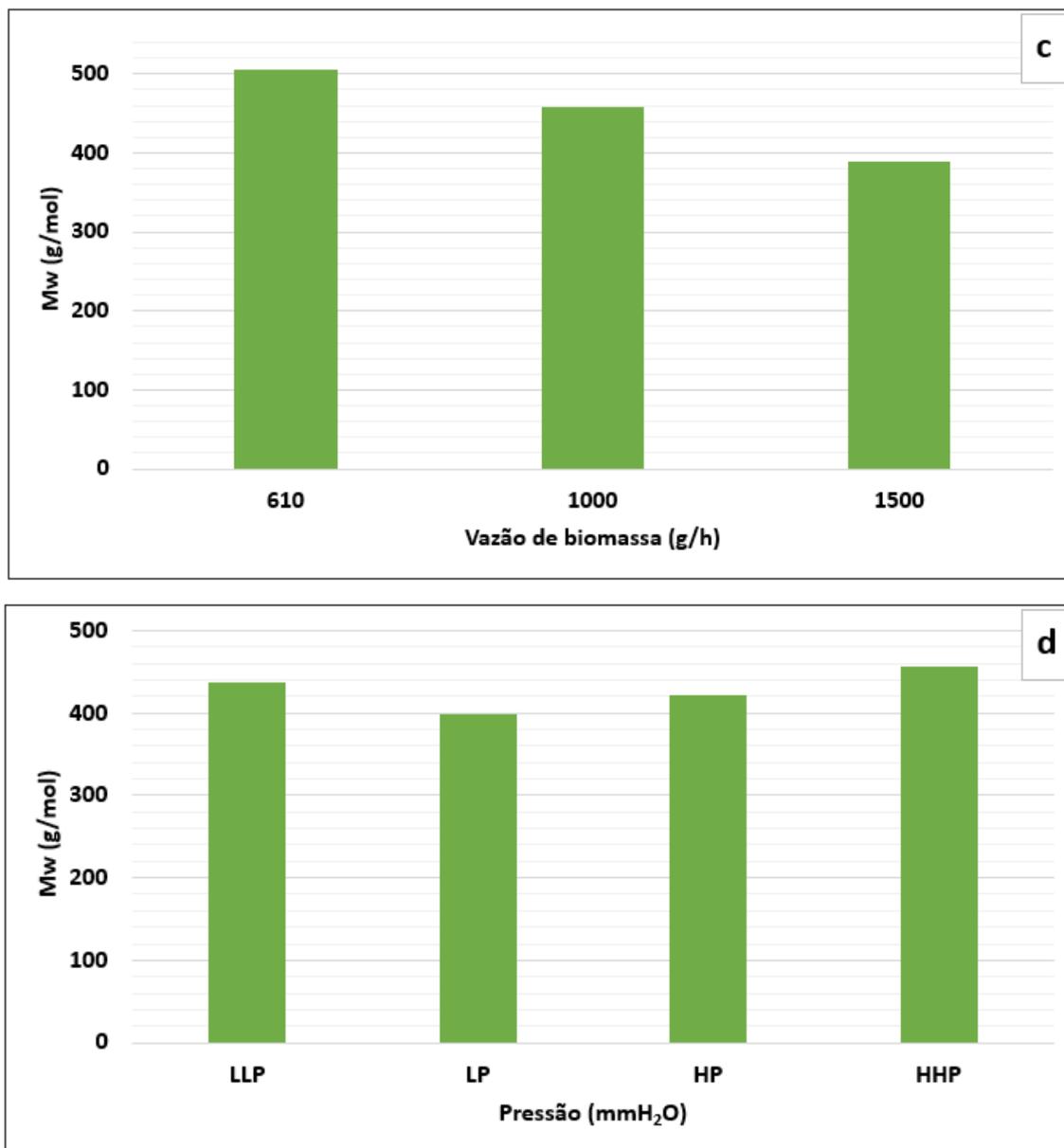


Figura 17 – Peso molecular médio (Mw) dos bio-óleos de resíduo de sisal produzidos sob diferentes condições de pirólise: (a) vazão de N₂; (b) temperatura; (c) vazão de biomassa; (d) pressão.

As condições de pirólise influenciam o Mw do bio-óleo de resíduo de sisal, que alcançou valores consideravelmente mais baixos ao longo dos experimentos. Portanto, isso indica o alto grau de despolimerização que ocorre durante as reações de pirólise. O Mw do bio-óleo de resíduo de sisal variou entre 365 e 506 g/mol, e a Figura 3a mostra seus valores para as diferentes vazões de N₂. Pode-se notar que o Mw permaneceu quase constante independentemente deste parâmetro de reação, indicando que a vazão do gás não influencia claramente o Mw. No entanto, a pequena variação nos valores de Mw apresentou correlação inversa com os resultados de CGxCG, em que a amostra com maior rendimento de monômeros

apresentou menor Mw (ou seja, 9 Nm³/h). Os bio-óleos de resíduo de sisal apresentaram variações significativas quando comparados os valores de Mw em diferentes temperaturas (ver Figura 17b). O efeito da temperatura de reação no Mw é visível, uma vez que temperaturas mais altas levaram a uma redução considerável no Mw devido à despolimerização substancial favorecida em temperaturas mais altas. Assim, o aumento da temperatura resultou na diminuição do Mw e no aumento dos compostos detectáveis por CGxCG. O Mw mais baixo foi obtido a 550°C (ou seja, 365 g/mol), com um dos maiores rendimentos de monômeros (ou seja, 35,45% em peso). A Figura 17c mostra o efeito da vazão de biomassa no Mw do bio-óleo do resíduo de sisal. Pode-se notar que o Mw diminuiu progressivamente quando a vazão de biomassa aumentou. Surpreendentemente, os resultados de GPC não estão alinhados com os resultados de CGxCG, no qual o aumento da vazão de biomassa causou primeiramente um aumento e em seguida uma diminuição na porcentagem de monômeros detectados. O GPC é recomendado para comparar óleos de pirólise produzidos usando mudanças incrementais nas condições de operação e fornece informações relevantes sobre a fração de Mw mais alta (DE MIGUEL MERCADER et al., 2011; HOEKSTRA et al., 2011). De acordo com a Figura A.3, para as amostras produzidas a 1000 e 1500 g/h (ensaios 3 e 6, respectivamente), a cauda de Mw mais alta é progressivamente reduzida em comparação com a amostra produzida a 610 g/h (ensaio 1), o que explica a redução do Mw. No entanto, a existência de moléculas com maior Mw no bio-óleo pode dificultar as análises CG/MS-FID e CG x CG – FID, nas quais apenas a fração volátil (< 400 g/mol) pode ser identificada (HOEKSTRA et al., 2011; LI et al., 2010). Assim, os picos do ensaio 6 em pesos moleculares em torno de 400 g/mol (ver Figura A.3) são deslocados para valores mais baixos do que os dos ensaios 1 e 3, o que resulta em uma quantidade menor de detectáveis via CGxCG. A Figura 17d mostra o Mw dos bio-óleos de resíduo de sisal em relação à pressão de operação. Observou-se um decréscimo seguido de um aumento de Mw como resultado do aumento de pressão. Conforme descrito na seção anterior, em pressões mais altas o tempo de residência dos voláteis dentro da partícula de biomassa é mais prolongado, aumentando a taxa de reações secundárias (ou seja, craqueamento, oxidação parcial, repolimerização e condensação). Além disso, a pressão inibe os processos de evaporação de produtos de alto peso molecular médio formados no processo de pirólise primária (BASILE et al., 2014). Portanto, pressões mais altas levaram à produção de bio-óleos com alto peso molecular médio.

A análise de TG é um método adequado para avaliar a volatilidade do óleo produzido a partir de processos de pirólise. Normalmente, a amostra de bio-óleo é aquecida em uma atmosfera inerte a temperaturas elevadas (cerca de 900°C), e a quantidade de resíduo sólido (fração não volátil) é determinada. Este valor mede a tendência de coqueificação do bio-óleo, e um valor mais alto significa menor estabilidade térmica (YIN et al., 2016, 2017). Os resultados da análise de TG dos bio-óleos de resíduos de sisal são apresentados na Figura 18.

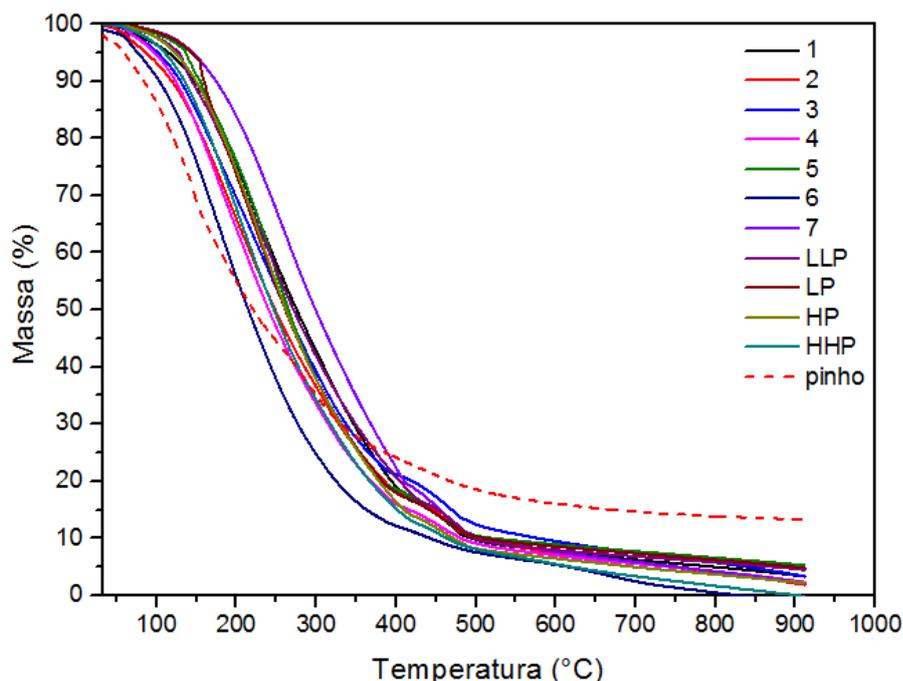


Figura 18 – Curvas de TG dos bio-óleos do resíduo do sisal e do bio-óleo de pinho.

A perda de massa ocorre predominantemente entre 100 e 500 °C para todas as amostras, comportamento típico para óleos de pirólise. Os resíduos de TG dos bio-óleos do resíduo de sisal, por outro lado, foram consideravelmente menores (0,1 – 6,4% em peso), o que significa maior estabilidade térmica em relação ao óleo de pinho. No entanto, as diferenças entre a volatilidade das amostras de bio-óleo de resíduo de sisal são visíveis, e os resultados detalhados são mostrados na Figura 19.

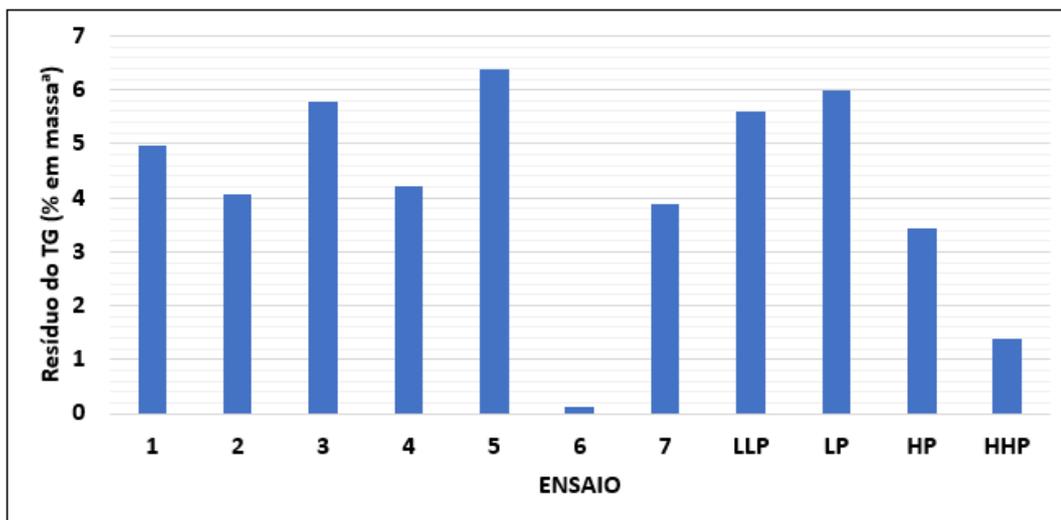


Figura 19 – Resíduo do TG do bio-óleo de pinho e do resíduo do sisal. ^aDefinido como a massa residual a 800 °C.

Pode-se notar que a volatilidade não é uma função explícita das condições de reação, embora sejam observadas variações significativas entre os ensaios. Por exemplo, a vazão de biomassa e a vazão de nitrogênio mais elevadas (ensaios 6 e 7, respectivamente) produziram os bio-óleos com menor resíduo de TG (0,1; 3,9 % em massa), enquanto o maior valor de resíduo de TG foi obtido na temperatura mais alta (ou seja, 6,4 % em massa). De um modo geral, os resultados indicam que os bio-óleos do resíduo de sisal apresentam alta estabilidade térmica, característica positiva para os óleos de pirólise.

As variações na composição molecular do bio-óleo do resíduo do sisal devido à mudança das condições de operação também foram investigadas por RMN HSQC e RMN ¹³C. Os espectros de RMN HSQC foram divididos em regiões relacionadas a grupos químicos (ou seja, alifáticos, alifáticos oxigenados e aromáticos) e integrados de acordo com o método Ingram (INGRAM et al., 2008), e os resultados da integração são apresentados na Figura 20. Os espectros de RMN ¹³C de todos os bio-óleos do resíduo de sisal são apresentados na Figura A.4 e na Figura A.5, e os dados de integração são apresentados na Tabela A.3.

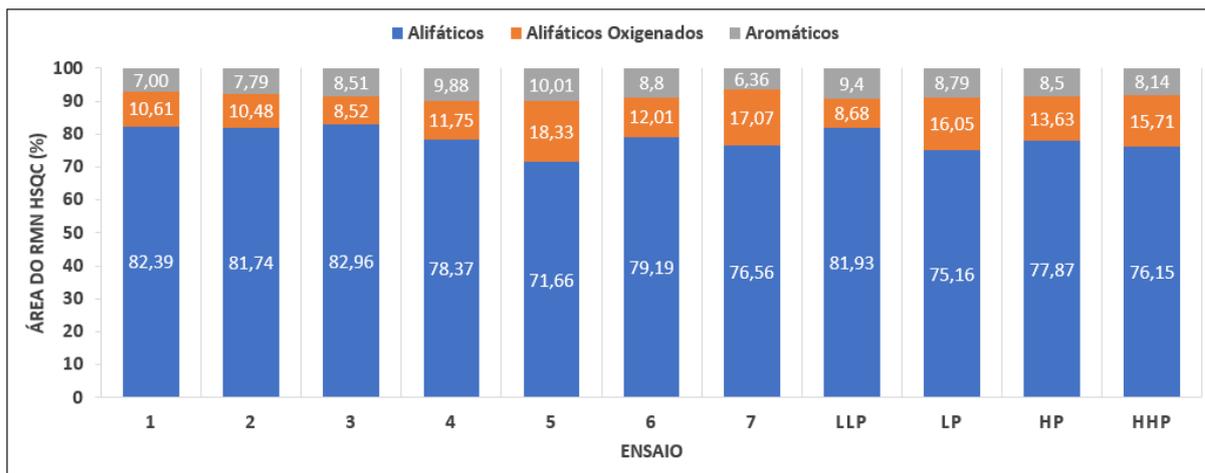


Figura 20 – Dados da integração do RMN HSQC.

Os resultados da integração mostraram variações relevantes entre as amostras de bio-óleo do resíduo do sisal. Com relação à vazão de N_2 (ensaios 1, 2 e 7), observou-se um leve aumento e, em seguida, uma diminuição no teor de carbonos de alquila à medida que a vazão de gás aumentou. Ao mesmo tempo, o teor de aromáticos diminuiu à medida que a vazão de gás aumentou de 8 para 14 Nm^3/h . Esses efeitos estão de acordo com as análises CGxCG e análise elementar. Um aumento substancial nos grupos metoxi também foi observado, significando um aumento nos oxigenados alifáticos (ver Figura 20 e Tabela A.3 para detalhes). Os resultados referentes aos bio-óleos produzidos sob diferentes temperaturas (ensaios 1, 4 e 5) mostraram um aumento monotônico no teor de oxigenados alifáticos, assim como no teor de aromáticos com o aumento da temperatura. Ao mesmo tempo, os sinais de carbonos dos grupos alquila diminuíram com o aumento da temperatura. Portanto, temperaturas mais altas favoreceram as reações de desidrogenação de alifáticos a aromáticos, conforme comprovado pela análise elementar. Os resultados referentes à pressão do sistema também mostram variações relevantes na composição molecular do bio-óleo de resíduo de sisal. Os dados confirmam uma redução progressiva no teor de aromáticos à medida que a pressão aumentou (de LLP para HHP), enquanto os compostos de carbonos vinculados aos grupos alquila primeiramente diminuíram e depois aumentaram progressivamente, de acordo com os resultados de CGxCG. A razão alifático/aromático, definida como a razão entre a área de carbonos alifáticos (δ 54-1 ppm) e carbonos aromáticos (δ 163-100 ppm), indicou uma desidrogenação de alifáticos para aromáticos que ocorreu durante a pirólise, conforme confirmado pela análise elementar. Importantes relações processo-produto podem ser identificadas com base na composição química (CGxCG, RMN), nos dados de peso molecular

(GPC) e na composição elementar dos bio-óleos do resíduo de sisal. Embora tenha exercido efeito positivo no rendimento de monômeros e no peso molecular médio, a temperatura causou o aumento da razão O/C e um aumento limitado no rendimento de bio-óleo. Assim, a temperatura mais alta forneceu o bio-óleo mais despolimerizado (o menor Mw), enquanto o segundo maior rendimento de monômeros foi obtido a 500 °C. Ao mesmo tempo, o aumento da temperatura levou a um aumento de alquilfenóis, catecóis, ácidos orgânicos e favoreceu reações de desidrogenação de alifáticos a aromáticos. A vazão de gás foi o parâmetro que apresentou a influência mais limitada na composição do bio-óleo do resíduo de sisal. A razão O/C aumentou devido ao aumento da vazão de gás, enquanto o rendimento do bio-óleo apresentou um pico mínimo em 9 Nm³/h.

Em relação aos resultados de CGxCG, observou-se um aumento no número de compostos oxigenados, corroborado pelos dados de RMN, e o rendimento de monômeros apresentou comportamento contrário em relação ao rendimento de bio-óleo. A vazão de biomassa se mostrou um parâmetro significativo para a obtenção de um elevado rendimento de bio-óleo, com baixo teor de oxigênio e alto teor de produtos de baixo Mw com valor agregado. A 1000 g/h, este estudo identificou o maior rendimento de bio-óleo (18,02% em peso) e uma das menores razões O/C (0,12). Os resultados de CGxCG e RMN mostraram um aumento no rendimento de monômeros à medida que a vazão de biomassa aumentou de 610 para 1000 g/h e maiores quantidades de alifáticos, naftalenos aromáticos e alquilfenóis. Além disso, os dados do GPC mostraram uma redução progressiva do peso molecular médio com o aumento da vazão de biomassa. Os melhores resultados foram obtidos nos experimentos variando a pressão do sistema, principalmente nas condições de pressões mais baixas. A pressão mais baixa (ensaio LLP) mostrou o segundo maior rendimento de bio-óleo, a menor razão O/C e a maior quantidade de compostos detectáveis por 2DCG. Para esta condição, 44,51% em massa do bio-óleo eram monômeros, conforme identificado pelas análises de CGxCG. A maioria das moléculas detectadas por CG pertence aos grupos alquilfenóis, aromáticos (com os maiores rendimentos deste estudo) e catecóis. Os resultados de GCP mostraram valores de Mw consideravelmente baixos (< 460 g/mol), com um pico mínimo no ensaio LP (ou seja, 399 g/mol).

Capítulo 4

Hidrotratamento catalítico de bio-óleos utilizando catalisadores bimetálicos de Ni-Cu suportados em Al-MCM-41

4. HIDROTRATAMENTO CATALÍTICO DE BIO-ÓLEOS UTILIZANDO CATALISADORES BIMETÁLICOS DE NI-CU SUPORTADOS EM AL-MCM-41

O Capítulo 4 apresenta o estudo do desempenho dos catalisadores de Ni-Cu suportados em Al-MCM-41 na hidredesoxigenação catalítica dos bio-óleos do resíduo do sisal e de pinho. Um catalisador comercial de Ru/C foi utilizado como referência devido ao seu excelente desempenho na valorização de bio-óleos por HDO (DE MIGUEL MERCADER et al., 2011; VENDERBOSCH et al., 2010; WILDSCHUT et al., 2010; WILDSCHUT; MELIÁN-CABRERA; HEERES, 2010). As propriedades dos bio-óleos melhorados por meio da utilização do Ru/C foram comparadas com aquelas obtidas com os catalisadores Ni-Cu/Al-MCM-41. As propriedades dos bio-óleos após o hidrotreatamento foram determinadas por meio de várias técnicas, incluindo GCxGC-FID, HSQC-NMR, análise elementar, GPC e TGA para obter informações sobre as mudanças nas composições moleculares dos óleos melhorados. Além disso, os catalisadores testados foram caracterizados por meio de análises como DRX, TPR, NH₃-TPD, entre outras, a fim de se avaliar a atividade e estabelecer relações com as características do produto obtido.

4.1 Materiais e Métodos

4.1.1 Materiais

O bio-óleo de pinho foi fornecido pelo *Biomass Technology Group* (BTG, Enschede, Holanda). O bio-óleo de resíduo de sisal foi produzido em uma unidade de pirólise de leito fluidizado em escala piloto descrita detalhadamente em trabalhos anteriores realizados pelo grupo (JAMBEIRO et al., 2018; SANTANA et al., 2022; SANTOS et al., 2022). Para este trabalho, a amostra de bio-óleo utilizada foi produzida com base em outro trabalho recente (PEREIRA et al., 2022), sendo obtida nas mesmas condições do bio-óleo de maior rendimento (18,02% em peso). As principais propriedades do bio-óleo de pinho e do bio-óleo de resíduo de sisal foram determinadas e são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades relevantes dos bio-óleos utilizados neste trabalho.

	Pinho	Resíduo do sisal
Teor de água (%)	25.91	12.92
Composição elementar (%)^a		
C	41.86	70.24
H	7.69	9.30
O^b	50.41	17.38
N	0.00	2.97
S	0.04	0.12
H/C, molar	1.38	1.47
O/C, molar	0.49	0.13

^aPorcentagem em peso em base seca. ^bPor diferença.

O catalisador de Ru/C (5% em peso de Ru, dp = 122 µm) foi obtido da Sigma-Aldrich. O hidrogênio foi um dos principais reagentes e tinha a pureza maior do que 99,99%. Tetrahydrofurano (THF), éter di-n-butílico (DBE), clorofórmio-d (99,96 átomo % D) foram os solventes utilizados neste trabalho (Sigma-Aldrich).

4.1.2 Síntese dos catalisadores

O Al-MCM-41 foi preparado pelo método hidrotérmico, e os detalhes são relatados no trabalho de (LENSVELD et al., 2001). Para esta síntese, duas soluções diferentes foram previamente preparadas. Para a solução A, 11,68 g de SiO₂ (Aerosil 200) e 3,71 g de NaOH foram dissolvidos em 66 mL de água, sob agitação por 2h a 60 °C. A Solução B foi preparada com 1,458 g de Al₂(NO₃)₃ e 17,11 g de CTMABr, dissolvidos em 100 mL de água sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. A solução B foi adicionada por gotejamento à solução A, sob agitação durante 1h e temperatura ambiente. A solução obtida foi mantida a 100 °C por 4 dias em uma autoclave de Teflon. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e o pH foi ajustado para 9-10, com ácido sulfúrico (30% em peso). Por fim, a amostra foi lavada com água ultrapura, seca a 100 °C e calcinada em atmosfera de ar (vazão de 100 mL/min) a 550 °C por 6h (taxa de aquecimento de 5 °C/min). A razão molar para o suporte é 1,0 CTMABr : 4SiO₂ : 2NaOH : 200 H₂O, e a razão Si/Al é 50.

Os catalisadores monometálicos de Ni e Cu foram preparados por impregnação úmida do suporte com soluções aquosas dos sais metálicos. Estas soluções foram adicionadas gota a gota ao suporte. A preparação dos catalisadores bimetálicos de Ni-Cu, por sua vez, envolveu

impregnações consecutivas de metais. Os catalisadores bimetálicos de Ni e Cu foram preparados com 20% de Ni e os teores de cobre de 5, 10, 15 e 20%; os catalisadores monometálicos, por sua vez, tiveram 20% de Ni e 20% de Cu. Os precursores metálicos foram o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, pureza > 98,5%) e o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, pureza 99,0-104%). Após a impregnação, os catalisadores foram secos a 110 °C por 24h e, em seguida, calcinados a 600 °C por 12h.

4.1.3 Caracterização dos catalisadores

As amostras de catalisadores foram analisadas por meio de várias técnicas, entre outras a Redução por Temperatura Programada (TPR), Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Raio-X dispersivo de energia (MEV-EDX) e Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (NH_3 -TPD).

Os padrões de difração de raios X (DRX) foram obtidos por meio de um difratômetro D8 Advance (Bruker, Alemanha) usando radiação $\text{CuK}\alpha$ monocromática ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e detector linear Lynexeye (1D). Os padrões de difração foram registrados por varredura com incrementos de $0,02^\circ$ em uma faixa de ângulo 2θ de 15° a 80° usando um período de acumulação de 1 s por medição.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K foram medidas com um Sistema de Porosimetria e Área de Superfície Acelerada Micromeritics ASAP® 2420. Todas as amostras de catalisadores foram previamente desgaseificadas por 6 h a 200 °C sob condição de vácuo.

As medições de Área Superficial Específica (BET) foram realizadas em um equipamento de porosimetria e área superficial acelerada Micromeritics ASAP® 2420. A área superficial específica e o tamanho dos poros do catalisador foram calculados pelos métodos Brumauer–Emmett–Teller (BET) e Barrett–Joyner–Halanda (BJH), respectivamente.

A redução programada de temperatura (TPR) foi realizada em Micromeritics AutoChem II 2920. As amostras de catalisador (0,1 g) foram colocadas em um reator de quartzo de tubo em U e aquecidas sob atmosfera redutora (10% em volume de H_2 em ar a um fluxo de 30 ml/min) com uma taxa de aquecimento constante de $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até 700 °C. A concentração de hidrogênio na corrente de saída durante a redução foi medida usando um TCD.

A carga metálica dos catalisadores foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) em um Philips PW 1480 XRF equipado com o software UniQuant 4.

4.1.4 Hidrotratamento Catalítico dos Bio-óleos em Autoclave

As reações de hidrotratamento catalítico com os bio-óleos foram realizadas em um reator Paar de 100 mL equipado com um agitador suspenso. O reator foi alimentado com 0,75 g de catalisador, que foi pré-reduzido a 20-30 bar de H₂, à temperatura de 400 °C por 1h. Posteriormente, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e 15 g de bio-óleo foram injetados a partir de um recipiente de alimentação com gás nitrogênio pressurizado. O reator foi então purgado três vezes e, subsequentemente, pressurizado com 100 bar de H₂ à temperatura ambiente. Finalmente, o reator foi aquecido até a temperatura de reação (350 °C), com uma taxa de aquecimento de cerca de 10 °C/min e sob agitação constante de 1000 rpm.

A reação de hidrodessoxigenação durou 4 h e posteriormente o sistema foi resfriado à temperatura ambiente. A pressão final foi registrada para os cálculos do balanço de massa e a fase gasosa foi coletada em uma bolsa de gás de 3 L, para futura análise da composição do gás. O reator foi aberto e o produto foi coletado, centrifugado a 4500 rpm, por 20 min, para separar as fases aquosa, orgânica (produto oleoso) e sólida (incluindo o catalisador usado). Os pesos das fases foi determinado para os cálculos do balanço de massa.

4.1.5 Caracterização do Produto Líquido (Fase Orgânica)

A composição elementar da alimentação e do produto foi determinada usando um analisador elementar de modelo EuroVector EA3400 Series CHNS-O com acetanilida como padrão de referência. A quantidade de oxigênio foi determinada por diferença. Todas as análises foram realizadas pelo menos em duplicata e o valor médio foi relatado.

O teor de água foi determinado por titulação Karl-Fischer usando um Metrohm 702 SM Titrino. A amostra (cerca de 0,01g) foi injetada em uma câmara de vidro contendo o solvente Hydranal (Riedel de Haen) por meio de uma seringa de 1 mL. As titulações foram realizadas usando um titulante Hydranal 5 (Riedel de Haen). Água Milli-Q foi usada para calibração. Todas as medidas foram realizadas três vezes e o valor médio foi relatado.

Os dados de TGA da alimentação e dos produtos líquidos foram determinados usando um analisador TGA-50 Shimadzu TGA/DTA. As amostras (1,5 mg) foram aquecidas em atmosfera de nitrogênio com taxa constante de 10 °C/min, entre 30 e 900 °C.

Os espectros de RMN HSQC foram registrados por um Varian Unity Plus (400 MHz) com os seguintes parâmetros: largura de varredura de 11 ppm em F2 (1H), largura de varredura de 220 ppm em F1 (13C), 16 varreduras, incrementos de 1024 e um tempo total de aquisição de cerca de 4h. A preparação da amostra envolveu a dissolução de 0,01 g de amostra com 0,1 g de CDCl₃ (clorofórmio deuterado).

Os espectros RMN-¹³C foram obtidos em um espectrômetro Bruker NMR (600 MHz) usando um pulso de 90° e uma sequência de desacoplamento inversa com atraso de relaxamento de 5 s, largura de varredura de 220 ppm e 2.048 varreduras, com um tempo total de aquisição de 3,5 h e tetrametilsilano (TMS) como referência. A preparação da amostra envolveu a dissolução de 0,01 g de amostra em 0,1 g de clorofórmio deuterado (CDCl₃).

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa com detector de ionização de chama (CG/MS-FID) foi realizada em um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard 5890 equipado com um detector seletivo quadrupolo Hewlett-Packard 6890 MSD acoplado (taxa de divisão de 1:25). O hélio foi utilizado como gás de arraste para a realização das análises, com fluxo de 2 mL/min. Uma coluna capilar RTX-1701 (30m × 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme) foi usada para separar os analitos. As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas para 280 °C. O forno do cromatógrafo foi programado para manter a temperatura em 40 °C por 5 minutos e, em seguida, aumentá-la a uma taxa de 3 °C/min até atingir 250 °C, sendo então mantida por 10 minutos. O éter di-n-butílico (DBE) foi utilizado como padrão interno para quantificação do grupo principal de compostos. Todas as amostras foram diluídas cerca de 20 vezes com uma solução de 500 ppm de DBE em tetrahydrofurano (THF).

As classes de compostos presentes nas fases oleosas do hidrotreatamento foram analisadas via GC x GC-FID em um cromatógrafo de modelo GC x GC “trace” (Interscience) equipado com um sistema de armadilha criogênica e duas colunas: RTX-1701 (30 m, 0,25 mm i.d. e um filme de 0,25 µm), e Rxi-5Sil MS (120 cm, 0,15 mm i.d. e um filme de 0,15 µm). Um modulador de jato duplo foi aplicado, usando dióxido de carbono para capturar as amostras. O

hélio foi usado como gás de arraste (vazão contínua de 0,8 ml/min). A temperatura do injetor e a temperatura do detector foram ajustadas para 280 °C. A temperatura do forno foi mantida a 40 °C por 5 min, em seguida elevada até 250 °C, a uma taxa de 3 °C/min. A pressão foi ajustada em 0,7 bar, a 40 °C, e o tempo de modulação foi de 6 s. A quantificação dos principais grupos de compostos como, por exemplo, aromáticos, alcanos, alquilfenólicos, foi realizada a partir de um fator de resposta relativo médio (RRF) por grupo de componentes em relação a um padrão interno (éter di-n-butílico, DBE). Para as análises, todas as amostras foram diluídas, em torno de 20 vezes, com THF e 500 ppm de éter di-n-butílico (DBE) foi usado como padrão interno.

A análise de cromatografia de permeação em gel (GPC) dos bio-óleos e dos produtos líquidos foi realizada usando um sistema Agilent HPLC 1100, equipado com um detector de índice de refração. Foram utilizadas três colunas em série do tipo MIXED-E 300 mm; 7,5 mm i.d.). Padrões de poliestireno foram usados para calibração. Na preparação das amostras para a análise, 0,05 g do óleo foi dissolvido em 4 mL de THF acrescentando-se 2 gotas de tolueno como referência externa e posteriormente filtrado com um filtro de seringa antes da injeção (poro de 0,2 µm).

4.1.6 Determinação do consumo de hidrogênio e da atividade do catalisador

O cálculo do consumo de hidrogênio foi realizado de acordo com o procedimento relatado por (ARDIYANTI et al., 2011), que se baseia na pressão e temperatura registradas, assim como na composição da fase gasosa utilizando a lei do gás ideal. Inicialmente, calcula-se o número de mols de H₂ no reator Parr com base na Equação 1:

$$n_{H_2, inicial} = \frac{V_{capa\ de\ gás} \cdot P_{inicial}}{R \cdot T_{inicial}} \quad (1)$$

Após a reação, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e a pressão final foi registrada. De posse da composição conhecida do volume de gás por CG, a quantidade de H₂ no final da reação é determinada por meio da Equação 2:

$$n_{H_2, final} = y_{H_2, final} \frac{V_{capa\ de\ gás} \cdot P_{final}}{R \cdot T_{final}} \quad (2)$$

A partir dos resultados das Equações 1 e 2, o consumo de H₂ por kg de bio-óleo de entrada foi calculado utilizando-se a Equação 3:

$$\text{consumo } H_2 = \frac{(n_{H_2, \text{inicial}} - n_{H_2, \text{final}}) \times ((R \cdot 298K / 1 \text{ atm}))}{m_{OP, \text{inicial}}} \quad (3)$$

A atividade do catalisador, por fim, é calculada utilizando o consumo de H₂, a massa de metal presente no catalisador e o tempo de reação com base na Equação 4. No caso dos catalisadores bimetálicos, utiliza-se a soma dos metais.

$$\text{Atividade do catalisador} = \frac{\text{consumo } H_2}{g_{\text{metal}} \cdot h} \quad (4)$$

4.2 Resultados e Discussão

4.2.1 Caracterização dos Catalisadores

A análise de DRX foi realizada para verificar a formação da estrutura mesoporosa do Al-MCM-41, representada pelo padrão a baixos ângulos. O padrão mostrado na Figura 21 exibiu um pico de difração principal atribuído ao plano cristalino (1 0 0), assim como três picos de difração de Bragg de baixa intensidade atribuídos aos planos cristalinos (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0), correspondendo à formação da estrutura mesoporosa hexagonal ordenada de Al-MCM-41. Por outro lado, não foi observado outro pico de alto ângulo, indicando incorporação de Al na estrutura, conforme relatado em estudos anteriores (SHU et al., 2015; TAGHVAEI et al., 2021; ZHOU et al., 2015).

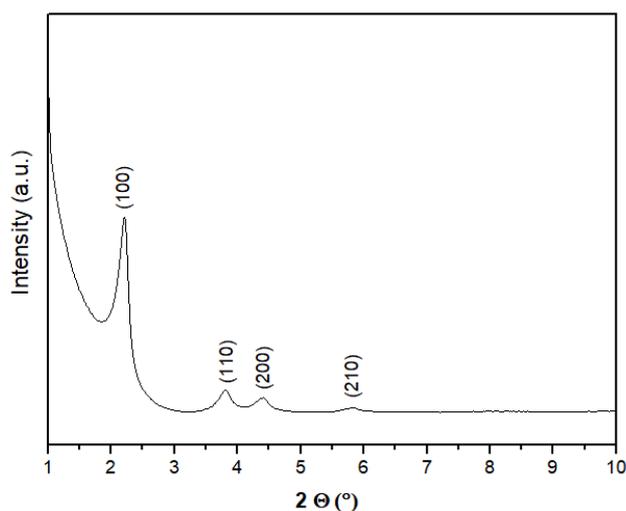


Figura 21 - Difratograma de raios-x de baixo ângulo da Al-MCM-41 calcinada.

A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do suporte é mostrada na Figura 22, e coincidiu com a isoterma de sorção tipo IV de acordo com a IUPAC, com laço de histerese H1

na pressão relativa de 0,41, assim como uma absorção de N₂ na pressão relativa de 0,3 a 0,4, relacionada à condensação capilar. Essas isotermas correspondem a mesoporos cilíndricos tipicamente encontrados em materiais MCM-41 (ALOTHMAN, 2012; BROEKHOFF, 1979; NAIK et al., 2010; WACHARASINDHU et al., 1998). A distribuição do tamanho dos poros, por sua vez, foi de cerca de 3,2 nm e a área superficial por BET foi de 931 m²/g.

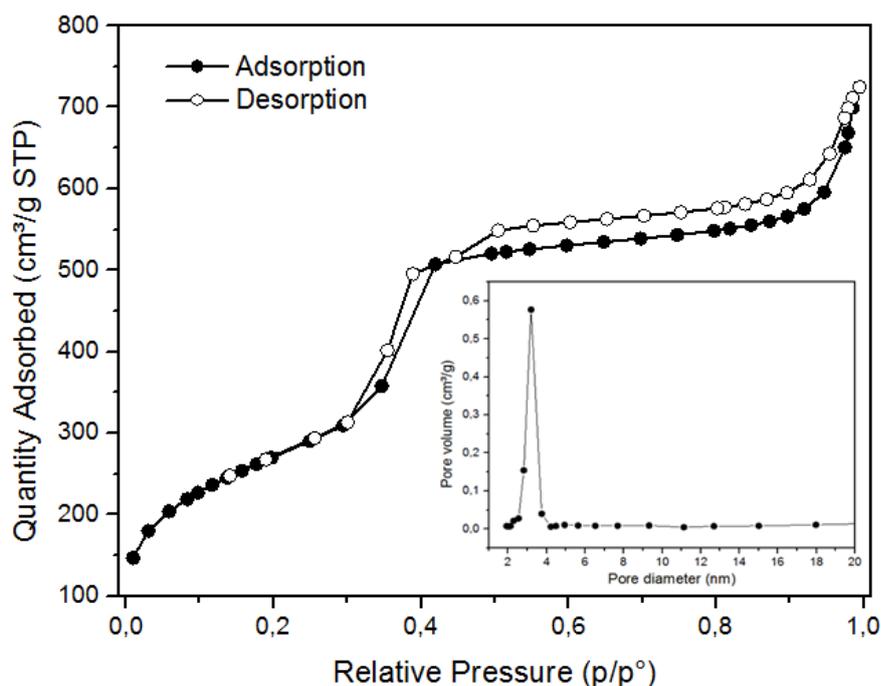


Figura 22 – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do suporte Al-MCM-41.

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida dos precursores de Ni e Cu na forma de nitratos metálicos no suporte Al-MCM-41. A carga de metal para os catalisadores foi determinada por XRF e está resumida na Tabela 7. O teor total de metais ativos foi superior a 20% em peso em todos os casos e de até 50% em peso para o catalisador bimetálico com maior quantidade de Ni e Cu. As áreas superficiais específicas do suporte e catalisadores após a calcinação foram determinadas por BET e os resultados também são fornecidos na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição e área superficial dos catalisadores.

Código	Teores dos metais, %		Área superficial (m ² /g)	Volume de poros por BJH (cm ³ /g)
	Ni	Cu		
Al-MCM-41	-	-	983	1,198
20Ni	29,38	-	610	0,500
20Ni5Cu	19,87	4,90	127	0,076
20Ni10Cu	18,50	8,82	516	0,461
20Ni15Cu	23,85	17,57	540	0,472

20Ni20Cu	24,83	25,13	479	0,558
20 Cu	-	21,24	391	0,420

A Tabela 7 mostra que a área superficial não segue um padrão claro com o aumento da quantidade de carga de metal. Entretanto, observa-se que ocorreu uma redução da área superficial em relação ao suporte, o que sugere que a estrutura dos poros e a superfície do suporte são ocupadas pelas espécies metálicas dispersas. Segundo (CARRARO et al., 2019; TAGHVAEI et al., 2021), a incorporação de nanopartículas e/ou aglomerados de óxido de níquel podem bloquear os canais dos mesoporos, levando à diminuição do volume de poro e da área superficial.

Com o objetivo de avaliar de maneira mais aprofundada os parâmetros texturais dos catalisadores, foi utilizada a adsorção-dessorção de N_2 . As isotermas de adsorção-dessorção e a distribuição de tamanho de poro das amostras após a adição do Ni e do Cu estão mostradas nas Figuras 23 e 24.

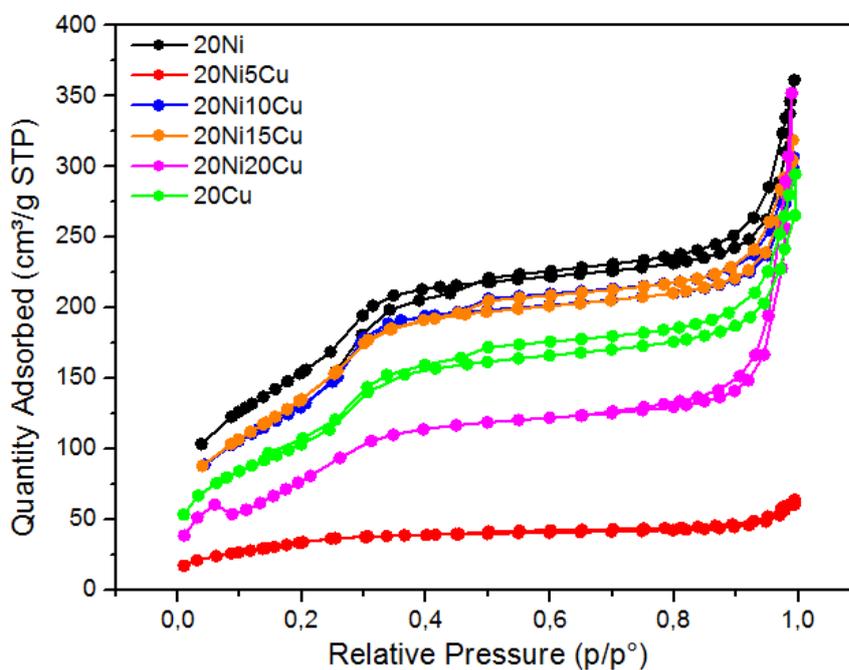


Figura 23 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores de Ni-Cu/Al-MCM-41.

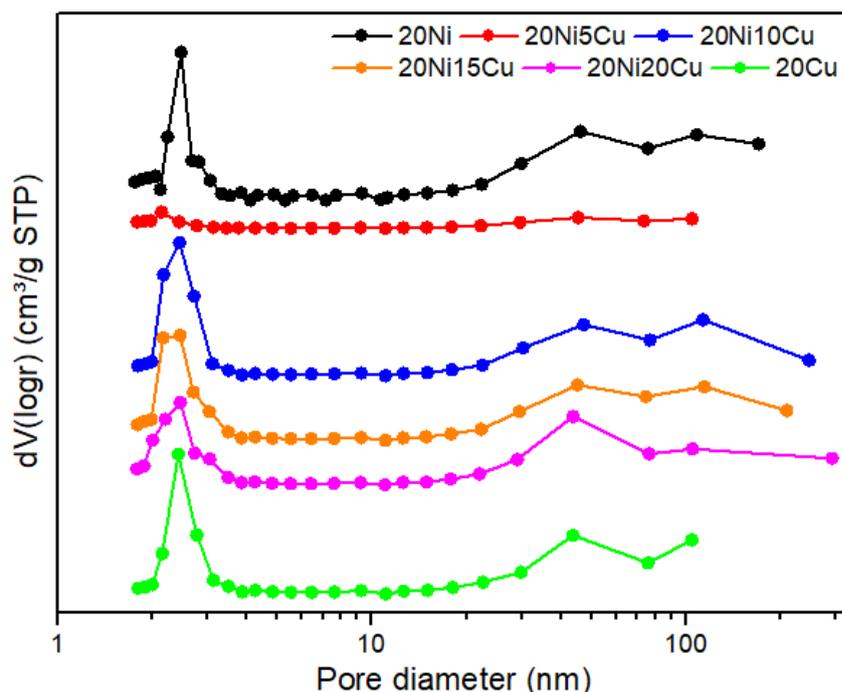


Figura 24 – Curvas de distribuição de tamanho de poros por BJH dos catalisadores de Ni-Cu-Al-MCM-41.

A Figura 23 mostra que após a impregnação do suporte Al-MCM-41 pelo Ni e Cu com cargas distintas, foram observadas isotermas tais quais à da Al-MCM-41 (Figura 22), indicando que houve a manutenção da estrutura ordenada. Foi observada também uma inflexão acentuada na pressão relativa (p/p_0) entre, aproximadamente, 0,8 e 1,0, resultado da condensação capilar no interior dos mesoporos. Tipicamente, essa inflexão é característica dos materiais mesoporosos (KARNJANAKOM et al., 2017). As distribuições de tamanho de poros, ilustradas na Figura 24, indicaram que as amostras possuem distribuições estreitas de tamanho de poro, com um tamanho médio de aproximadamente 2,4 nm, em concordância com a literatura para catalisadores suportados em Al-MCM-41 (KARNJANAKOM et al., 2017; TAGHVAEI et al., 2021).

A redução à temperatura programada (TPR) permite determinar as fases redutíveis dos catalisadores (Figura 25). Para o catalisador monometálico de Ni (20Ni), foram encontrados dois picos em torno de 430 °C e 600 °C, representando a redução de Ni(II) à espécie Ni(0) (TRAN et al., 2016a; WOJCIESZAK et al., 2004) e a redução da forma catiônica do níquel e dos pequenos aglomerados ou nanopartículas de NiO dispersos nos canais mesoporosos do suporte (CARRARO et al., 2016; MORTENSEN et al., 2011; TRAN et al., 2016b; WU CHUNFEI et al., 2011), respectivamente. No caso do perfil do catalisador monometálico de Cu (20Cu), obteve-se um pico largo e agudo em 290 °C e um pequeno pico em torno de 230 °C

no ombro esquerdo do pico dominante, o que pode ser atribuído à redução do Cu(II) em Cu(0) metálico (ARDIYANTI et al., 2012b, 2016a; POPA et al., 2015).

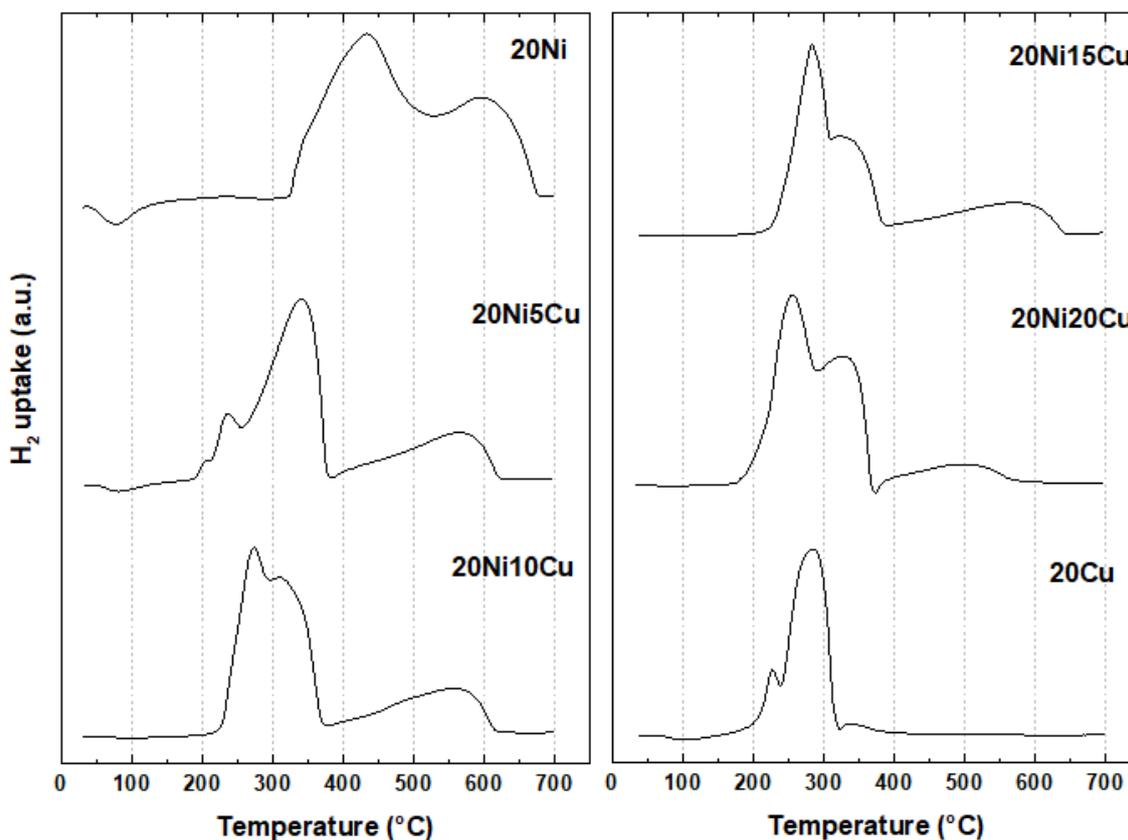


Figura 25 – Perfis de redução dos catalisadores mono e bimetalicos de Ni e Cu suportados em Al-MCM-41.

Os perfis de TPR dos catalisadores suportados em Al-MCM-41 apresentam mais de um pico de temperatura de consumo máximo de hidrogênio devido a parte dos metais estarem mais acessíveis a redução e o restante deles apresentarem maior interação com o suporte, sendo reduzidos a temperaturas mais elevadas. Sendo assim, percebe-se que os catalisadores bimetalicos são mais facilmente reduzidos do que o Ni monometálico, já que possuem temperaturas de redução mais baixas e a redução da temperatura depende do teor de cobre no material. Por exemplo, para 20Ni5Cu a temperatura mais alta é identificada a 560 °C, enquanto para o catalisador 20Ni20Cu ela é de aproximadamente 500 °C. Os picos agudos abaixo de 300 °C estão relacionados à redução de Cu(II) a Cu(0), enquanto os picos acima dessa temperatura estão relacionados à redução de Ni(II) a Ni(0) e à redução de espécies Ni_xCu_{1-x} (ARDIYANTI et al., 2012a; YAKOVLEV et al., 2009).

A difração de raios-X (DRX) foi aplicada para obter informações sobre os estados de oxidação durante a redução do catalisador. Os catalisadores foram previamente reduzidos de

acordo com o método relatado na Seção 4.1.4 e os resultados foram comparados com os catalisadores oxidados. Os difratogramas se encontram na Figura 26.

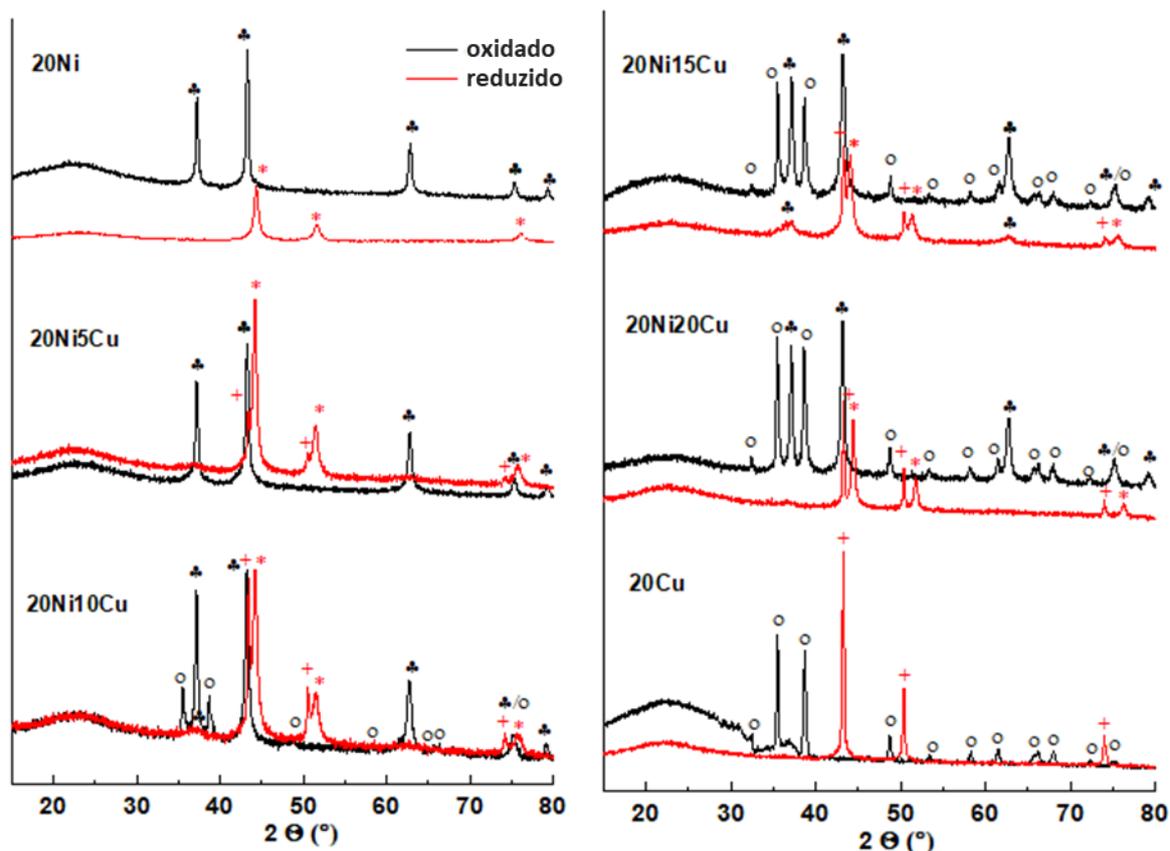


Figura 26 – Padrões de DRX do Ni/Al-MCM-41, Cu/Al-MCM-41 e dos bimetalícos Ni-Cu/Al-MCM-41, ♣: NiO; * Ni; o: CuO; +: Cu(0).

Para todas as amostras, os padrões do DRX mostraram um pico amplo de sílica amorfa em torno de 23° , que é atribuído à sílica presente no suporte Al-MCM-41 (WU CHUNFEI et al., 2011). O padrão do catalisador monometálico de Ni após a redução difere completamente da amostra oxidada. Curiosamente, apenas picos do Ni (JCPDS 00-001-1258) estão presentes, indicando redução completa a 400°C . Com base nos resultados do TPR, isso é explicado pela redução completa das espécies de NiO (relacionadas ao pico de 430°C), bem como pela redução de pequenas nanopartículas de NiO dispersas nos mesoporos. O amplo pico de redução apresentado por TPR em torno de 600°C está relacionado à redução de espécies de Ni oxidadas com fortes interações com a matriz de sílica presente no suporte. Para o catalisador monometálico de Cu (20Cu) o padrão de DRX após a redução difere da amostra original (oxidada), e apenas picos referentes ao Cu(0) são identificados (JCPDS 00-003-1005). Isso indica a redução completa abaixo de 400°C , em concordância com a análise de TPR (Figura

21). No caso dos catalisadores bimetálicos de 20Ni5Cu e 20Ni20Cu, vários picos de Ni(0) e Cu(0) foram identificados após a redução, porém picos de NiO e CuO não foram observados claramente. Para os catalisadores de 20Ni10Cu e 20Ni15Cu os picos de NiO ainda estão presentes nas amostras reduzidas, o que indica que a redução não foi completa a 400 °C.

4.2.2 Hidrodesoxigenação catalítica dos bio-óleos utilizando os catalisadores de Ni-Cu/Al-MCM-41

4.2.2.1 Produtos formados e balanços de massa

Os resultados da HDO do bio-óleo de pinho e resíduo de sisal envolvendo os catalisadores Ni-Cu/MCM41 e Ru/C se encontram nas Tabela 9.

Tabela 9 – Visão geral dos resultados da hidrodesoxigenação catalítica dos bio-óleos da madeira de pinho e do resíduo do sisal.

Catalisador Bio-óleo	20Ni		20Ni5Cu		20Ni10Cu		20Ni15Cu		20Ni20Cu		20Cu		Ru/C	
	P	RS	P	RS	P	RS								
H ₂ (NL/kg _{pro})	162	128	212	134	213	149	205	148	161	152	111	87	402	408
Rendimento														
Fase oleosa (%)	48,1	70,3 0	53,1	85,5 0	51,2	58,3 0	43,5	78,2 0	42,7	73,7 0	42,1	65,9 0	47,1	78,6 0
Fase aquosa (%)	37,9	1,20	35,5	0,00	31,3	9,80	34,3	9,40	35,2	6,00	27,2	0,20	45,5	9,40
Sólidos (%)	6,4	4,90	5,0	4,80	5,3	7,10	7,1	4,90	6,5	5,60	10,0	3,90	5,0	2,12
Gases (%)	5,6	2,50	6,5	2,10	6,5	3,10	5,1	3,80	6,7	5,60	8,3	3,60	4,5	0,80
Teor de água (%)	2,5	5,67	4,1	6,03	5,1	5,30	5,1	7,44	3,6	8,49	nd ^b	9,24	2,0	nd ^b
Composição elemental da fase oleosa (%)														
C	77,7 6	72,6 8	75,6 1	75,8 3	74,3 7	75,8 5	77,2 2	77,2 6	77,2 4	74,5 3	80,2 6	73,5 1	78,0 4	79,4 0
H	8,82	9,61	9,10	10,3 5	9,19	10,2 5	8,96	10,4 0	8,82	9,88	7,80	9,55	9,82	10,3 6
N	0,00	3,33	0,00	2,64	0,00	3,09	0,00	3,19	0,00	3,53	0,00	3,45	0,22	2,98
S	0,02	0,03	0,03	0,10	0,02	0,05	0,03	0,02	0,12	0,02	0,00	0,04	0,10	0,12
O	13,4 1	14,3 6	15,2 7	11,1 0	16,4 4	10,7 8	13,8 0	9,15	13,8 2	12,0 5	11,9 5	13,4 7	11,8 3	7,15

P: pinho; RS: resíduo de sisal; % em peso de alimentação; ^bNão determinado

As reações dos bio-óleos de pinho com o catalisador monometálico 20Ni/Al-MCM-41 e os catalisadores bimetálicos Ni-Cu/Al-MCM-41 resultaram na formação de duas fases líquidas imiscíveis e uma fase sólida. Para os catalisadores 20Ni5Cu/Al-MCM-41 e 20Ni10Cu/Al-MCM-41, observou-se uma fase superior constituída pelo óleo do produto (orgânico), uma fase aquosa intermediária transparente e levemente amarelada, e uma fase sólida preta na parte inferior, conforme mostra a Figura 27a. Porém, as reações com os demais

catalisadores produziram uma fase líquida orgânica com densidade maior que a fase aquosa (ver Figura 27b). Com relação ao catalisador 20Cu, o óleo melhorado apresentou uma aparência pastosa viscosa, que tendeu a aderir às paredes do reator e à haste do agitador, dificultando as medições das quantidades de produtos formados. Isso levou a um valor de fechamento de balanço de massa menor (88% em peso) para a reação com este catalisador em comparação com os demais. No caso do catalisador de referência Ru/C, os produtos consistiram em uma fase orgânica oleosa marrom escuro na parte superior, uma fase aquosa no meio e uma fase sólida preta na parte inferior, conforme comumente relatado em estudos anteriores (ARDIYANTI et al., 2016b; WILDSCHUT; MELIÁN-CABRERA; HEERES, 2010).

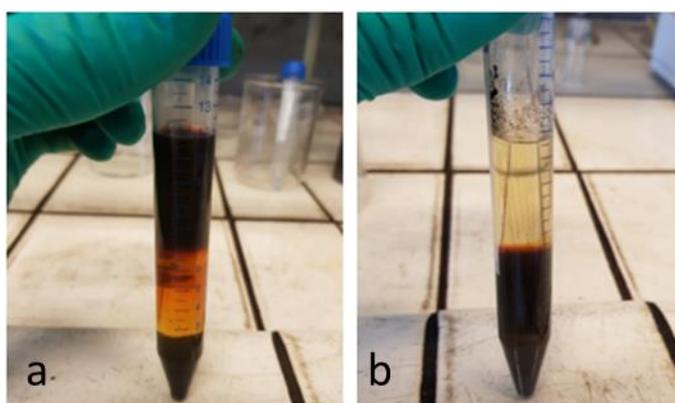


Figura 27 – Produtos do hidrotratamento catalítico do bio-óleo de pinho com o catalisador 20Ni5Cu (a) e o catalisador 20Ni20Cu (b).

Com relação aos experimentos de hidrotratamento realizados com o bio-óleo de resíduo de sisal, o produto orgânico (fase oleosa) apresentou alta viscosidade e aspecto similar à graxa para todos os catalisadores testados (Figura 28a). Isso explica os valores mais baixos de balanço de massa obtidos (ou73 - 96% em peso) em comparação com àqueles obtidos nas reações de HDO de pinho. Por esse motivo, solventes foram usados para extrair o óleo do produto, para separá-lo das fases sólida e aquosa (Figura 28b), , conforme metodologia descrita por (AGARWAL et al., 2017).



Figura 28 – Produtos do hidrotreatamento catalítico do bio-óleo de resíduo de sisal com o catalisador 20Ni10Cu.

O rendimento da fase oleosa para as reações de hidrotreatamento com o bio-óleo de madeira de pinho variou entre 42,10 e 53,10% em peso, que é superior ao comumente relatado na literatura usando catalisadores de Ni-Cu (ARDIYANTI et al., 2012b, 2012a, 2016; YIN et al., 2017). Surpreendentemente, para o 20Ni, 20Ni5Cu e 20Ni10Cu o rendimento da fase oleosa foi ainda maior do que para o catalisador Ru/C (47,1% em peso). Os catalisadores de metais nobres são conhecidos pela sua elevada atividade na hidrogenação, elevado rendimento em fase oleosa e baixo teor de coque. Em adição, os teores de oxigênio dos bio-óleos melhorados foram muito menores (11,95-16,44% em peso) do que o bio-óleo original (50,41% em peso; consulte a Tabela 1). Da mesma forma, o teor de água na fase orgânica foi inferior ao do óleo de pinho (25,91% em peso), variando entre 2,5 e 5,1% em peso.

Os resultados fornecidos pelas reações do HDO com o bio-óleo de resíduo de sisal mostraram diferenças relevantes em relação aos de pinho, o que deve estar relacionado às particularidades das composições dos bio-óleos originais (ver Tabela 6). Conforme mostrado na Tabela 4?, o teor de oxigênio na fase orgânica foi reduzido dentro de uma faixa estreita (9,15–14,36% em peso), , mas que foi muito próxima da alimentação (17,38% em peso). Esta faixa de redução representou um consumo de oxigênio na faixa de 17,4–47,3%, que é inferior à faixa de consumo encontrada para o bio-óleo de madeira de pinho (67,4–76,5%). Este resultado também pode ser encontrado a partir do baixo teor de fase aquosa produzida (0–9,8% em peso) e o baixo consumo de H₂ (87–408 NL/kg_{PO}), em relação ao do bio-óleo da madeira de pinho que foi de 27,2–45,5% e 111–402 NL/kg_{PO}, respectivamente.

4.2.2.2 Atividade dos Catalisadores

Para cada reação, o consumo de hidrogênio foi calculado e utilizado como parâmetro para avaliar a atividade dos catalisadores (consulte a seção 3.3.6 para obter detalhes). No entanto, é importante mencionar que este método só deve ser utilizado se for considerado uma baixa geração de gases, com baixa concentração de CH_4 . No caso da reação de metanação, o hidrogênio é consumido em grandes quantidades, o que leva a uma alta absorção de hidrogênio sem resultar, porém, em uma atividade elevada para reações em fase orgânica líquida (ARDIYANTI et al., 2016b; YIN et al., 2017). Os valores de consumo de H_2 , quando os catalisadores de Ni/Cu-MCM-41 foram utilizados, variaram entre 111 e 213 NL/kg_{PO} , para as reações com o bio-óleo de madeira de pinho, e entre 87 e 152 NL/kg_{PO} , para o bio-óleo do resíduo de sisal (Figura 29).

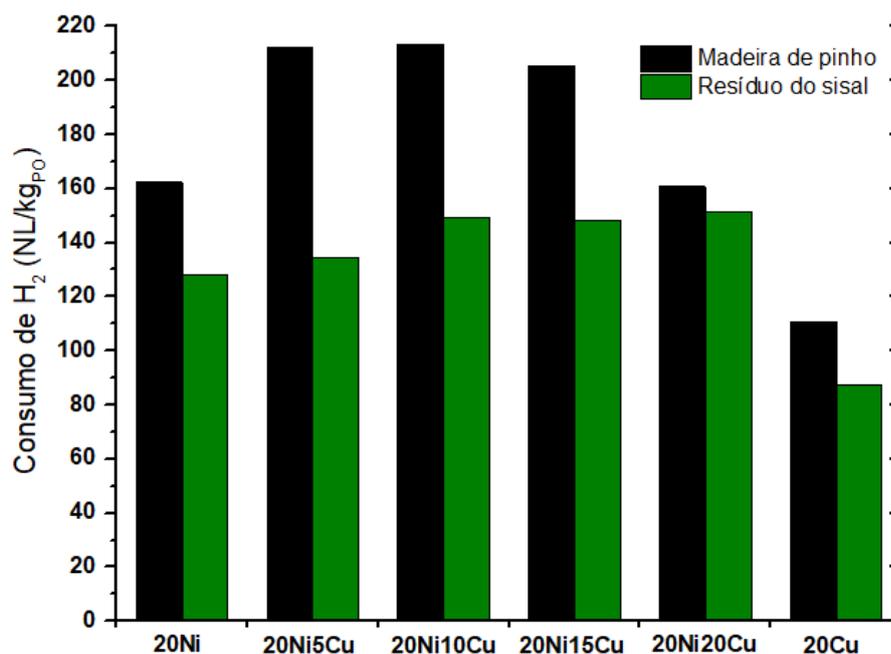


Figura 29 – Atividade dos catalisadores Ni-Cu/Al-MCM-41 com base no consumo de H_2 : preto = bio-óleo de pinho na alimentação; verde = bio-óleo de resíduo de sisal na alimentação.

A Figura 29 mostra que a maioria dos catalisadores bimetálicos foram mais ativos que os monometálicos. Em destaque, a absorção de H_2 aumenta com a adição de Cu ao catalisador monometálico de Ni, em linha com estudos anteriores com catalisadores Ni-Cu (ARDIYANTI et al., 2012a, 2012b, 2016a; YIN et al., 2017). Isso é parcialmente explicado pela maior redutibilidade do catalisador promovida pelo Cu, conforme indicado pelos resultados do TPR

(Figura 25), bem como pelo efeito de sinergia entre os metais. A adição de Cu também contribui para a inibição das reações de craqueamento e desativação do catalisador devido à deposição de coque (ZHENG et al., 2020). A maior atividade foi alcançada usando os catalisadores com os menores teores de Cu (20Ni5Cu e 20Ni10Cu).

O desempenho da atividade dos catalisadores considerando as reações com o bio-óleo do resíduo de sisal foi inferior em relação ao bio-óleo de madeira de pinho. Isso pode estar relacionado ao já baixo teor de oxigênio na alimentação ($O/C = 0,13$), levando a uma hidrogenação moderada (média de 145,75 NL/kg_{PO} contra 197,75 NL/kg_{PO} para a madeira de pinho), evidenciada também pelos baixos volumes das fases aquosas (0 a 9,8% em peso). Apesar disso, como mostra a Tabela 8, foi verificada uma redução importante no teor de oxigênio nos bio-óleos valorizados ($O/C: 0,03 - 0,09$). Tal como ocorreu no hidrotreamento do bio-óleo de madeira de pinho, observou-se um melhor desempenho dos catalisadores bimetálicos em relação aos monometálicos, havendo também um aumento do consumo de H₂ com a adição de Cu. Com relação ao catalisador Ru/C, o consumo de hidrogênio foi superior ao da série de catalisadores Ni-Cu para ambos os bio-óleos testados. De acordo com o que foi descrito e com os dados da Figura 29, a maior atividade (ou seja, absorção de H₂) foi verificada no HDO do bio-óleo de madeira de pinho.

4.2.2.3 Composição e propriedades das fases oleosas

4.2.2.3.1 Composição elementar

As composições elementares das fases oleosas dos bio-óleos modificados (resíduo de sisal e madeira de pinho) por meio do Ni-Cu/Al-MCM-41, foram determinadas e os resultados são apresentados na forma de um gráfico de van Krevelen (Figura 30).

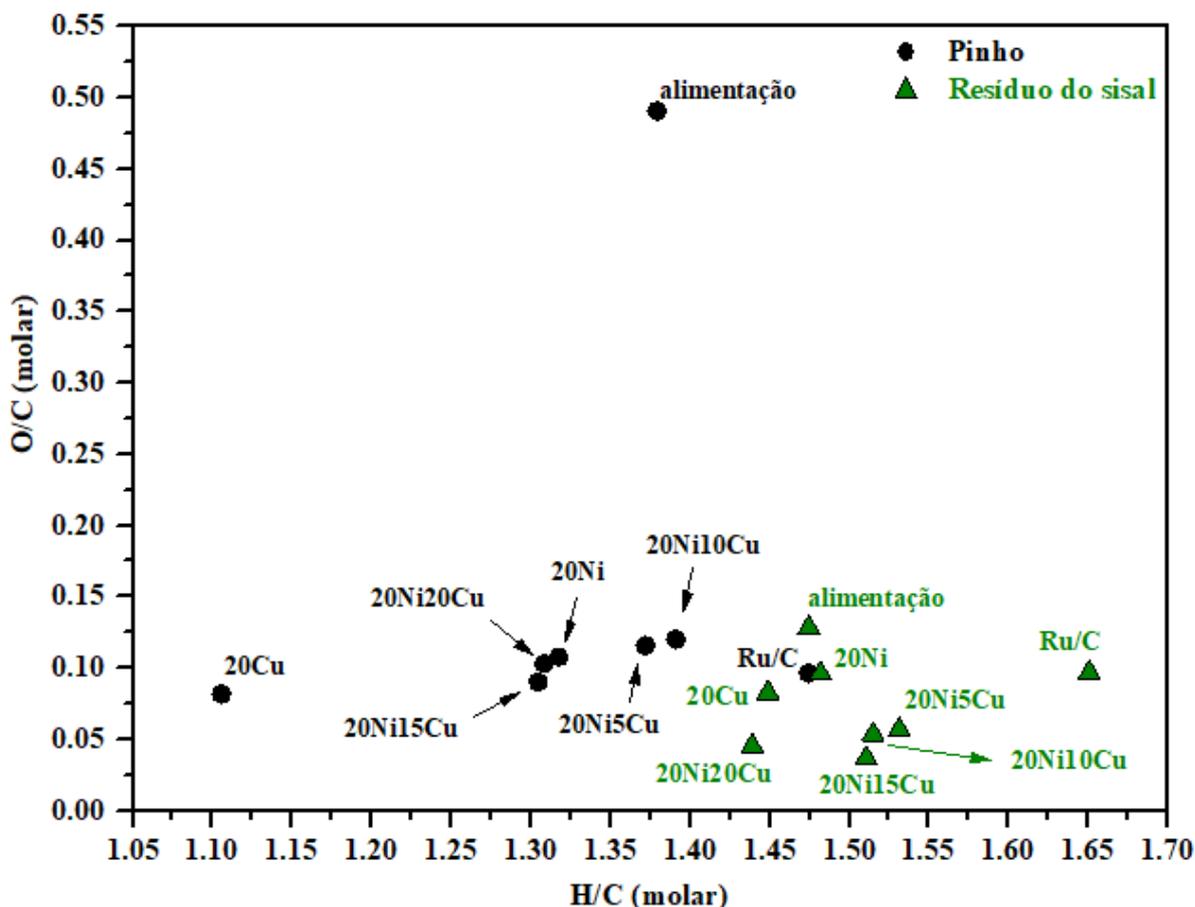


Figura 30 – Gráfico de Van Krevelen para os bio-óleos iniciais e as fases oleosas provenientes do hidrotreatamento com os catalisadores Ni-Cu/Al-MCM-41 e Ru/C.

A razão H/C e, principalmente, a razão O/C dos bio-óleos na alimentação do reator possuem valores muito diferentes uns dos outros, com O/C de 0,49 para o da madeira de pinho e 0,13 para o do resíduo de sisal. Após as reações de hidrotreatamento catalítico, no entanto, a razão O/C de todas as fases oleosas variou em uma faixa bastante estreita (0,03 a 0,13), indicando uma remoção de oxigênio consideravelmente maior para o óleo de madeira de pinho do que para o óleo de resíduo de sisal. Essa observação está de acordo com o maior rendimento de fase aquosa formado nas reações de HDO com o óleo de madeira de pinho do que com o óleo de resíduo de sisal, conforme mostrado anteriormente na Tabela 8. A razão H/C, por sua vez, apresentou diminuição para quase todos os catalisadores suportados em Al-MCM-41, para o bio-óleo da madeira de pinho, e apenas para o catalisador Ru/C foi observado um aumento. Isso está relacionado às reações de desidratação que ocorrem durante o hidrotreatamento, bem como à ocorrência de reações de hidrogenação em baixa intensidade (YIN et al., 2020). Sabe-se também que a relação H/C está relacionada ao consumo de H₂ e à produção de metano no hidrotreatamento (ARDIYANTI et al., 2016b). O consumo de metano para o catalisador Ru/C

foi significativamente superior aos restantes (ver Tabela 8), conduzindo a uma maior absorção de H_2 , o que explica a maior relação H/C dos produtos das reações HDO com apenas o bio-óleo de madeira de pinho.

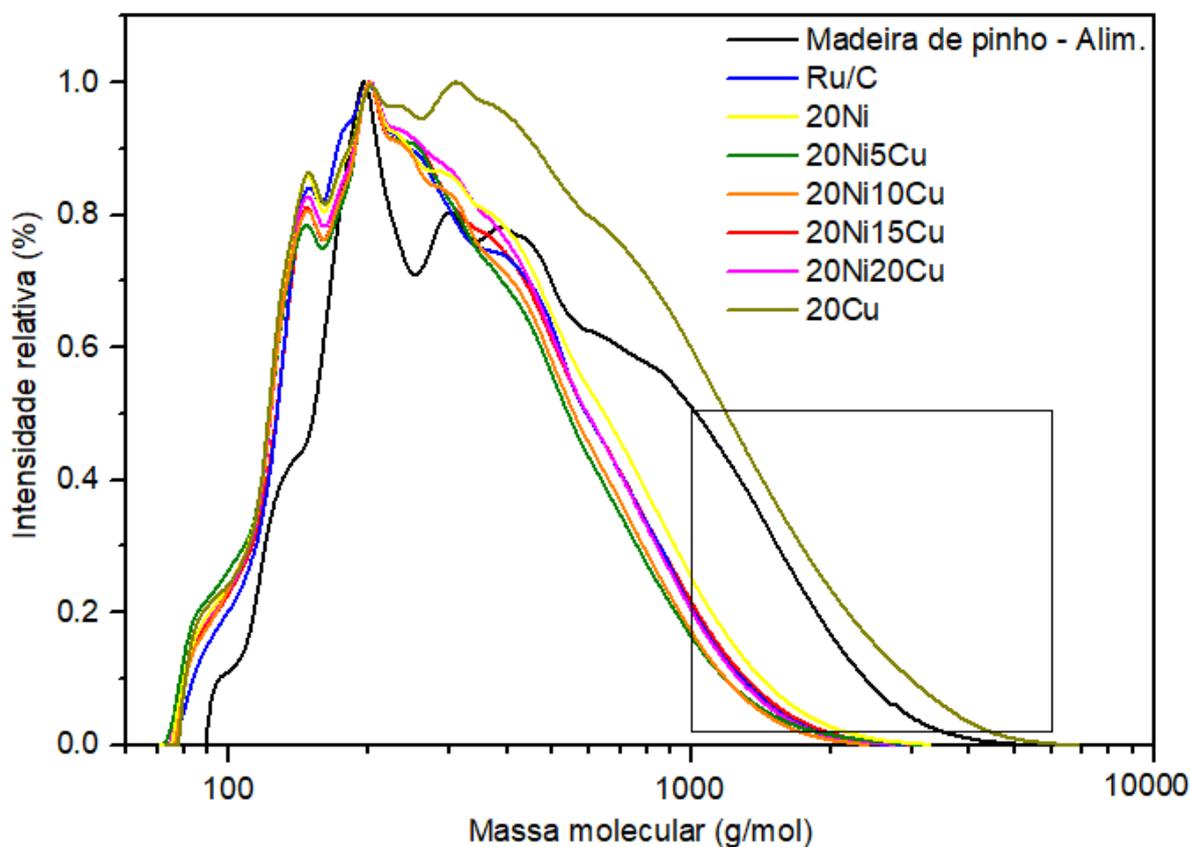
Com relação ao comportamento do bio-óleo do resíduo de sisal, observou-se uma queda de 77% na razão O/C, passando de aproximadamente 0,13, na alimentação, para um valor mínimo de 0,03 envolvendo o catalisador 20Ni-15Cu/Al-MCM-41. Por outro lado, houve um leve aumento na queda desta razão para o óleo da madeira de pinho (84%), considerando o mesmo catalisador. Embora a desoxigenação do bio-óleo do resíduo de sisal tenha sido menor que a do bio-óleo da madeira de pinho, vale ressaltar que isso ocorreu em uma certa medida. Curiosamente, as razões O/C dos produtos orgânicos de HDO do bio-óleo do resíduo de sisal foram as mais baixas obtidas com os catalisadores desenvolvidos neste trabalho, sendo inferiores às relatadas na literatura para catalisadores à base de Ni-Cu (ARDIYANTI et al., 2012b, 2016b; YIN et al., 2017, 2020). No quesito razão H/C, não houve correlação clara entre esta e a absorção de H_2 pelas fases oleosas das reações com o bio-óleo do resíduo de sisal. Apesar disso, ao contrário do que se observou com os produtos do hidrotreamento do óleo de madeira de pinho, a razão H/C foi maior para quase todas as fases oleosas produzidas, confirmando a ocorrência de reações de hidrogenação.

4.2.2.3.2 Composição molecular e transformações na fase oleosa

Para obter informações sobre as diferenças na composição molecular e entender as reações químicas que ocorrem durante o hidrotreamento catalítico de bio-óleo de madeira de pinho e bio-óleo de resíduo de sisal, as fases oleosas foram analisadas por GPC, GC \times GC-FID e 1H - ^{13}C -HSQC. As alimentações também foram caracterizadas e os resultados são apresentados em comparação ao longo desta seção.

As distribuições de massa molecular médio (Mw) das fases oleosas dos bio-óleos hidrotreadados foram determinadas usando GPC e os resultados estão representados na Figura 31 e na Tabela A.4. A distribuição de Mw do óleo de madeira de pinho (Fig. 31a) está de acordo com os dados da literatura para óleos de pirólise rápida (BOSCAGLI et al., 2018; YIN et al., 2016, 2017), em que os principais picos identificados foram em torno de 200 g/mol, que são os mais agudos e podem ser atribuídos ao levoglucosan (YIN et al., 2017), e os mais fracos, de

300 e 400 g/mol, que podem ser atribuídos a dímeros e trímeros (MEI; LIU, 2017), respectivamente. A distribuição da massa molecular do bio-óleo do resíduo de sisal (ver Fig. 31c), em contraste, mostrou os principais picos em 150, 230, 420 e 900 g/mol, atribuídos a monômeros, dímeros, trímeros de derivados de fenol e hexâmeros (BOSCAGLI et al., 2018; MEI; LIU, 2017). A intensidade da cauda dessas curvas, que se localizam na região de alto peso molecular, também foi analisada. Para o bio-óleo de resíduo de sisal, a cauda está deslocada para pesos moleculares mais baixos quando em comparação com o bio-óleo de madeira de pinho, o que implica que a despolimerização ocorreu em uma extensão significativa durante a pirólise rápida (YIN et al., 2016). Assim, o Mw médio da alimentação de bio-óleo de resíduo de sisal (401 g/mol) é consideravelmente menor do que a alimentação de bio-óleo de madeira de pinho (580 g/mol).



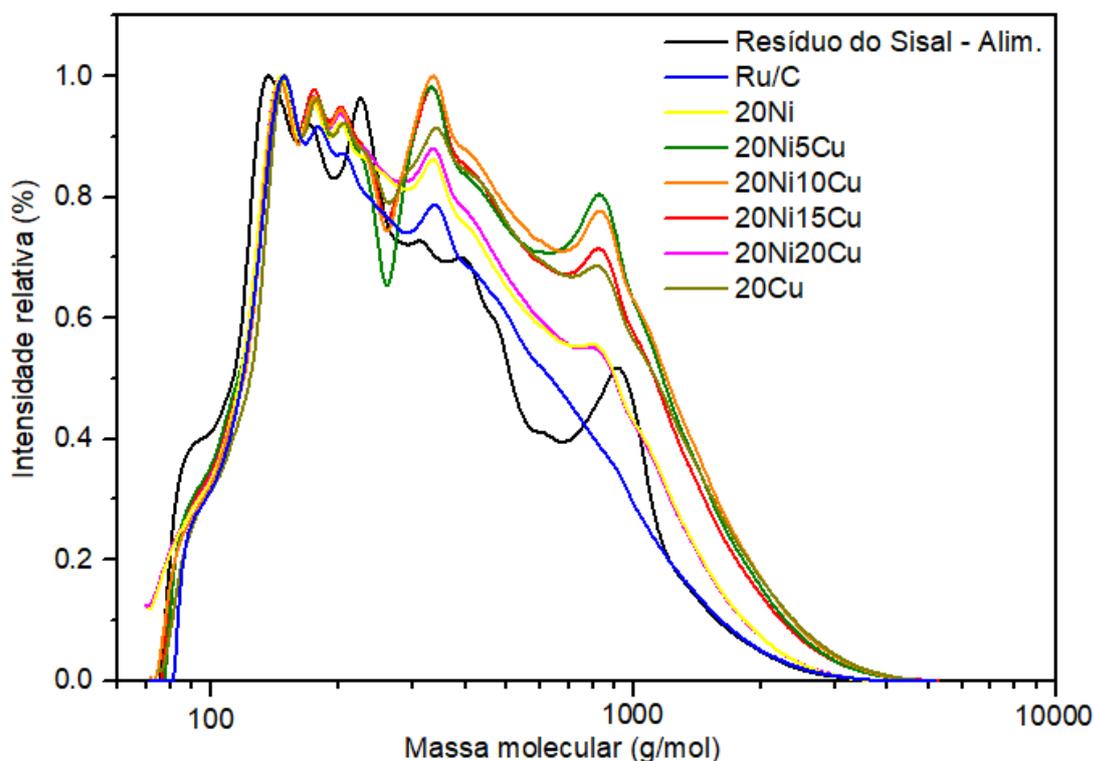
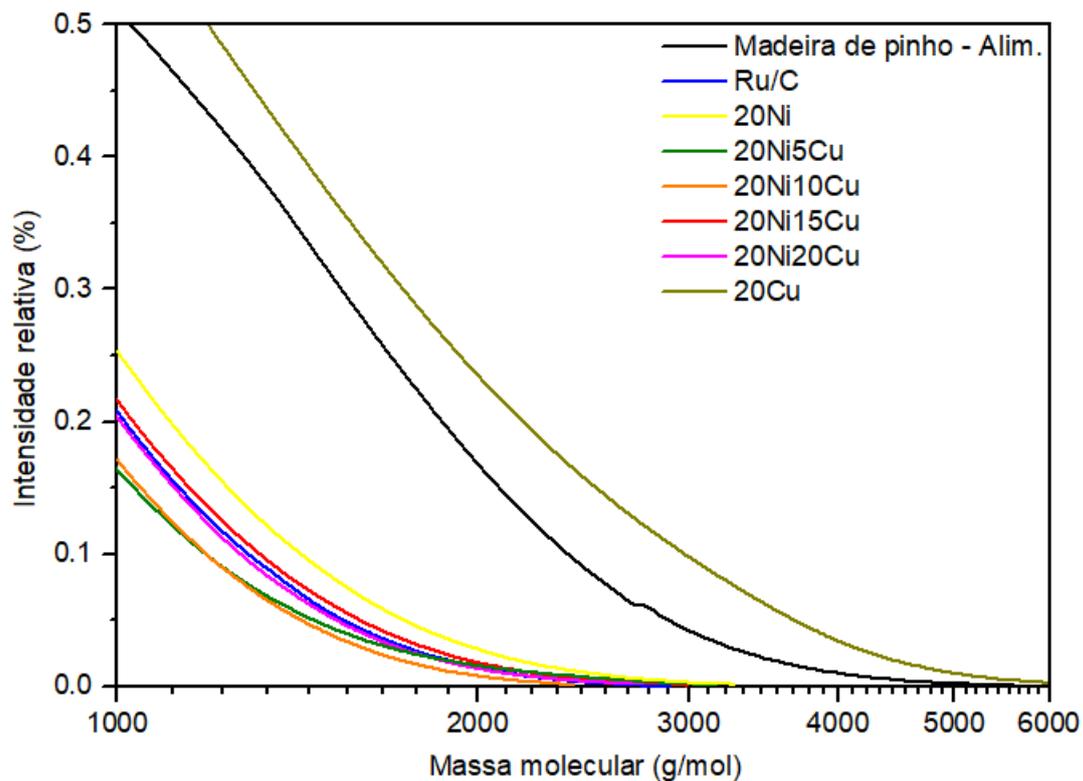


Figura 31 – Distribuições de massa molecular média por GPC dos bio-óleos do resíduo do sisal e da madeira de pinho e seus óleos valorizados sobre os catalisadores de Ni-Cu/Al-MCM-41 e Ru/C: (a) Distribuições de Mw do óleo de madeira de pinho e suas fases oleosas; (b) Ampliação da área da cauda da alimentação de madeira de pinho e suas fases oleosas; (c) Alimentação do bio-óleo do resíduo de sisal e suas fases oleosas.

O hidrotratamento catalítico promoveu diferenças significativas nas distribuições de Mw de ambas as alimentações. No que diz respeito às fases oleosas da HDO do óleo de madeira de pinho, o Mw médio variou entre 350 – 596 g/mol, sendo quase todos inferiores à alimentação (580 g/mol). Após o hidrotratamento, observou-se que a cauda do Mw (Fig. 31b), foi deslocada para massas moleculares mais baixas quando comparada à alimentação. Ao mesmo tempo, foram observadas diferenças entre as caudas de alto peso molecular das fases oleosas das reações de HDO. De acordo com os estudos de (YIN et al., 2016, 2020), essas diferenças estão relacionadas à taxa de polimerização térmica/não-catalítica e à atividade de hidroxidação do catalisador, conforme descrito anteriormente (Figura 29). Por exemplo, para o catalisador 20Cu/Al-MCM-41, a cauda é mais larga do que a da alimentação, sugerindo que a reação de polimerização térmica/não-catalítica é maior do que a taxa de atividade de hidrogenação, como foi evidenciado pelo baixo consumo de H₂ e razão H/C baixa (Figuras 29 e 30). Isso explica o maior Mw (596 g/mol) em relação à alimentação obtida por meio do hidrotratamento com esse catalisador. Para os demais catalisadores, ou seja, 20Ni/Al-MCM-41 e os catalisadores bimetálicos Ni-Cu/Al-MCM-41, foi observada uma redução substancial na intensidade da cauda, resultando em menor Mw dos produtos em relação à alimentação. Isso indica a ocorrência de reações de hidrocraqueamento em altas temperaturas (até 350 °C), bem como alta atividade de hidrogenação (YIN et al., 2020). Mais detalhadamente, observou-se na Fig. 29b que o 20Ni5-Cu/Al-MCM-41 e o 20Ni-10Cu/Al-MCM-41 foram os catalisadores que proporcionaram as caudas deslocadas para valores de Mw menores. Os valores de Mw obtidos com esses catalisadores (350 e 349 g/mol, respectivamente) foram ainda menores do que os obtidos com o catalisador de referência Ru/C (370 g/mol). Isso indica que esses catalisadores tiveram altas atividades de hidrogenação, conforme confirmado pelo maior consumo de H₂ e pelas altas razões H/C (Figuras 29 e 30).

Os resultados descritos anteriormente podem ser melhor compreendidos levando em consideração o esquema reacional do hidrotratamento utilizando o catalisador Ru/C (Fig. 32). A hidroxidação catalítica e a repolimerização térmica não-catalítica ocorrem em paralelo a baixas temperaturas. Esta última leva à formação de carvão, resultante da condensação de fragmentos solúveis de maior peso molecular. Portanto, é preferível que ocorra a hidrogenação dos componentes oxigenados reativos, produzindo componentes estáveis, como, por exemplo, aldeídos, cetonas e álcoois e açúcares e álcoois de açúcar. Em reações com alto consumo de H₂, a via de hidrogenação predomina, resultando em produtos com baixo peso molecular. Isso está

de acordo com os resultados obtidos com os catalisadores bimetálicos Ni-Cu/Al-MCM-41, cujos consumos de H₂ foram os maiores, gerando fases oleosas com as maiores razões H/C e os menores Mw.

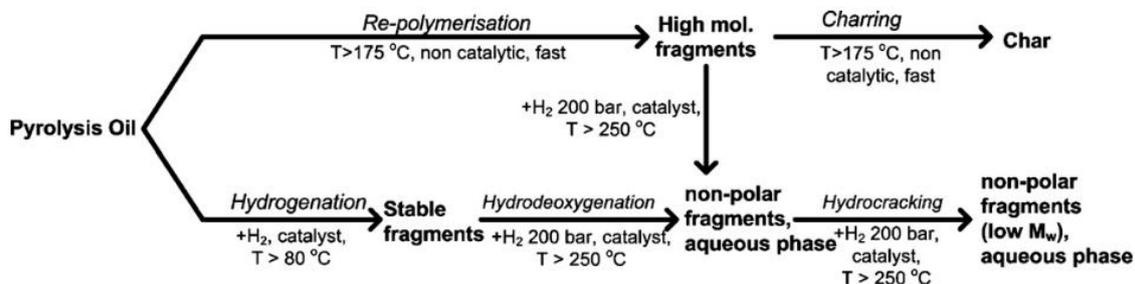


Figura 32 – Esquema reacional para o hidrotratamento catalítico de óleos de pirólise (Adaptado de (VENDERBOSCH et al., 2010)).

O comportamento da distribuição do Mw do bio-óleo do resíduo de sisal após o hidrotratamento com os catalisadores bimetálicos foi diferente em relação ao óleo de madeira de pinho. Conforme mostrado na Figura 31c, as caudas envolvendo os catalisadores bimetálicos e bio-óleos de madeira de pinho foram mais estreitas do que a do bio-óleo alimentado. O Mw médio dos óleos hidrotratados variou entre 409 – 538 g/mol, valor acima do apresentado pelo óleo bruto de pirólise (401 g/mol). Deve-se notar também que o pico largo e agudo em 1000 g/mol, em relação aos hexâmeros, foi mais pronunciado em quase todos os bio-óleos hidrotratados com os catalisadores desenvolvidos neste trabalho, ao passo que foi removido no hidrotratamento com o Ru/C catalisador. Assim como no caso do HDO do óleo de madeira de pinus, o comportamento do bio-óleo do resíduo de sisal frente às reações com os catalisadores Ni-Cu/Al-MCM-41 pode ser explicado com base no esquema apresentado na Fig. 32. Para o bio-óleo do resíduo do sisal, o hidrotratamento nas condições aplicadas neste estudo promoveu um aumento no Mw, indicando a ocorrência de reações de polimerização. Isso pode significar que a via de polimerização (rota superior) ocorre extensivamente. Embora as reações de hidrogenação tenham ocorrido, conforme demonstrado pelo consumo de H₂ para cada catalisador (Figura 29), elas ocorreram de forma menos pronunciada do que no caso do bio-óleo de madeira de pinho. Portanto, pode-se concluir que as reações de polimerização e a via de hidrogenação estão ocorrendo em uma escala de tempo semelhante quando se utilizam os catalisadores propostos neste trabalho para o hidrotratamento do bio-óleo de resíduo de sisal.

A GCxGC-FID foi aplicada para determinar as diversas classes de produtos presentes nas alimentações, bem como as alterações ocorridas em decorrência da HDO com os catalisadores Ni-Cu/Al-MCM-41. Esta técnica permite a avaliação das principais classes de

compostos orgânicos (por exemplo, ácidos orgânicos, aldeídos, álcoois, cetonas, fenólicos, aromáticos, hidrocarbonetos, etc) em uma amostra derivada de biomassa orgânica (MARSMAN et al., 2007, 2008). Os cromatogramas representativos do bio-óleo do resíduo do sisal e do bio-óleo da madeira de pinho são fornecidos na Figura 33, incluindo as principais classes de compostos orgânicos.

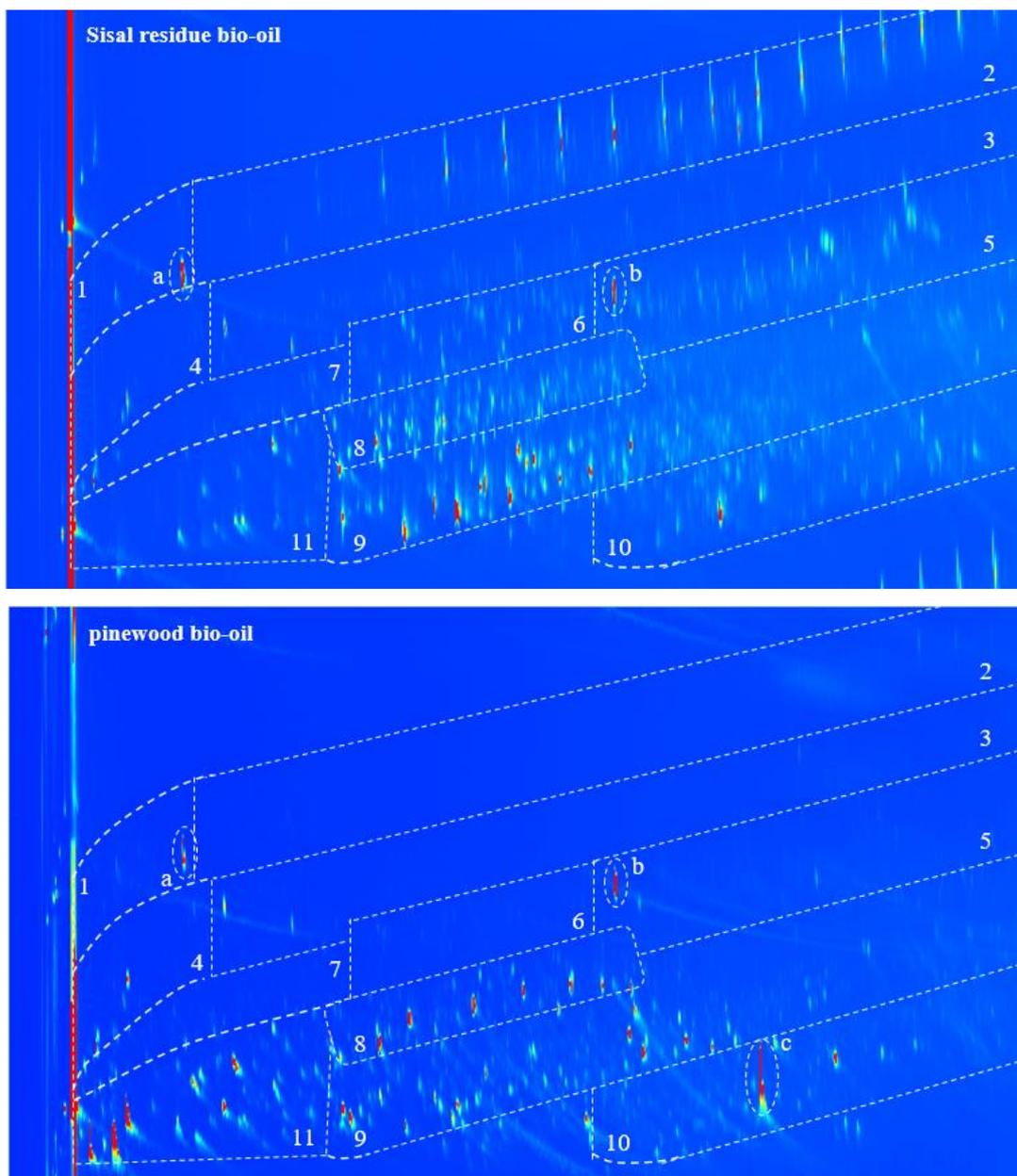


Figura 33 – Cromatograma de GCxGC-FID dos bio-óleos do resíduo do sisal e de madeira de pinho. 1: cicloalcanos, 2: alcanos lineares/ramificados, 3 + 4: aromáticos, 5 + 6: naftalenos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, 7: cetonas/álcoois, 8: guaiacóis, 9: alquilfenólicos, 10: catecóis, 11: ácidos orgânicos, a: padrão interno, b: BHT (estabilizador em THF) e c: levoglucosan.

Diferenças distintas na composição molecular são visíveis pelas regiões discretas nos espectros dos bio-óleos do resíduo do sisal e da madeira de pinho. A quantificação das classes de produtos foi realizada de acordo com procedimentos relatados posteriormente por (KLOEKHORST; WILDSCHUT; HEERES, 2014) e os resultados das integrações para todas as amostras de bio-óleo são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados de GCxGC-FID (% em peso sobre óleo) para os bio-óleos do resíduo do sisal e da madeira de pinho.

Classes de compostos	Madeira de pinho	Resíduo do sisal
Ácidos	8.00	1.93
(ciclo)alcanos	0.18	2.52
Aromáticos	4.18	0.56
Catecóis	6.60	7.94
Guaiacóis	2.50	4.23
Cetonas/álcoois	0.28	1.31
Naftalenos	0.13	2.39
Fenóis	5.46	14.07
Total GCxGC (%)	27.32	34.95

A quantidade total de componentes detectáveis por GCxGC-FID foi maior no bio-óleo de resíduo de sisal do que no bio-óleo de madeira de pinho, e diferenças notáveis nas composições foram observadas entre eles. No óleo de pinho estão presentes principalmente ácidos orgânicos, fenóis e aromáticos. Curiosamente, o óleo bruto proveniente do resíduo de sisal já contém principalmente hidrocarbonetos (alcanos e cicloalcanos), naftalenos e fenólicos monoméricos (guaiacóis, catecóis e alquilfenólicos), sendo este último um dos produtos-alvo do hidrotreatamento catalítico de líquidos pirolíticos (KLOEKHORST; HEERES, 2015; PRIHARTO et al., 2019b; YIN et al., 2016). Destaca-se que a quantidade de fenóis é muito maior no bio-óleo de resíduo de sisal do que no óleo de madeira de pinho. Assim, a quantidade de fenóis no bio-óleo de resíduo de sisal é duas vezes maior do que no bio-óleo de pinho. Esses resultados estão de acordo com os dados relatados anteriormente na literatura (PEREIRA et al., 2022) para o bio-óleo de resíduo de sisal, o que também confirma que o bio-óleo de resíduo de sisal é uma melhor fonte para produtos de moléculas de baixo peso molecular, particularmente

fenóis, do que o bio-óleo de madeira de pinho, de acordo com os resultados do GPC (Figura 31).

Após o hidrotreatamento catalítico, foram observadas diferenças distintas no teor de monômeros detectados, bem como nas composições dos produtos oleosos. Os detalhes das distribuições das classes de produtos são mostrados na Figura 34.

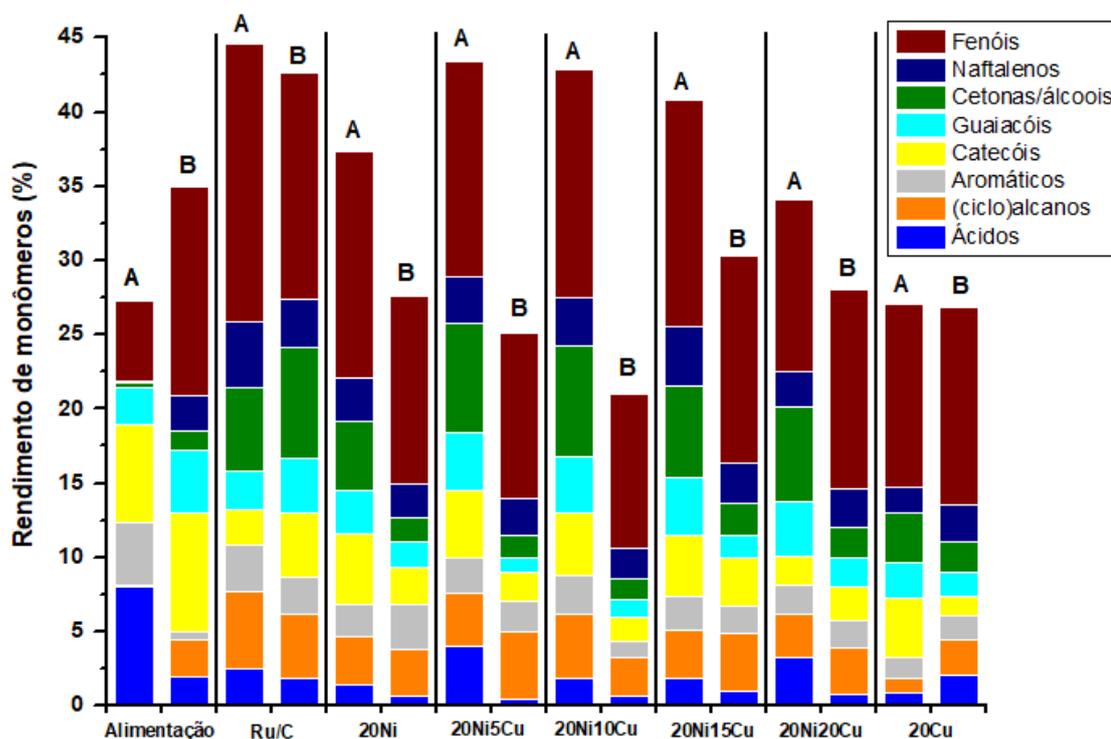


Figura 34 – Integração dos resultados da GCxGC das alimentações e dos produtos oleosos do hidrotreatamento com os catalisadores Ni-Cu/Al-MCM-41 e Ru/C. (A) Madeira de pinho; (B) Resíduo do sisal.

Os componentes totais detectáveis via GCxGC variaram de 27,03 – 44,57% para os produtos oleosos da HDO do bio-óleo de madeira de pinho, cuja referência é a alimentação com 27,32%. Este comportamento está relacionado à conversão de parte do óleo de pirólise em compostos de baixo peso molecular, detectáveis por GC, que está em concordância com os resultados do GPC (Fig. 29). Ao associar os dados da Tabela A.4 com a Figura 34, os valores de Mw e as moléculas detectáveis no GCxGC mostraram uma correlação inversa para todos os óleos modificados, nos quais baixos valores de Mw estão relacionados a altas quantidades de monômeros. Esta correlação confirma a ocorrência de reações de hidrocraqueamento, conforme discutido anteriormente, resultando na formação de componentes monoméricos (YIN et al., 2020). Os principais monômeros detectados nos produtos oleosos foram produtos típicos de HDO: aromáticos, que correspondem a produtos de HDO isentos de oxigênio; bem como

(ciclo)alcanos, produtos da hidrogenação consecutiva destes, e compostos oxigenados como cetonas/álcoois e fenólicos monoméricos (catecois, guaiacóis e alquilfenólicos de alto valor agregado) (ARDIYANTI et al., 2012b; LAOSIRIPOJANA; KIATKITTIPONG; SAKDARONNARONG, 2019; ZHENG et al., 2020). Isto indica que esta série de catalisadores é promissora para a conversão de óleo de pirólise em blocos de construção, químicos que são base para a formação de produtos mais complexos.

Quanto ao comportamento dos catalisadores, o Ru/C possibilitou a formação de uma maior quantidade de compostos monoméricos (44,57%), o que está relacionado à alta atividade dos catalisadores de metais nobres para a hidrogenação de anéis aromáticos, conforme relatado em estudos anteriores (FIGUEIRÊDO et al., 2019; LEE et al., 2012; ŞENOL et al., 2007). Para os catalisadores suportados em Al-MCM-41, observou-se que o aumento no teor de Cu levou a um aumento seguido de uma diminuição na quantidade de moléculas detectáveis por GCxGC, com um máximo relacionado ao catalisador 20Ni5Cu. Os catalisadores 20Ni5Cu e o 20Ni10Cu propiciaram as maiores concentrações de monômeros, 43,35% e 42,84%, respectivamente. Segundo estudos de (ARDIYANTI et al., 2012b) relacionados ao hidrotreamento de um composto modelo, a adição de Cu a catalisadores monometálicos de Ni resulta em um efeito positivo na sua conversão. Além disso, os autores relataram que a seletividade do catalisador ao HDO está relacionada ao teor de Ni. Portanto, um alto teor de Ni e, simultaneamente, um baixo teor de Cu leva a uma maior seletividade da HDO.

Os produtos provenientes do hidrotreamento do bio-óleo do resíduo do sisal apresentaram um comportamento sensivelmente diferente quanto à quantidade de moléculas detectáveis por GCxGC em relação ao bio-óleo de madeira de pinho. Os rendimentos dos monômeros das fases oleosas variaram de 20,96% a 42,63%, sendo inferiores aos da alimentação (34,95%). Ao comparar a Figura 31 com a Figura 34, observa-se o mesmo comportamento referente ao bio-óleo da madeira de pinho, com o rendimento de monômeros aumentando com a diminuição do Mw. Como relatado anteriormente, o bio-óleo do resíduo do sisal foi modificado por HDO, preferencialmente, pela via de polimerização em comparação com a via de hidrogenação, levando à formação de grandes frações oligoméricas com alto Mw (ou seja, não detectáveis por GC) (ARDIYANTI et al., 2011). Da mesma forma, o menor rendimento de detectáveis por GC nos produtos oleosos em comparação com a alimentação também pode estar relacionado a um baixo desempenho do hidrocraqueamento (FIGUEIRÊDO et al., 2019; YIN et al., 2017).

No que diz respeito às classes de produtos presentes nas fases oleosas identificadas pela técnica, também foi observado comportamento equivalente em relação às reações com óleo de madeira de pinho. Alquilfenóis e cicloalcanos foram identificados em sua maioria, assim como aromáticos, naftalenos e outros compostos em menor proporção. Claramente, a composição da alimentação do bio-óleo do resíduo do sisal já se mostrou bastante semelhante às fases oleosas das reações catalíticas de HDO, sendo naturalmente uma fonte de produtos com alto valor agregado. Uma vez que as fases oleosas do hidrotreatamento de ambos os óleos brutos de pirólise atingiram uma quantidade máxima de espécies quantificadas por GCxGC-FID de 44,57%, ainda há uma quantidade significativa de compostos de alto Mw indetectáveis por esta técnica. Assim, esta técnica pode identificar apenas a fração volátil (ou seja, < 400 g/mol), enquanto moléculas de até 2.000 g/mol podem ser identificadas em óleos de pirólise, como foi visto na Figura 29 e relatado na literatura (HOEKSTRA et al., 2011; LI et al., 2010). Assim, para obter um entendimento sobre as diferenças entre a composição química de ambas as alimentações, bem como as principais alterações ocorridas devido ao hidrotreatamento, especialmente relacionadas às frações não voláteis, foram empregadas as técnicas de RMN HSQC e RMN-¹³C.

Os espectros HSQC-¹H-¹³C do bio-óleo do resíduo do sisal e do bio-óleo da madeira de pinho foram obtidos e comparados entre si, conforme mostrado na Figura 35.

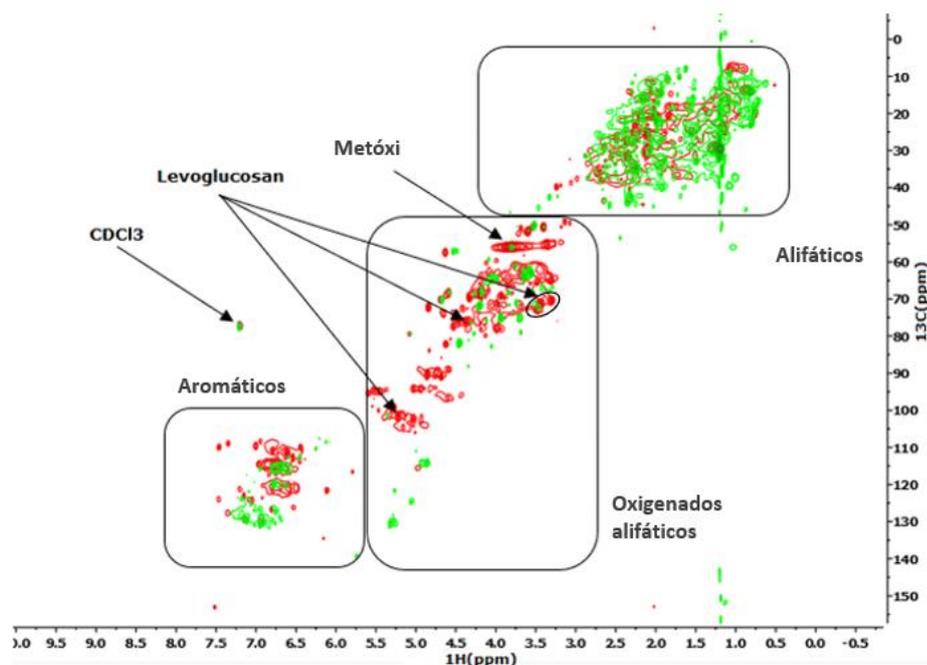


Figura 35 – Espectros bidimensionais HSQC-¹H-¹³C do bio-óleo do resíduo do sisal (contornos verdes) e do bio-óleo da madeira de pinho (contornos vermelhos).

A semiquantificação foi realizada dividindo os espectros em três regiões características, ou seja, alifáticos, alifáticos oxigenados e aromáticos, e integrando os sinais dentro das áreas conforme metodologia proposta por (INGRAM et al., 2008). Os espectros de RMN HSQC confirmam as diferenças nas composições moleculares do bio-óleo da madeira de pinho e do bio-óleo do resíduo do sisal. Por exemplo, diferenças avantajadas são observadas na região alifática, com a presença de grandes quantidades de componentes alifáticos no bio-óleo do resíduo do sisal em comparação com o bio-óleo de pinho, o que está de acordo com os resultados das análises GCxGC. Assim, a relação alifático/aromático relativa à integração de cada região respectiva nos espectros HSQC foi de 9,75 para o bio-óleo do resíduo do sisal e 3,58 para o bio-óleo de pinho, indicando que o bio-óleo do resíduo do sisal é mais desoxigenado do que o bio-óleo de pinho. Isto é apoiado pela análise elementar (Figura 30) e pela GCxGC (Fig. 34). Além disso, a área das ligações alifáticas oxigenadas também apresenta grandes diferenças entre os bio-óleos. O óleo de pirólise da madeira de pinho apresenta elevadas quantidades de grupos metoxi, bem como sinais relacionados ao levoglucosan (YIN et al., 2017), o que é corroborado pelos dados de GPC (Fig. 31) e GCxGC (Fig. 34). Quantidades limitadas de grupos metoxi foram observadas nos bio-óleos do resíduo do sisal e as ressonâncias características da levoglucosan estão ausentes. A região correspondente às ligações aromáticas apresenta pequenas diferenças entre o óleo de pinho e o bio-óleo de resíduo de sisal, com maior concentração para o óleo de pinho, que está também em concordância com os dados da GCxGC (Figura 34) e da análise elementar (Fig. 30).

As técnicas de RMN-¹H e RMN-¹³C foram empregadas com o objetivo de avaliar as transformações moleculares ocorridas a partir do hidrotreamento. Devido à natureza complexa das fases orgânicas e de forma semelhante à RMN HSQC, os espectros foram divididos em regiões características relacionadas aos grupos químicos e integrados, segundo os métodos de Ingram (INGRAM et al., 2008) e Mullen (MULLEN; STRAHAN; BOATENG, 2009). Os resultados da integração normalizada para o bio-óleo da madeira de pinho e os óleos hidrotreadados são apresentados na Tabela A.5 (RMN-¹H) e na Tabela A.6 (RMN-¹³C).

Os dados de RMN-¹H mostraram diferenças consideráveis entre o produto e os óleos de alimentação, indicando a ocorrência de uma série de reações químicas ao longo da HDO. As ressonâncias na região δ 10,0-8,0 ppm decorrentes das moléculas de aldeídos foram significativamente menores nos óleos hidrotreadados com o catalisador monometálico 20Ni e o bimetálico Ni-Cu/Al-MCM-41. As ressonâncias típicas de carboidratos (δ 6,4-4,2 ppm)

também apresentaram redução considerável em relação ao óleo bruto de madeira de pinho. Estas percepções confirmam a alta reatividade destas classes de componentes. A partir destes resultados, pode-se inferir que ocorreu a hidrogenação dos aldeídos aos álcoois correspondentes, o que está de acordo com os resultados de GCxGC, bem como com a literatura (ARDIYANTI et al., 2011; YIN et al., 2017). Além disso, foi observado um aumento expressivo na faixa de ressonância dos hidrocarbonetos alifáticos totais (δ 2,2-0,0 ppm), relacionado-os à formação de alcanos e cicloalcanos.

Os dados de RMN- ^{13}C para os óleos hidrotratados com os catalisadores Ru/C e Ni-Cu/Al-MCM-41 estavam de acordo com os resultados de RMN- ^1H . As ressonâncias entre δ 110-84 ppm decorrentes dos carboidratos e entre δ 84-54 ppm, atribuídas aos grupos metoxi/hidroxila apresentaram uma diminuição significativa. Como tal, as ressonâncias de prótons aromáticos de baixo campo na região δ 112-100 ppm, relacionadas à unidade aromática da lignina pirolítica, mostraram uma diminuição importante de 8,88% na alimentação para cerca de 2,34% em média nos produtos oleosos. Isto confirma a conversão destes grupos nas condições de HDO, o que está de acordo com estudos anteriores relativos a catalisadores de Ni-Cu (YIN et al., 2016). Também é objeto de interesse a avaliação da variação da razão alifáticos/aromáticos que, quanto maior for o seu valor, maior será a conversão de hidrocarbonetos em aromáticos via hidrogenação. Foi observada uma tendência relevante nessa razão para as fases oleosas da HDO do óleo da madeira de pinho, conforme mostra a Figura 36.

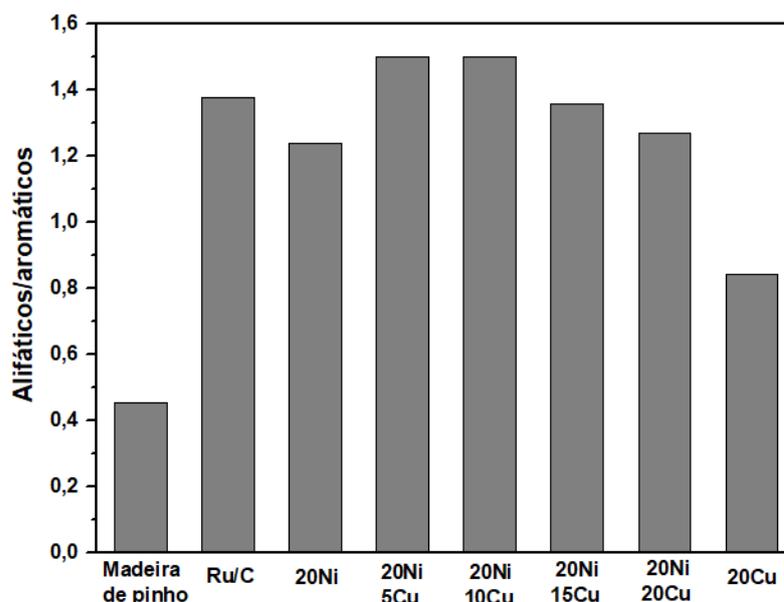


Figura 36 – Razão alifáticos/aromáticos totais para os produtos oleosos provenientes do hidrotratamento do bio-óleo da madeira de pinho com os catalisadores Ni-Cu/Al-MCM-41 e Ru/C.

Observou-se que a relação alifáticos/aromáticos foi maior para todos os produtos oleosos do hidrotreatamento em comparação com a alimentação. Isto indica um aumento na quantidade de hidrocarbonetos alifáticos, especialmente alcanos e cicloalcanos (vide resultados da GCxGC, Fig. 34), em detrimento da quantidade de hidrocarbonetos aromáticos. Além disso, isso significa a ocorrência de hidrogenação de aromáticos em alifáticos, resultando em aumento na razão H/C dos óleos do produto em relação à alimentação. É digno de nota que este efeito foi mais significativo para os catalisadores com maior consumo de H₂, ou seja, Ru/C, 20Ni5Cu e 20Ni10Cu. Dessa forma, a razão alifáticos/aromáticos totais apresentou a mesma tendência da atividade catalítica (Figura 29) para os catalisadores empregados neste estudo.

Os resultados de RMN-¹³C e RMN-¹H apresentados nas Tabelas A.7 e A.8, respectivamente, mostraram semelhanças qualitativas entre o comportamento do bio-óleo proveniente de resíduo de sisal e do bio-óleo de madeira de pinho frente ao hidrotreatamento com os catalisadores estudados. Nos resultados de RMN-¹³C observou-se, da mesma forma que para o óleo de pinus, uma redução na intensidade dos picos na região correspondente aos grupos metoxi/hidroxila para todos os catalisadores utilizados, bem como nas ressonâncias resultantes dos aromáticos para os catalisadores Ru/C, 20Ni5Cu e 20Ni10Cu. Os resultados da integração de RMN-¹H, por sua vez, também mostraram diminuição nas ressonâncias típicas de aldeídos (δ 10,0-8,0 ppm), indicando a hidrogenação desses compostos a álcoois, bem como aumento na intensidade de prótons alifáticos (δ 2,2-0,0 ppm), relacionados à formação de hidrocarbonetos.

A intensidade dos picos decorrentes de hidrocarbonetos alifáticos no bio-óleo do resíduo do sisal (55,81% em peso) foi consideravelmente maior que a do bio-óleo de madeira de pinus (17,91% em peso), em concordância com os resultados do GCxGC (Fig. 34). Ressonâncias de carboidratos (δ 110-84 ppm), por sua vez, foram encontradas em quantidade muito pequena para o bio-óleo proveniente de resíduo de sisal. Isso pode ser explicado pelo fato de açúcares, como o levoglucosan, terem sido identificados em baixas quantidades pelas análises GPC (Fig. 31) e GCxGC (Fig. 34). Utilizando os dados de RMN-¹³C do bio-óleo de resíduo de sisal e seus produtos HDO, também foi possível avaliar a relação alifático/aromático, conforme mostrado na Figura 37.

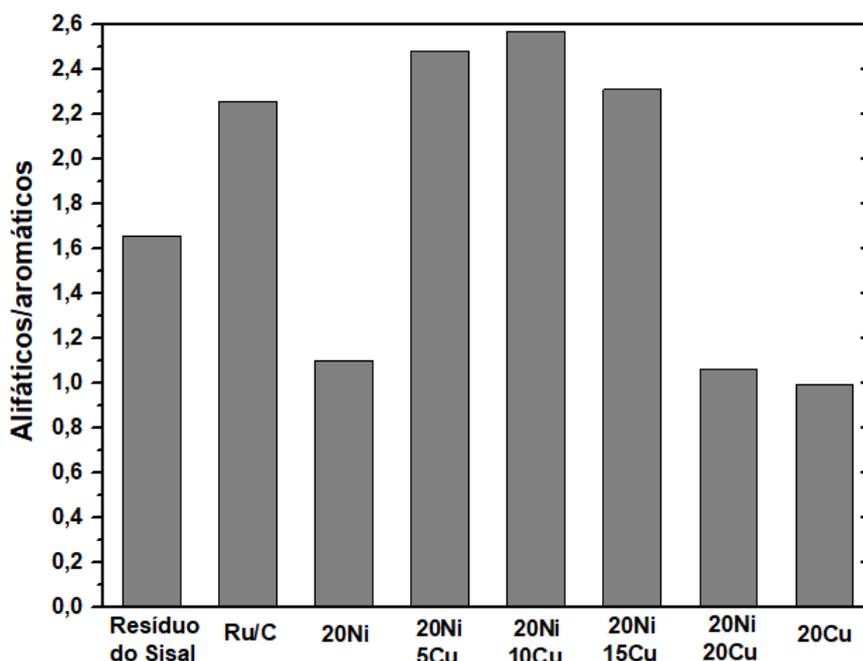


Figura 37 – Razão alifáticos/aromáticos totais para os produtos oleosos provenientes do hidrotratamento do bio-óleo do resíduo do sisal com os catalisadores Ni-Cu/Al-MCM-41 e Ru/C.

Observou-se que a relação alifáticos/aromáticos foi maior para os óleos produtos de hidrotratamento com catalisadores Ru/C e bimetálicos Ni-Cu/Al-MCM-41 em relação à alimentação. Conforme relatado anteriormente, isso é resultado das reações de hidrogenação de aromáticos em alifáticos, sendo esta última maior para os óleos produzidos a partir do hidrotratamento com os catalisadores Ru/C, 20Ni5Cu, 20Ni10Cu e 20Ni15Cu. Conseqüentemente, esses óleos de produto apresentaram as maiores proporções H/C (Figura 28).

Capítulo 5

Conclusões

5. CONCLUSÕES

O estudo das relações processo-produto da pirólise do resíduo do sisal mostrou resultados expressivos em relação à composição do bio-óleo. Os melhores resultados foram alcançados na condição de pressão mais baixa (ensaio LLP), a qual apresentou alto rendimento de bio-óleo e melhoria na composição. Esta condição produziu um bio-óleo com 44,51% em massa de moléculas detectáveis por CGxCG, consistindo principalmente de alquilfenóis (16,05% em massa), aromáticos (6,09% em massa) e catecóis (8,72% em massa). Curiosamente, foi identificado que a menor razão O/C (0,11) e um Mw baixo (437 g/mol), o que significa que ocorreu extensa despolimerização durante o processo de pirólise.

Portanto, conclui-se que o bio-óleo do resíduo de sisal apresenta potencial como fonte de produtos de alto valor agregado, como precursores de produtos à base de fenóis e aplicações em combustíveis devido à sua composição singular. Além disso, o baixo teor de oxigênio, baixo teor de água e alta estabilidade térmica (ou seja, baixa tendência à formação de coque) indicam sua viabilidade para aplicação futura em biorrefinarias ou como combustível para transporte. Como diferencial deste trabalho, as mudanças nas condições de pirólise promoveram a valorização do bio-óleo do resíduo de sisal, resultando em uma razão O/C e peso molecular médio ainda menores, maior rendimento de monômeros, maior teor de alquilfenóis e aromáticos e maior estabilidade térmica.

Catalisadores mono e bimetalicos baseados nos metais de transição Ni e Cu em Al-MCM-41 foram testados para o HDO dos óleos de pirólise do resíduo do sisal e da madeira de pinho. Para o hidrotreamento do bio-óleo de pinho, ao avaliar o desempenho dos catalisadores, os bimetalicos 20Ni5Cu/Al-MCM-41 e 20Ni10Cu/Al-MCM-41 foram os melhores, o que foi evidenciado pelas propriedades dos respectivos óleos produzidos. Para estes catalisadores, respectivamente, 43,35% em peso e 42,84% em peso do produto orgânico foram monômeros, consistindo principalmente de fenóis (alquilfenóis, catecóis, guaiacóis), alcanos e naftalenos. O Mw ficou em torno de 350 g/mol, apresentando uma redução de 65,71% em peso em relação à entrada, e a razão O/C diminuiu para cerca de 0,12, consideravelmente inferior à da entrada (0,49). A razão H/C para os óleos de produto foi consideravelmente maior do que para a entrada, que foi um indicativo de atividade de hidrogenação. Em destaque, em quase todos os parâmetros mencionados, esses catalisadores superaram o catalisador de referência Ru/C.

Para o bio-óleo proveniente do resíduo de sisal, foi observado um comportamento único em relação à sua composição e aos resultados do hidrotreamento com os catalisadores

propostos no estudo. Conforme relatado em trabalhos anteriores, o bio-óleo bruto do resíduo de sisal já apresentava baixo Mw, um teor relativamente alto de monômeros e um baixo teor de compostos oxigenados. Assim, ao contrário do que aconteceu com o bio-óleo de madeira de pinho, embora tenham ocorrido reações de hidrogenação e hidrodesoxigenação, a via de reação predominante foi a repolimerização. Isto levou a menores consumos de H₂, o que significou atividades catalíticas mais baixas, uma redução menos pronunciada dos compostos oxigenados, uma diminuição dos compostos detectáveis por GCxGC, bem como um aumento relativo do Mw. Mesmo assim, foram observados resultados importantes, como aumento no teor de hidrocarbonetos, álcoois e cetonas, bem como redução de compostos oxigenados indesejáveis, como aldeídos e ácidos carboxílicos.

Dessa forma, pode-se concluir que os catalisadores desenvolvidos são promissores para o hidrotreamento de óleos de pirólise, promovendo melhorias em suas propriedades que contribuirão para aplicações futuras, além de gerar importantes produtos químicos de alto valor agregado. Os principais desafios futuros estão relacionados com a separação de classes de produtos, como alquifenóis e hidrocarbonetos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ampliar a gama de catalisadores para a valorização catalítica de óleos de pirólise, explorando outros suportes como argila pilarizada, zeólitas, assim como outros metais ativos, como Mo e Pd, e também a utilização de nanocatalisadores;
- Avaliar o desempenho de outros catalisadores na hidrodesoxigenação do bio-óleo do resíduo do sisal, como é o caso dos catalisadores sulfurados de NiMo e CoMo suportados em γ -Al₂O₃, e também de catalisadores de metais nobres (Pd, Pt, Rh) suportados em Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ etc.;
- Estudar a pirólise catalítica do resíduo do sisal, avaliando o desempenho dos catalisadores de Ni-Cu/Al-MCM-41 desenvolvidos nesse trabalho;
- Avaliar a utilização do carvão obtido na pirólise do resíduo do sisal como suporte para catalisadores de HDO, de modo a desenvolver a integração de matérias-primas e produtos no próprio processo, estabelecendo as bases para o conceito de biorrefinarias.

REFERÊNCIAS

2016 - Aysu, Durak et al. **Bio-oil production via catalytic pyrolysis of *Anchusa azurea* - Effects of.pdf.** , [s.d.].

ABU BAKAR, M. S. et al. Pyrolysis of solid waste residues from Lemon Myrtle essential oils extraction for bio-oil production. **Bioresource Technology**, v. 318, n. June, p. 1–5, 2020.

ADAM, J. et al. In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials. v. 96, p. 93–101, 2006.

AGARWAL, S. et al. Experimental Studies on the Hydrotreatment of Kraft Lignin to Aromatics and Alkylphenolics Using Economically Viable Fe-Based Catalysts. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2668–2678, 2017.

AGRAWAL, A.; CHANDRAKER, S. An experimental investigation of epoxy-based hybrid composites with hexagonal boron nitride and short sisal fiber as reinforcement for high performance microelectronic applications. **Polymer Engineering and Science**, v. 62, n. 1, p. 160–173, 2022.

AHMADI, S. et al. Upgrading of fast pyrolysis oil via catalytic hydrodeoxygenation: Effects of type of solvents. **Renewable Energy**, v. 114, p. 376–382, 2017.

AKHTAR, J.; SAIDINA AMIN, N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5101–5109, 2012.

AKRAM KHAN, M. et al. Characterisation studies and impact of chemical treatment on mechanical properties of sisal fiber. **Composite Interfaces**, v. 18, n. 6, p. 527–541, 2011.

AL-WABEL, M. I. et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374–379, 2013.

AL, N.; BAVISKAR, C. V; VAIDYA, P. D. ScienceDirect Steam reforming of model bio-oil compounds. v. 2, 2017.

ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials.

Materials, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.

AMBURSA, M. M. et al. A review on catalytic hydrodeoxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, n. December 2020, p. 110667, 2021.

ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 593–597, 2013.

ANTONAKOU, E. et al. Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. v. 85, p. 2202–2212, 2006.

APPADURAI, M.; FANTIN IRUDAYA RAJ, E.; LURTHUPUSHPARAJ, T. Sisal fiber-reinforced polymer composite-based small horizontal axis wind turbine suited for urban applications—a numerical study. **Emergent Materials**, v. 5, n. 2, p. 565–578, 2022.

ARANDIA, A. et al. Reaction conditions effect and pathways in the oxidative steam reforming of raw bio-oil on a Rh/CeO₂-ZrO₂ catalyst in a fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 49, 2017.

ARAUJO, L. M. et al. Study of the pectin influence on bio-oil produced from sisal residue pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 170, n. January, 2023.

ARAUZO, J. et al. Hydrogen production via catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using nickel-based coprecipitated catalysts. v. 8, 2013.

ARDIYANTI, A. R. et al. Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1–2, p. 56–66, 2011.

ARDIYANTI, A. R. et al. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a γ-Al₂O₃ support. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117–118, p. 105–117, 2012a.

ARDIYANTI, A. R. et al. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil using bimetallic Ni-Cu catalysts on various supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 449, p. 121–130, 2012b.

ARDIYANTI, A. R. et al. Ni-Based Catalysts for the Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil.

Energy and Fuels, v. 30, n. 3, p. 1544–1554, 2016a.

ARDIYANTI, A. R. et al. Ni-Based Catalysts for the Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 3, p. 1544–1554, 2016b.

ARUN, N.; SHARMA, R. V.; DALAI, A. K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, p. 240–255, 2015.

ASADULLAH, M. et al. Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell. v. 9, 2013.

ATEŞ, F.; MISKOLCZI, N.; SARICAOĞLU, B. Pressurized pyrolysis of dried distillers grains with solubles and canola seed press cake in a fixed-bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 149–158, 2015.

AXELSSON, L. et al. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2012.

AYSU, T. Catalytic pyrolysis of *Alcea pallida* stems in a fixed-bed reactor for production of liquid bio-fuels. **Bioresource Technology**, v. 191, p. 253–262, 2015.

BASILE, L. et al. Influence of pressure on the heat of biomass pyrolysis. **Fuel**, v. 137, p. 277–284, 2014.

BASILE, L. et al. Thermal effects during biomass pyrolysis. **Thermochimica Acta**, v. 636, p. 63–70, 2016.

BELAADI, A. et al. Tensile static and fatigue behaviour of sisal fibres. **Materials and Design**, v. 46, p. 76–83, 2013.

BENÉS, M. et al. Hydrodeoxygenation of Lignocellulosic Fast Pyrolysis Bio-Oil: Characterization of the Products and Effect of the Catalyst Loading Ratio. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 5, p. 4272–4286, 2019.

BHARATH, G. et al. Catalytic hydrodeoxygenation of biomass-derived pyrolysis oil over alloyed bimetallic Ni₃Fe nanocatalyst for high-grade biofuel production. **Energy Conversion and Management**, v. 213, n. February, p. 112859, 2020.

BLEDZKI, A. K. . G. Jochen. Composites reinforced with cellulose based fibers. **1999**, v. 24, p. 221–274, 1999.

BOSCAGLI, C. et al. Influence of feedstock, catalyst, pyrolysis and hydrotreatment temperature on the composition of upgraded oils from intermediate pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 116, n. December 2017, p. 236–248, 2018.

BRANDT, A. et al. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 550, 2013.

BRIDGWATER, A.; PEACOCKE, G. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 4, p. 1–73, 2000.

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

BROEKHOFF, J. C. P. **Mesopore determination from nitrogen sorption isotherms: Fundamentals, scope, limitations**. [s.l.] Elsevier Scientific Publishing Company, 1979. v. 3

BROEREN, M. L. M. et al. Life cycle assessment of sisal fibre and Exploring how local practices can influence environmental performance. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 818–827, 2017.

BUI, V. N. et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 239–245, 2011.

BURHENNE, L. et al. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177–184, 2013.

CAI, W.; LIU, R. Performance of a commercial-scale biomass fast pyrolysis plant for bio-oil production. **Fuel**, v. 182, p. 677–686, 2016.

CALILA NOTÍCIAS.COM. **Novo panorama do sisal é discutido em Valente com a presença do vice-governador João Leão e dois secretários de estado**. 2017. Disponível em: < <https://www.calilanoticias.com/2017/04/novo-panorama-do-sisal-e-discutido-em-valente-com-a-presenca-do-vice-governador-joao-leao-e-dois-secretarios-de-estado>> Acesso em: 07

set. 2023.

CARRARO, P. M. et al. Understanding the role of nickel on the hydrogen storage capacity of Ni/MCM-41 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 231, p. 31–39, 2016.

CARRARO, P. M. et al. Effect of nickel loading on hydrogen adsorption capacity of different mesoporous supports. **Adsorption**, v. 25, n. 7, p. 1409–1418, 2019.

CHAIHAD, N. et al. In-situ catalytic upgrading of bio-oil derived from fast pyrolysis of sunflower stalk to aromatic hydrocarbons over bifunctional Cu-loaded HZSM-5. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 155, n. February, p. 105079, 2021.

CHEN, G. et al. Biomass to hydrogen-rich syngas via catalytic steam reforming of. v. 91, p. 315–322, 2016.

CHEN, X. et al. Bioresource Technology Catalytic fast pyrolysis of biomass : Selective deoxygenation to balance the quality and yield of bio-oil. v. 273, n. November 2018, p. 153–158, 2019.

CHENG, S. et al. Hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil using zinc metal with zero valency. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 146–153, 2017.

CHENG, T. et al. Molecular composition of oxygenated compounds in fast pyrolysis bio-oil and its supercritical fluid extracts. **Fuel**, v. 172, p. 49–57, 2016.

CHERYL-LOW, Y. L.; LEE, H. V.; ABD HAMID, S. B. Catalytic upgrading of bio oil model compound into polyol ester via green alginate catalyzed esterification reaction. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 160–169, 2017.

CHOI, H. S.; CHOI, Y. S.; PARK, H. C. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. **Renewable Energy**, v. 42, p. 131–135, 2012.

CORDELLA, M. et al. Bio-oils from biomass slow pyrolysis: A chemical and toxicological screening. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231–232, p. 26–35, 2012.

COSMAS FEDNAND, PENDO BIGAMBO & QUINTINO MGANI (2022) Modification of the Mechanical and Structural Properties of Sisal Fiber for Textile Applications, **Journal of**

Natural Fibers, 19:15, 10834-10845, DOI: 10.1080/15440478.2021.2002772.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. n. 12, p. 590–598, 2004.

CZERNIK, S.; EVANS, R.; FRENCH, R. Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil §. v. 129, p. 265–268, 2007.

DE LUNA, M. D. G. et al. Improving the stability of diesel emulsions with high pyrolysis bio-oil content by alcohol co-surfactants and high shear mixing strategies. **Energy**, v. 141, p. 1416–1428, 2017.

DE MIGUEL MERCADER, F. et al. Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil fractions: Process understanding and quality assessment through co-processing in refinery units. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 3, p. 985–997, 2011.

DIEBOLD, J. P. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-oils. **National Renewable Energy Laboratory (U.S.)**, n. January, p. 59, 2000.

EMBRAPA. **Sisal**. 2021. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/sisal/producao/pos-colheita>> Acesso em: 07 set. 2023.

FAO. Jute, kenaf, sisal, abaca, coir and allied fibres - Statistical Bulletin 2016. **Fao**, p. 1–40, 2017.

FÁVARO, S. L. et al. Chemical, morphological and mechanical analysis of sisal fiber-reinforced recycled high-density polyethylene composites. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 8, p. 465–473, 2010.

FENG, P. et al. Rheological behavior of coal bio-oil slurries. **Energy**, v. 66, p. 744–749, 2014.

FENG, Y. et al. Sisal fiber carbon papers for supercapacitor electrodes. **Materials Letters**, v. 329, n. September, p. 133194, 2022.

FERMOSO, J. et al. Advanced biofuels production by upgrading of pyrolysis bio-oil. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 6, n. 4, p. 1–18, 2017.

FIGUEIRÊDO, M. B. et al. Hydrotreatment of pyrolytic lignins to aromatics and phenolics

using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 189, n. January, p. 28–38, 2019.

FU, M. et al. ScienceDirect Hydrogen production from bio-oil model compounds dry (CO₂) reforming over Ni / Al₂O₃ catalyst. v. 1, p. 0–7, 2015.

HA, J. H.; LEE, I. G. Study of a method to effectively remove char byproduct generated from fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a bubbling fluidized bed reactor. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1–14, 2020.

HARMSSEN, P. et al. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. **Food and Biobased Research**, n. September, p. 1–49, 2010.

HASAN, M. M. et al. Grinding pyrolysis of Mallee wood: Effects of pyrolysis conditions on the yields of bio-oil and biochar. **Fuel Processing Technology**, v. 167, p. 215–220, 2017.

HEIDARI, A. et al. Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of Eucalyptus grandis in fluidized bed reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2594–2602, 2014.

HOEKSTRA, E. et al. Possibilities and pitfalls in analyzing (upgraded) pyrolysis oil by size exclusion chromatography (SEC). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 76–88, 2011.

HUBER, G. W.; SARA, I.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass. **Chem Rev.**, v. 2, n. 106, p. 4044–4098, 2006.

IBRAHIM, A. S.; FADHIL, A. B. Pyrolysis of Date Stones Using Natural Activated Kaolin as a Catalyst – Optimization of Variables and Identification of Bio-Oil. v. 24, n. 10, p. 225–241, 2023.

IBRAHIM, I. D. et al. Mechanical properties of sisal fibre-reinforced polymer composites: a review. **Composite Interfaces**, v. 23, n. 1, p. 15–36, 2016.

IKURA, M.; STANCIULESCU, M.; HOGAN, E. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, n. 3, p. 221–232, 2003.

ILIOPOULOU, E. F. et al. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous

materials : Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts. v. 134, p. 51–57, 2007.

INGRAM, L. et al. Pyrolysis of wood and bark in an auger re. **Energy and Fuels**, n. 15, p. 614–625, 2008.

ISA, K. M. et al. Thermogravimetric analysis and the optimisation of bio-oil yield from fixed-bed pyrolysis of rice husk using response surface methodology (RSM). **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 481–487, 2011.

JAHIRUL, M. I. et al. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review. p. 4952–5001, 2012.

JAHROMI, H.; AGBLEVOR, F. A. Upgrading of pinyon-juniper catalytic pyrolysis oil via hydrodeoxygenation. **Energy**, v. 141, p. 2186–2195, 2017.

JAMBEIRO, T. A. et al. Fast Pyrolysis of Sisal Residue in a Pilot Fluidized Bed Reactor. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 9, p. 9478–9492, 2018.

JEONG, J. Y. et al. Production of bio-oil rich in acetic acid and phenol from fast pyrolysis of palm residues using a fluidized bed reactor: Influence of activated carbons. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 357–364, 2016.

JOHANSSON, A. et al. Feedstocks in Cyclone Pyrolysis. 2016.

KABIR, G.; MOHD DIN, A. T.; HAMEED, B. H. Pyrolysis of oil palm mesocarp fiber and palm frond in a slow-heating fixed-bed reactor: A comparative study. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 563–572, 2017.

KANTARELIS, E.; YANG, W.; BLASIAK, W. Production of liquid feedstock from biomass via steam pyrolysis in a fluidized bed reactor. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 8, p. 4748–4759, 2013.

KAPOOR, L. et al. Biofuel production using fast pyrolysis of various plant waste biomasses in fixed bed and twin-screw reactors. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 13, p. 19278–19286, 2022.

KARNJANAKOM, S. et al. Selectively catalytic upgrading of bio-oil to aromatic hydrocarbons over Zn, Ce or Ni-doped mesoporous rod-like alumina catalysts. **Journal of Molecular**

Catalysis A: Chemical, v. 421, p. 235–244, 2016.

KARNJANAKOM, S. et al. High selectivity and stability of Mg-doped Al-MCM-41 for in-situ catalytic upgrading fast pyrolysis bio-oil. **Energy Conversion and Management**, v. 142, p. 272–285, 2017.

KIM, S. W. Pyrolysis conditions of biomass in fluidized beds for production of bio-oil compatible with petroleum refinery. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 220–227, 2016.

KITILA LG, WOLLA DW. Fabrication, characterization, and simulation of hybrid flax-sisal fiber reinforced epoxy composite for prosthetic limb socket application. **Journal of Composite Materials**. 2022;56(10):1605-1614. doi:10.1177/00219983221080890.

KUNAKA, C. **Logistics in Lagging Regions**. [s.l.: s.n.].

LENSVELD, D. J. et al. Synthesis and characterization of MCM-41 supported nickel oxide catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44–45, p. 401–407, 2001.

LI, H. et al. Catalytic reforming of the aqueous phase derived from fast-pyrolysis of biomass. v. 34, p. 2872–2877, 2009.

LI, H. et al. The formation of bio-oil from sludge by deoxy-liquefaction in supercritical ethanol. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 8, p. 2860–2866, 2010.

LI, Y. et al. Coke formation on the surface of Ni/HZSM-5 and Ni-Cu/HZSM-5 catalysts during bio-oil hydrodeoxygenation. **Fuel**, v. 189, p. 23–31, 2017.

LI, Y.; MAI, Y.-W.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, v. 60, n. 11, p. 2037–2055, 2000.

LU, J. et al. Catalytic upgrading of bio-oil by simultaneous esterification and alkylation with azeotropic water removal. **Fuel Processing Technology**, v. 161, p. 193–198, 2017.

LY, H. V. et al. Bio-oil production from fast pyrolysis of furniture processing residue. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 38, n. 2, p. 306–315, 2021.

MA, W. et al. Catalytic co-cracking of distilled bio-oil and ethanol over Ni-ZSM-5/MCM-41 in a fixed-bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 102, p. 31–36, 2017.

MA, Z.; XIAO, R.; ZHANG, H. Catalytic steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen-rich gas production using bio-char as catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 6, p. 3579–3585, 2017.

MAHINPEY, N. et al. Analysis of bio-oil, biogas, and biochar from pressurized pyrolysis of wheat straw using a tubular reactor. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 5, p. 2736–2742, 2009.

MÄKI-ARVELA, P.; MURZIN, D. Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols: From Fundamental Studies towards Industrial Applications. **Catalysts**, v. 7, n. 9, p. 265, 2017.

MAZLAN, M. A. F. et al. Fast pyrolysis of hardwood residues using a fixed bed drop-type pyrolyzer. **Energy Conversion and Management**, v. 98, p. 208–214, 2015.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 47–54, 2002.

MEI, Y.; LIU, R. Effect of temperature of ceramic hot vapor filter in a fluidized bed reactor on chemical composition and structure of bio-oil and reaction mechanism of pine sawdust fast pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 161, p. 204–219, 2017.

MEI, Y.; WU, C.; LIU, R. ScienceDirect Hydrogen production from steam reforming of bio-oil model compound and byproducts elimination. v. 1, p. 0–7, 2015.

MELLIGAN, F. et al. Pressurised pyrolysis of Miscanthus using a fixed bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3466–3470, 2011.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-oil : A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 4, p. 848–889, 2006.

MONTOYA, J. I. et al. Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 379–387, 2015.

MORTENSEN, P. M. et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1–2, p. 1–19, 2011.

NAIK, S. P. et al. Applied Catalysis A : General Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. v. 381, p. 183–190, 2010.

OH, S. et al. Evaluation of hydrodeoxygenation reactivity of pyrolysis bio-oil with various Ni-based catalysts for improvement of fuel properties. **RSC Adv.**, v. 7, n. 25, p. 15116–15126, 2017.

ONWUDILI, J. A.; SCALDAFERRI, C. A. Catalytic upgrading of intermediate pyrolysis bio-oil to hydrocarbon-rich liquid biofuel via a novel two-stage solvent-assisted process. **Fuel**, v. 352, n. June, p. 129015, 2023.

PARK, H. C. et al. Influence of Operating Conditions for Fast Pyrolysis and Pyrolysis Oil Production in a Conical Spouted-Bed Reactor. **Chemical Engineering and Technology**, n. 12, p. 2493–2504, 2019.

PAYORMHORM, J. et al. Pt/Al₂O₃ -catalytic deoxygenation for upgrading of Leucaena leucocephala -pyrolysis oil. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 128–135, 2013.

PEREIRA, L. G. G. et al. Development of process-product relations for the pyrolysis of sisal residue. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 165, n. January, p. 105583, 2022.

PEREIRA, L. G. G.; PIRES, C. A. M. Effect of Temperature on the Flow Profile of the Bio-oil Produced from the Fast Pyrolysis of Sisal Residue. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 3, p. 2871–2878, 2017.

PEREIRA, L. G. G.; PIRES, C. A. M. Bio-Oil Viscosity of Sisal Residue: Process and Temperature Influence. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 4, p. 5115–5124, 2018.

POPA, T. et al. An environmentally benign and low-cost approach to synthesis of thermally stable industrial catalyst Cu/SiO₂ for the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 52–61, 2015.

QI, Z. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. v. 48, p. 87–92, 2007.

SALEHI, E.; ABEDI, J.; HARDING, T. Bio-oil from sawdust: Effect of operating parameters on the yield and quality of pyrolysis products. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 9, p. 4145–4154, 2011.

SANTANA, A. L. M. et al. Bio-oil collection system of low fluid adhesion that integrates condensation with the separation of chemical species. **Biomass Conversion and Biorefinery**, n. 0123456789, 2022.

SANTOS, R. D. dos; NEVES, A.L.A.; PEREIRA, L.G.R.; ARAÚJO, G.G.L. de; VOLTOLINI, T.V.; COSTA, C.T.F.; OLIVEIRA, G.F. de. **Coprodutos do Desfibramento do Sisal como Alternativa na Alimentação de Ruminantes**. 2013. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/100077/1/CTE102.pdf>> Acesso em: 07 set. 2023.

SANTOS, D. B. P. et al. Determination of kinetic parameters for the sisal residue pyrolysis through thermal analysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 109, p. 296–305, 2022.

SATHEES KUMAR, S.; MUTHALAGU, R.; NITHIN CHAKRAVARTHY, C. H. Effects of fiber loading on mechanical characterization of pineapple leaf and sisal fibers reinforced polyester composites for various applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 546–553, 2021.

SCOTT, D. S. et al. Second look at fast pyrolysis of biomass - the RTI process. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1, p. 23–37, 1999.

SENNECA, O. et al. Biomass Behavior upon Fast Pyrolysis in Inert and in CO₂-Rich Atmospheres: Role of Lignin, Hemicellulose and Cellulose Content. **Energies**, v. 15, n. 15, 2022.

SHEN, D. et al. An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals : Structures , pathways and interactions. v. 51, p. 761–774, 2015.

SHU, Y. et al. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 88–94, 2015.

SOLTANI, I. et al. Heating rate and ZSM-5 catalyst effects on date palm (*Phoenix dactylifera* L.) stones pyrolysis: Thermogravimetric analysis, production and characterization of syngases and bio-oils. **Journal of the Energy Institute**, v. 110, n. February, p. 101295, 2023.

SUKUMAR, V. et al. Production of bio oil from sweet lime empty fruit bunch by pyrolysis. **Renewable Energy**, v. 146, p. 309–315, 2020.

TAGHVAEI, H. et al. Catalytic hydrodeoxygenation of lignin pyrolytic-oil over Ni catalysts

supported on spherical Al-MCM-41 nanoparticles: Effect of Si/Al ratio and Ni loading. **Fuel**, v. 293, n. February, p. 120493, 2021.

TAN, Y. L.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. Fast pyrolysis of durian (*Durio zibethinus* L) shell in a drop-type fixed bed reactor: Pyrolysis behavior and product analyses. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 85–92, 2017.

TRAN, N. T. T. et al. Applied Catalysis A : General Vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol on Al-MCM-41 supported Ni and Co catalysts. v. 512, p. 93–100, 2016a.

TRAN, N. T. T. et al. Vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol on Al-MCM-41 supported Ni and Co catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 512, p. 93–100, 2016b.

UZUN, B. B.; KANMAZ, G. Effect of operating parameters on bio-fuel production from waste furniture sawdust. **Waste Management and Research**, v. 31, n. 4, p. 361–367, 2013.

VENDERBOSCH, R. H. et al. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, n. 5, p. 674–686, 2010.

VERMA, A.; GAUR, A.; SINGH, V. K. Mechanical properties and microstructure of starch and sisal fiber biocomposite modified with epoxy resin. **Materials Performance and Characterization**, v. 6, n. 1, 2017.

WACHARASINDHU, S. et al. Serum IGF-I and IGFBP-3 Levels for Normal Thai Children and their Usefulness in Clinical Practice. **Journal of the Medical Association of Thailand**, v. 81, n. 6, p. 420–430, 1998.

WAFIQ, A.; REICHEL, D.; HANAFY, M. Pressure influence on pyrolysis product properties of raw and torrefied *Miscanthus*: Role of particle structure. **Fuel**, v. 179, p. 156–167, 2016.

WANG, Q. et al. Pyrolysis. p. 1–4, 2010.

WANG, W. C.; JAN, J. J. From laboratory to pilot: Design concept and techno-economic analyses of the fluidized bed fast pyrolysis of biomass. **Energy**, v. 155, p. 139–151, 2018.

WANG, W. C.; LEE, A. C. Thermochemical Processing of *Miscanthus* through Fluidized-Bed Fast Pyrolysis: A Parametric Study. **Chemical Engineering and Technology**, v. 41, n. 9, p. 1737–1745, 2018.

WANG, X. et al. Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 2: Experimental validation of model results. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 23, p. 8786–8795, 2005.

WANG, Y. et al. Production of bio-oil from agricultural waste by using a continuous fast microwave pyrolysis system. **Bioresource Technology**, v. 269, n. July, p. 162–168, 2018.

WILDSCHUT, J.; MELIÁN-CABRERA, I.; HEERES, H. J. Catalyst studies on the hydrotreatment of fast pyrolysis oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1–2, p. 298–306, 2010.

WOJCIESZAK, R. et al. Nickel containing MCM-41 and AlMCM-41 mesoporous molecular sieves: Characteristics and activity in the hydrogenation of benzene. **Applied Catalysis A: General**, v. 268, n. 1–2, p. 241–253, 2004.

WU CHUNFEI, C. et al. Hydrogen production from biomass gasification with Ni/MCM-41 catalysts: Influence of Ni content. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 108–109, p. 6–13, 2011.

WU, X. et al. Fluidization Behavior of Biomass Particles and its Improvement in a Cold Visualized Fluidized Bed. v. 12, n. 2012, p. 3546–3559, 2017.

XU, Y. et al. Effect of catalytic esterification on the friction and wear performance of bio-oil. **Wear**, v. 311, n. 1–2, p. 93–100, 2014.

YAKOVLEV, V. A. et al. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. **Catalysis Today**, v. 144, n. 3–4, p. 362–366, 2009.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YANG, X. et al. Enhanced Hydrogen Production by Steam Reforming of Acetic Acid over a Ni Catalyst Supported on Mesoporous MgO. 2016.

YANG, Z.; KUMAR, A.; HUHNKE, R. L. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. v. 50, p. 859–870, 2015.

YIN, W. et al. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis liquids in batch and continuous set-ups using a bimetallic Ni-Cu catalyst with a high metal content. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 15, p. 5899–5915, 2016.

YIN, W. et al. Mono-, bi-, and tri-metallic Ni-based catalysts for the catalytic hydrotreatment of pyrolysis liquids. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 7, n. 3, p. 361–376, 2017.

YIN, W. et al. Catalytic hydrotreatment of the pyrolytic sugar and pyrolytic lignin fractions of fast pyrolysis liquids using nickel based catalysts. **Energies**, v. 13, n. 1, 2020.

ZHANG, M.; WU, H. Stability of emulsion fuels prepared from fast pyrolysis bio-oil and glycerol. **Fuel**, v. 206, p. 230–238, 2017.

ZHANG, Q. et al. Upgrading bio-oil over different solid catalysts. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 6, p. 2717–2720, 2006.

ZHANG, S. et al. Production of aromatic hydrocarbons by hydrogenation-cocacking of bio-oil and methanol. **Fuel Processing Technology**, v. 161, p. 232–239, 2017.

ZHANG, S. et al. Facile demineralization of biochar and its catalytic upgrading of bio-oil from fast pyrolysis of bagasse. **Fuel**, v. 349, n. March, p. 128714, 2023.

ZHANG, X. et al. Bioresource Technology Hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst. v. 127, p. 306–311, 2013.

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

ZHOU, C. et al. Preparation, characterization and adsorption evaluation of spherical mesoporous Al-MCM-41 from coal fly ash. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 52, p. 147–157, 2015.

APÊNDICES

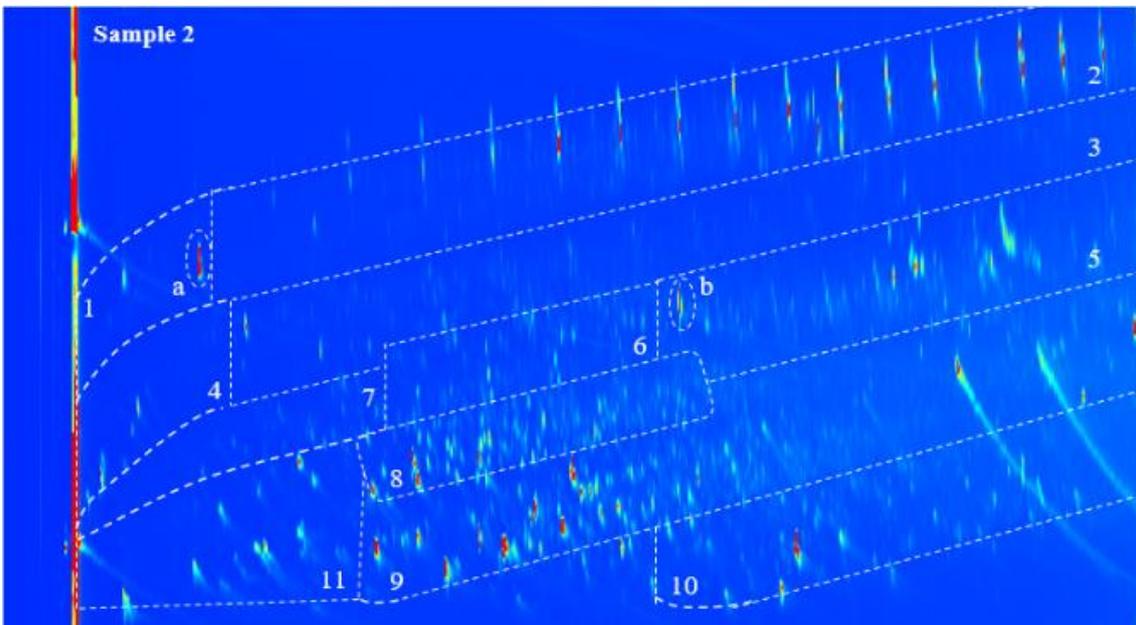
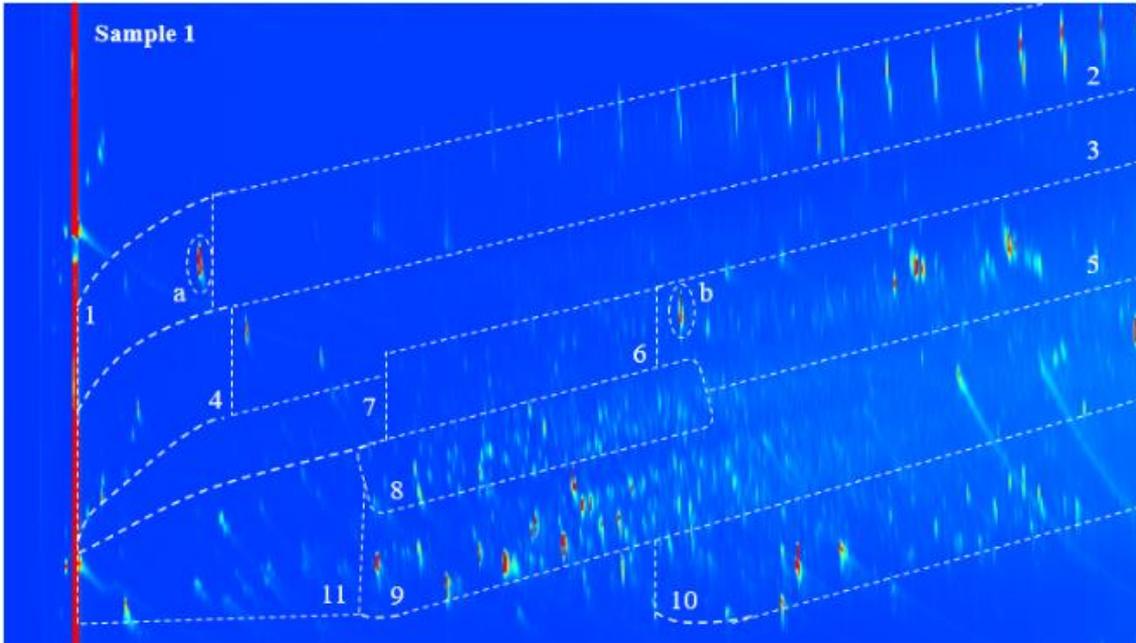
Tabela A.1 – Composição elementar de óleos de pirólise de resíduos de sisal e outras biomassas.

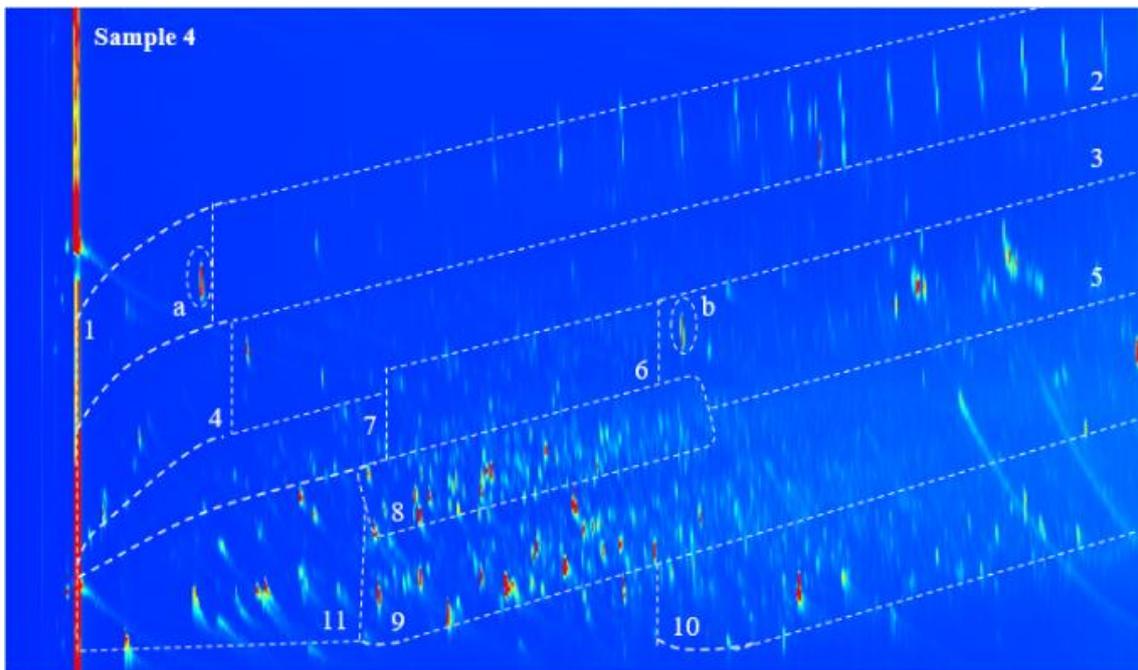
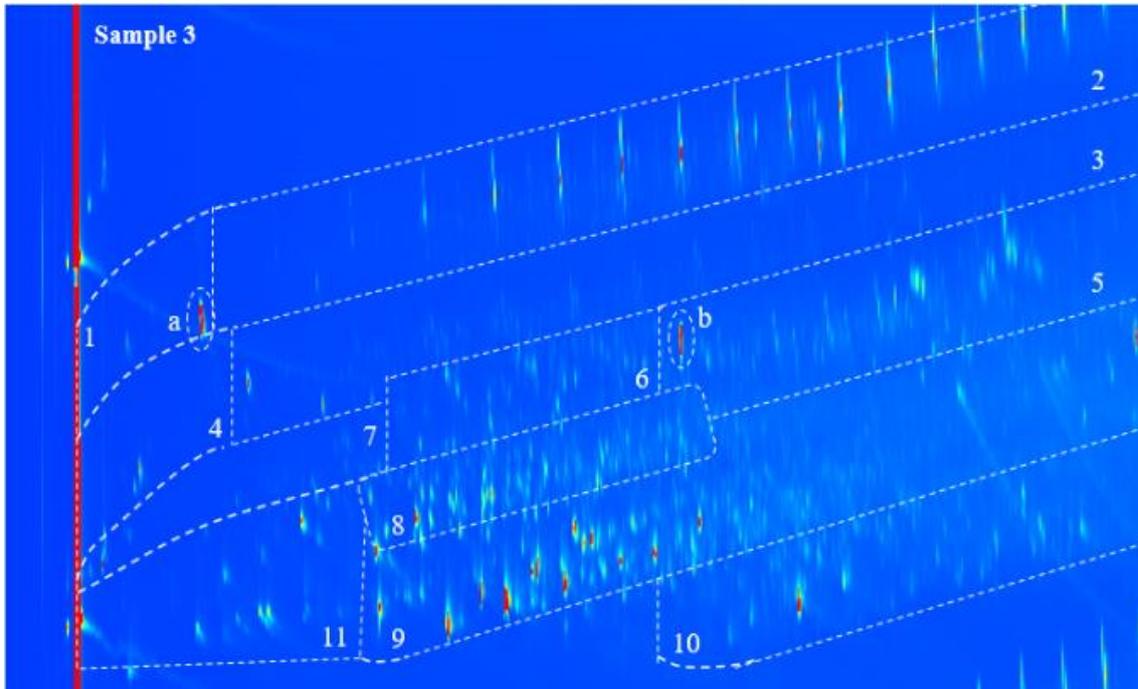
Bio-oil	Ultimate analysis (wt%)					H/C (mol)	O/C (mol)	water content (wt%)	Reference
	N	C	H	S	O				
Sisal residue									
1	2.34	72.17	9.45	0.27	15.78	1.48	0.12	4.72	-
2	2.11	71.89	9.74	0.12	16.15	1.56	0.13	3.72	-
3	3.28	73.66	9.22	0.08	13.77	1.46	0.12	2.20	-
4	3.20	69.33	9.12	0.07	18.29	1.53	0.17	2.48	-
5	3.34	63.22	8.43	0.09	24.94	1.50	0.25	4.59	-
6	2.86	68.11	9.22	0.12	19.71	1.46	0.14	8.34	-
7	2.87	68.15	8.95	0.19	19.86	1.54	0.20	1.81	-
LLP	2.96	69.20	9.32	0.06	18.47	1.43	0.11	9.57	-
LP	3.04	63.21	8.62	0.24	24.89	1.47	0.21	7.84	-
HP	2.65	67.57	8.97	0.10	20.72	1.47	0.17	6.30	-
HHP	2.20	68.59	9.23	0.14	19.85	1.50	0.16	6.08	-
pinewood	0.00	41.86	7.69	0.04	50.41	1.38	0.49	25.91	-
wheat straw	0.10	52.50	6.30	0.00	41.00	1.44	0.59	22.70	Hernando et al. (2016)
switchgrass	0.30	58.90	6.00	0.00	34.80	1.22	0.44	20.30	Choi et al. (2017)
pine sawdust	0.04	57.82	7.13	0.00	32.33	1.48	0.42	14.62	Mei and Liu (2017)
palm kernel shell	1.67	60.33	10.52	0.00	27.48	2.08	0.34	20.97	Chan et al. (2017)
cirsium arvense	0.39	61.31	4.96	0.00	33.34	0.97	0.40	-	Aysu et al. (2016)

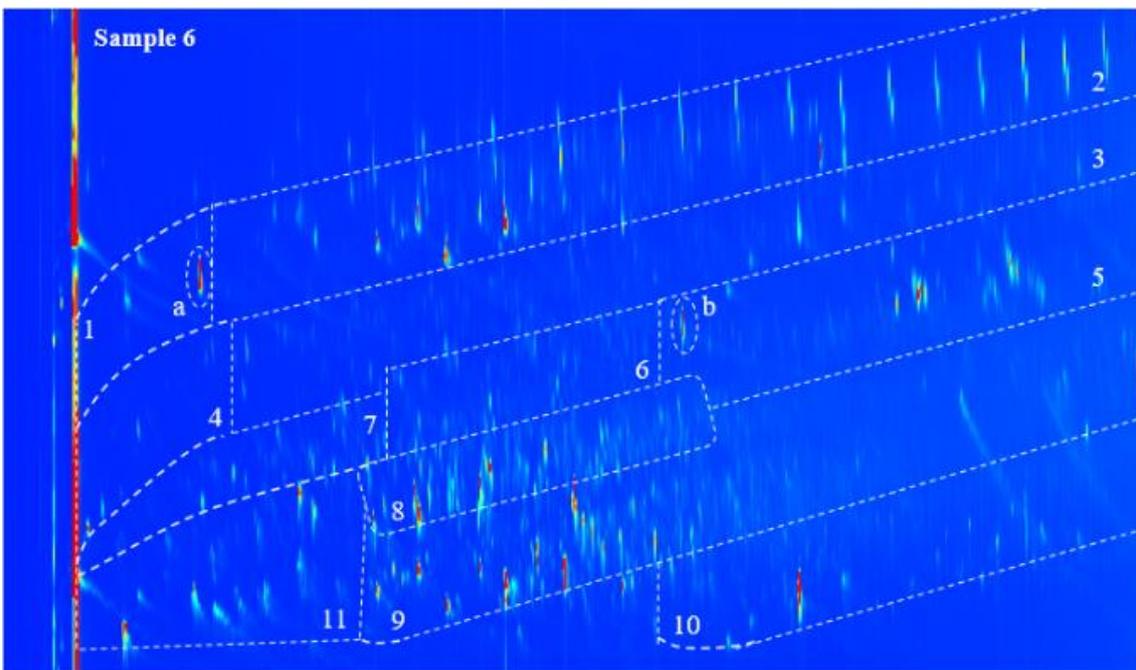
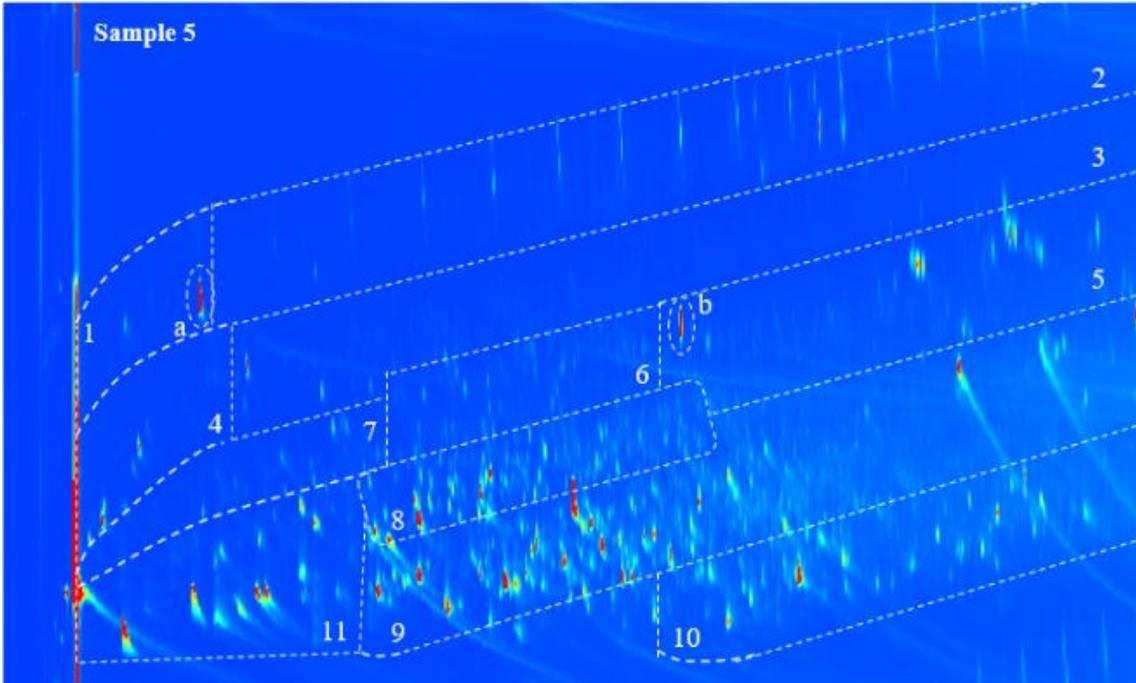
LLP – The lowest pressure; LP – Low pressure; HP – High pressure; HHP – The highest pressure

Tabela A.2 – Composição elementar bio-óleos crus e bio-óleos catalíticos.

Bio-oil	H/C (mol)	O/C (mol)	Reference
Raw bio-oil			
Pinewood	1.28	0.34	Yin et al. (2017)
Cirsium arvense	0.97	0.40	Aysu et al. (2016)
Rice hull	0.14	1.11	Ma et al. (2017)
Beech sawdust	1.38	0.48	Saraçoglu et al. (2017)
Catalytic bio-oil			
Pinewood (HDO Ni-Pd)	1.48	0.16	Yin et al. (2017)
Cirsium arvense (TiO ₂)	0.99	0.37	Aysu et al. (2016)
Cirsium arvense (CeTiO ₂)	0.98	0.36	
Rice hull (Distilled bio-oil)	0.11	0.59	Ma et al. (2017)
Beech (% 1 Fe/ZSM-5)	1.30	0.41	Saraçoglu et al. (2017)
Beech (% 5 Fe/ZSM-5)	1.22	0.34	
Beech (% 10 Fe/ZSM-5)	1.26	0.30	







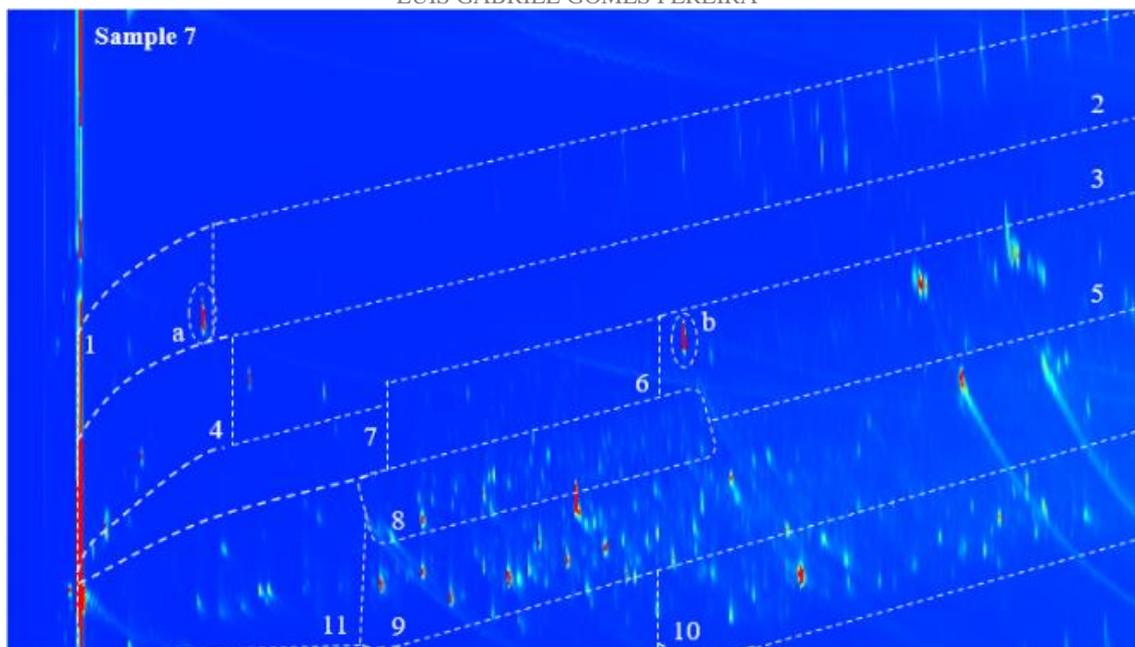
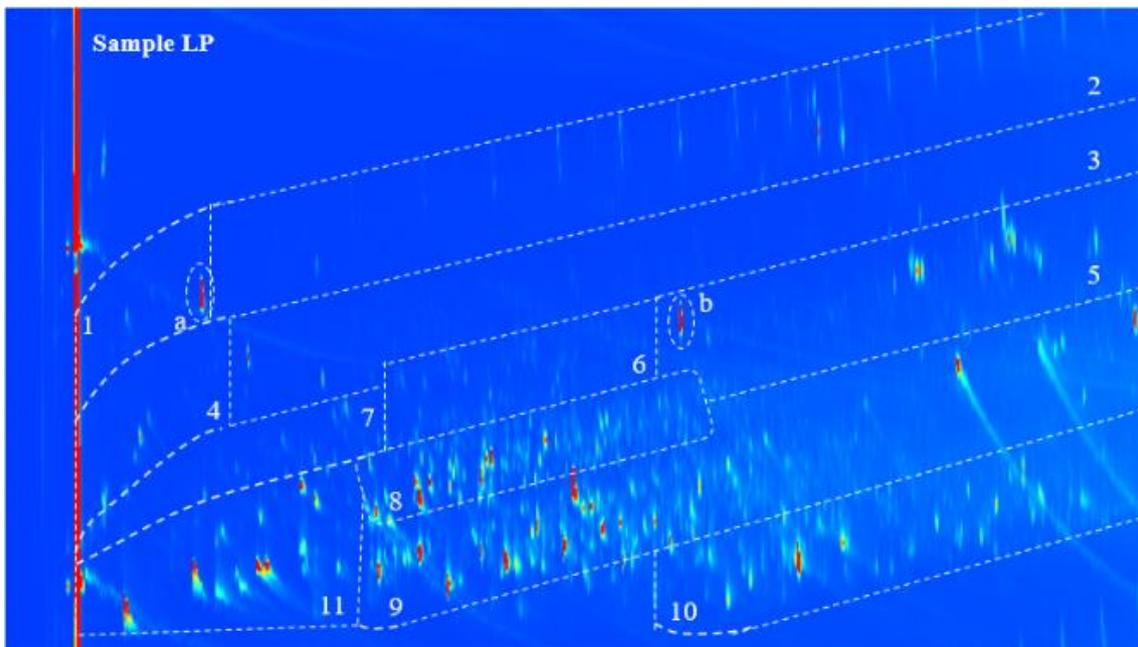
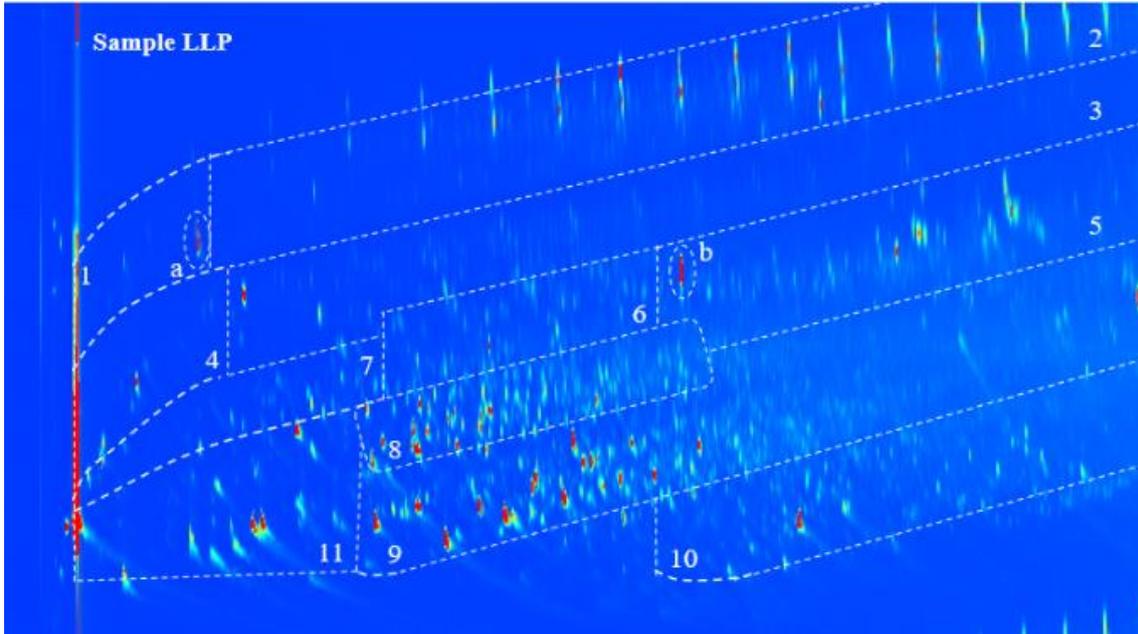


Figura A.1 – Cromatogramas de GCxGC-FID dos bio-óleos do resíduo de sisal, testes 1-7. 1: cicloalcanos, 2: alcanos lineares/ramificados, 3 + 4: aromáticos, 5 + 6: naftalenos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, 7: cetonas/álcoois, 8: guaiacóis, 9: alquilfenólicos, 10: catecóis, 11: ácidos orgânicos, a: padrão interno, b: BHT (estabilizador em THF).



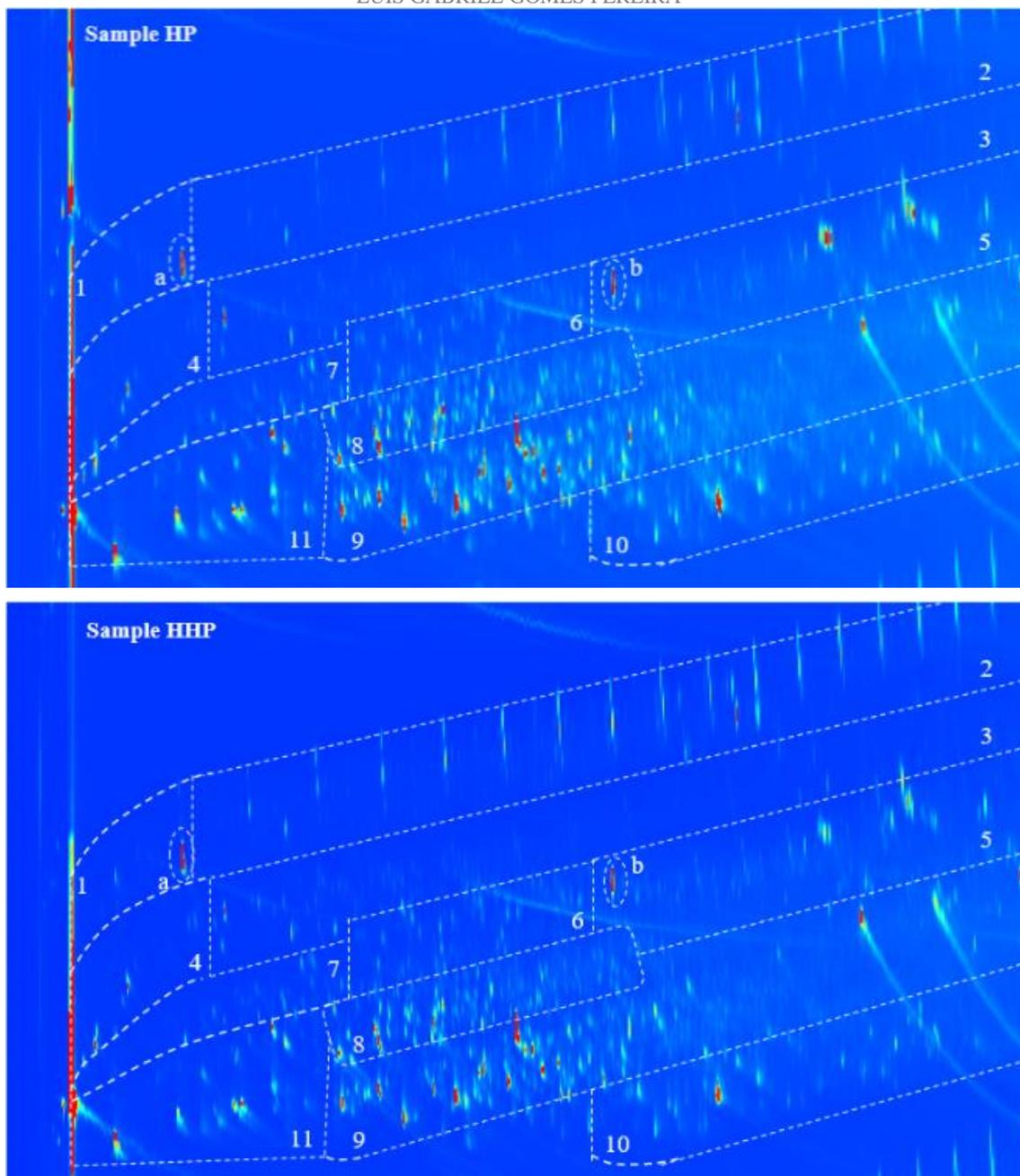


Figura A.2 – Cromatogramas de GCxGC-FID dos bio-óleos do resíduo de sisal, amostras obtidas variando a pressão. 1: cicloalcanos, 2: alcanos lineares/ramificados, 3 + 4: aromáticos, 5 + 6: naftalenos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, 7: cetonas/álcoois, 8: guaiacóis, 9: alquilfenólicos, 10: catecóis, 11: ácidos orgânicos, a: padrão interno, b: BHT (estabilizador em THF).

Tabela A.3 – Dados de RMN-¹³C de óleos de pirólise do resíduo de sisal.

Chemical shift region (ppm)	Carbon assignments	Sisal residue bio-oil (%-carbon)										
		1	2	3	4	5	6	7	LLP	LP	HP	HHP
215-163	Total carbonyl	1.35	1.23	1.24	0.95	0.64	1.32	0.74	0.88	4.35	0.62	2.18
215-180	carbonyl (ketones + aldehydes)	0.55	0.43	0.54	0.17	0.00	0.63	0.00	0.37	2.28	0.00	0.99
180-163	carbonyl (esters + carboxylic acids)	0.80	0.80	0.70	0.78	0.64	0.69	0.74	0.51	2.07	0.62	1.19
163-100	Total aromatics	32.06	29.95	36.38	34.63	32.86	33.40	29.12	36.14	31.68	32.54	29.42
163-125	general aromatics	18.86	17.27	20.50	18.84	17.71	19.24	16.93	20.13	19.09	18.35	17.30
125-112	aromatics (guaiacyl)	10.76	10.28	12.79	12.47	11.98	11.73	9.69	13.10	10.14	11.60	9.89
112-100	aromatics (syringyl)	2.44	2.40	3.09	3.32	3.17	2.43	2.50	2.91	2.45	2.59	2.23
110-84	Carbohydrates	1.70	1.72	2.32	2.32	2.32	0.76	1.50	1.93	1.84	1.57	1.55
84-54	methoxy/hydroxyl groups	8.86	9.95	7.11	10.07	17.78	9.25	16.24	6.38	13.72	13.10	14.96
54-1	alkyl carbons (total)	56.02	57.15	52.95	52.04	46.03	55.27	51.76	54.68	48.41	51.89	51.88
54-36	long/branched aliphatics	12.53	10.88	11.54	11.87	10.55	11.87	10.67	11.80	9.64	11.20	9.53
36-1	short aliphatics	43.49	46.27	41.41	40.17	35.48	43.40	41.09	42.88	38.77	40.69	42.35
	Aliphatics/total aromatics	1.75	1.91	1.46	1.50	1.40	1.65	1.78	1.51	1.53	1.59	1.76

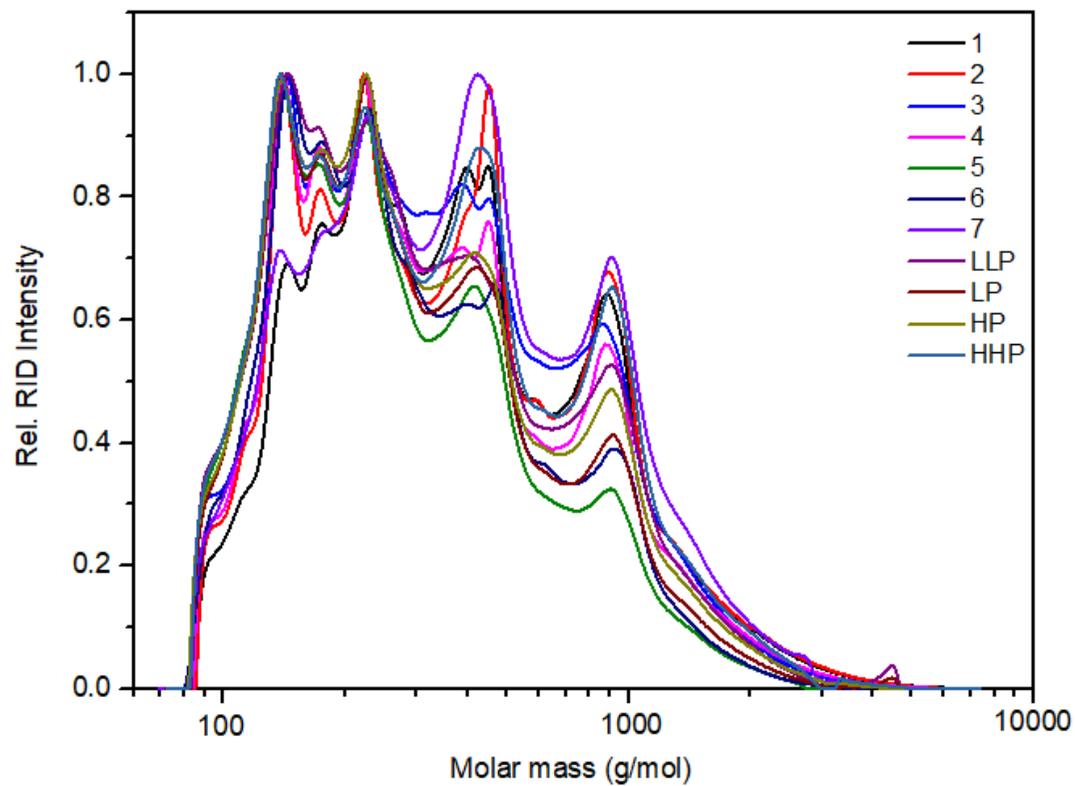


Figura A.3 – Resultados do GPC para bio-óleos do resíduo de sisal.

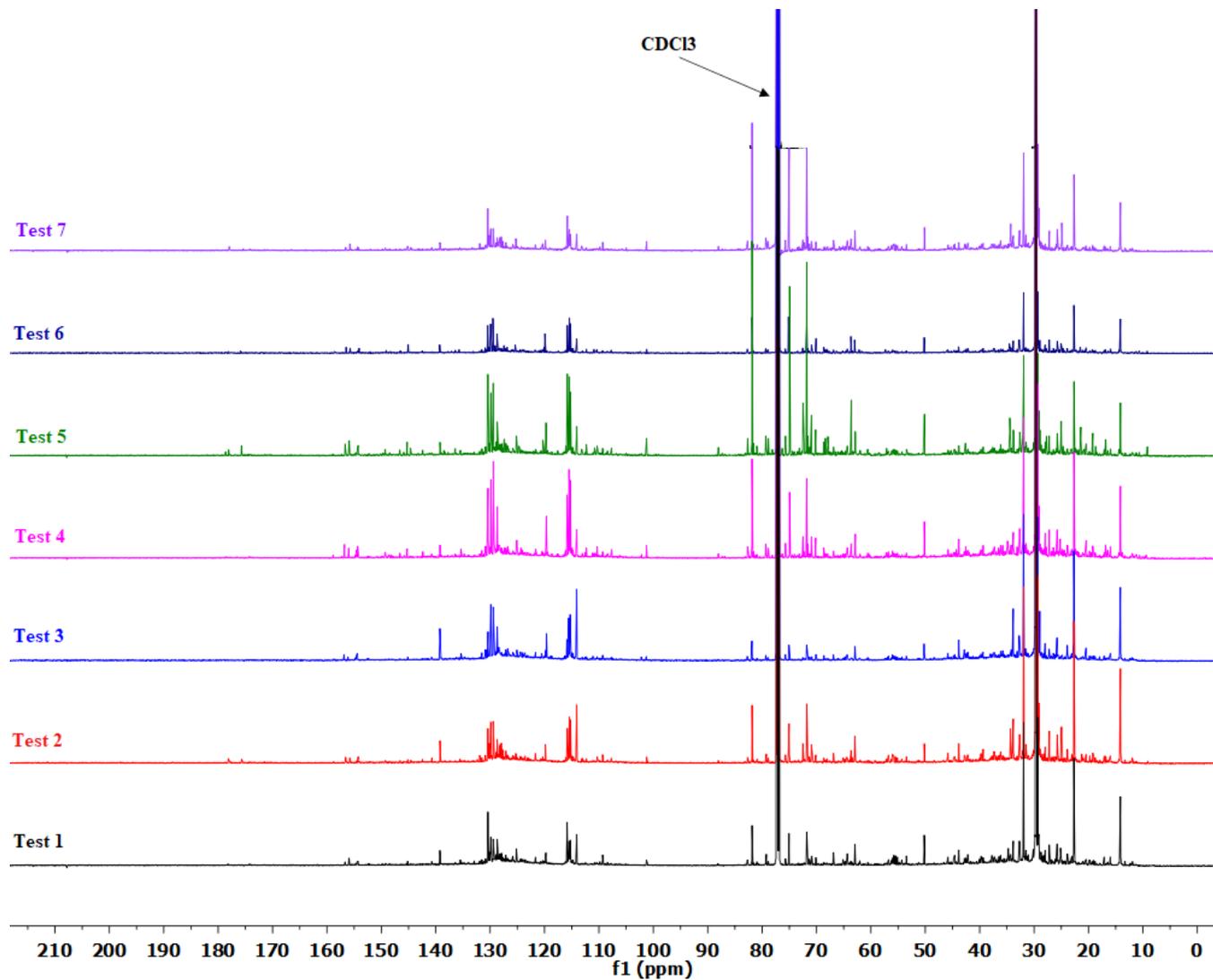


Figura A.4 – Espectros de RMN- ^{13}C dos bio-óleos de resíduos de sisal, testes 1-7.

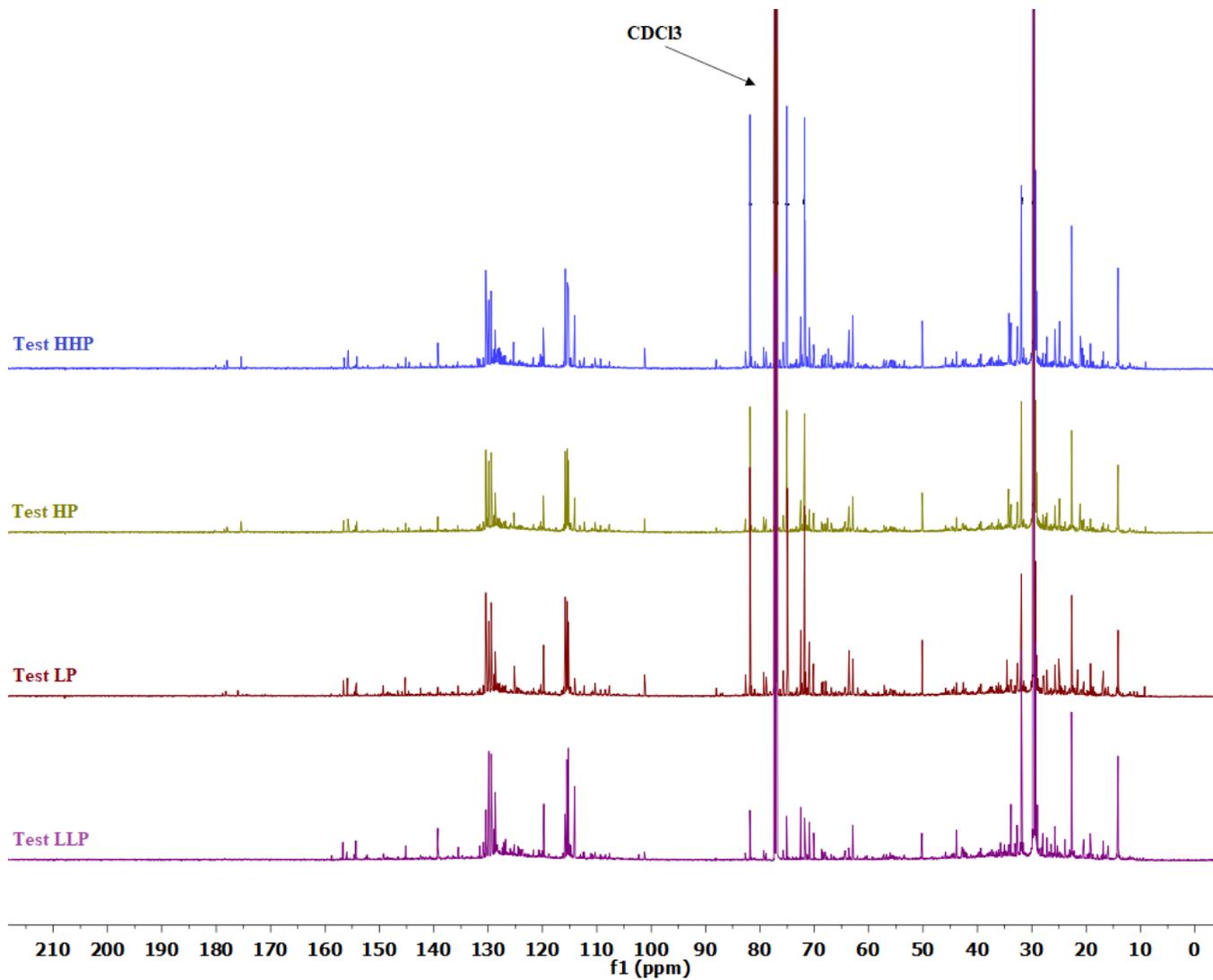


Figura A.5 – Espectros de RMN- ^{13}C dos bio-óleos de resíduos de sisal obtidos pela variação da pressão do sistema.

Tabela A.4 – Peso molecular médio das entradas e das fases oleosas.

	Mw (g/mol)	
	Sisal residue	Pinewood
Pyrolysis oil	401	580
Ru/C	409	370
20Ni	442	387
20Ni5Cu	527	350
20Ni10Cu	538	349
20Ni15Cu	511	373
20Ni20Cu	439	363
20 Cu	537	596

Tabela A.5 – Dados de RMN-¹³C para óleo de pinho e óleos valorizados após o hidrotreatamento catalítico com catalisadores Ru/C e Ni-Cu/Al-MCM-41.

Chemical (ppm)	shift	region	Carbon assignments	Pinewood bio-oil (%-carbon)	Catalyst (%-carbon)						
					Ru/C	20Ni	20Ni5Cu	20Ni10Cu	20Ni15Cu	20Ni20Cu	20Cu
215-163			Total carbonyl	3.65	1.73	2.56	1.49	5.93	3.43	2.51	3.44
215-180			carbonyl (ketones + aldehydes)	1.82	1.18	1.60	0.89	3.75	2.21	1.60	2.21
180-163			carbonyl (esters + carboxylic acids)	1.83	0.55	0.96	0.60	2.18	1.22	0.91	1.23
163-100			Total aromatics	39.40	39.45	42.32	37.93	36.39	40.07	41.74	51.34
163-125			general aromatics	14.26	19.75	23.30	18.81	21.29	22.42	22.10	30.36
125-112			aromatics (guaiacyl)	16.26	16.83	16.53	16.35	13.37	15.52	16.99	19.05
112-100			aromatics (siringyl)	8.88	2.87	2.49	2.77	1.73	2.13	2.65	1.93
110-84			Carbohydrates	11.57	1.59	0.65	0.38	0.19	0.01	0.36	0.00
84-54			methoxy/hydroxyl groups	27.47	2.89	1.77	2.74	2.83	1.80	2.04	0.47
54-1			alkyl carbons (total)	17.91	54.34	52.48	56.88	54.65	54.48	53.09	43.19
54-36			long/branched aliphatics	4.05	13.36	18.47	18.21	15.37	17.51	17.90	13.02
36-1			short aliphatics	13.86	40.98	34.01	38.67	39.28	36.97	35.19	30.17
Aliphatics/total aromatics				0.45	1.38	1.24	1.50	1.50	1.36	1.27	0.84

Tabela A.6 – Dados de $^1\text{H-NMR}$ para óleo de pinho e óleos valorizados após o hidrotreatamento catalítico com catalisadores Ru/C e Ni-Cu/Al-MCM-41.

Chemical shift region (ppm)	Proton assignments	Pinewood oil (%-H)	Catalyst (%-H)						
			Ru/C	20Ni	20Ni5Cu	20Ni10Cu	20Ni15Cu	20Ni20Cu	20Cu
10.0-8.0	-CHO, -COOH, downfield ArH	1.10	2.15	0.25	0.25	0.28	0.28	0.28	1.46
8.0-6.8	ArH, HC=C (conjugated)	4.74	4.99	5.82	3.99	4.18	5.00	4.96	7.61
6.8-6.4	HC=C (nonconjugated)	4.21	3.90	4.76	4.17	4.37	4.47	4.29	4.82
6.4-4.2	-CH _n -O-, ArOH, HC=C (nonconjugated)	27.57	1.91	7.39	7.80	8.41	7.44	7.62	11.07
4.2-3.0	CH ₃ O-, -CH ₂ O-, -CHO-	23.75	4.78	5.07	5.71	6.16	5.33	5.62	9.02
3.0-2.2	CH ₃ (=O)-, CH ₃ -Ar, -CH ₂ Ar	10.18	13.70	17.42	15.39	16.32	16.76	16.95	15.00
2.2-1.6	-CH ₂ -, aliphatic OH	17.13	19.17	17.12	20.81	16.17	19.43	19.83	18.87
1.6-0.0	-CH ₃ , -CH ₂ -	11.33	49.40	42.17	41.88	44.12	41.27	40.45	32.15
Aliphatics/aromatics		6.00	13.74	10.19	15.71	14.42	12.14	12.15	6.70

Tabela A.7 – Dados de RMN-¹³C para bio-óleo de resíduo de sisal e óleos valorizados após o hidrotratamento catalítico com catalisadores Ru/C e Ni-Cu/Al-MCM-41.

Chemical (ppm)	shift	region	Carbon assignments	Sisal (%-carbon)	bio-oil (%-carbon)	Catalyst (%-carbon)					
						Ru/C	20Ni	20Ni5Cu	20Ni10Cu	20Ni15Cu	20Ni20Cu
215-163			Total carbonyl	0.51	-5.94	-0.09	2.01	1.79	1.43	-0.55	-0.56
215-180			carbonyl (ketones + aldehydes)	0.05	-3.85	-0.31	1.24	1.15	0.89	-0.40	-0.39
180-163			carbonyl (esters + carboxylic acids)	0.46	-2.09	0.22	0.77	0.64	0.54	-0.15	-0.17
163-100			Total aromatics	33.65	24.40	43.09	26.55	25.94	27.92	43.52	45.50
163-125			general aromatics	18.23	9.49	23.01	15.15	14.22	15.43	23.58	24.74
125-112			aromatics (guaiacyl)	12.42	14.59	15.84	9.27	9.29	10.10	15.67	16.73
112-100			aromatics (siringyl)	3.00	0.32	4.24	2.13	2.43	2.39	4.27	4.03
110-84			Carbohydrates	2.07	-7.29	3.60	1.89	1.93	1.90	4.02	3.20
84-54			methoxy/hydroxyl groups	7.95	-7.21	5.23	3.62	3.63	4.20	5.68	3.99
54-1			alkyl carbons (total)	55.81	55.16	47.55	65.93	66.71	64.54	46.23	45.23
54-36			long/branched aliphatics	11.98	12.59	20.12	18.51	19.87	18.40	20.01	18.52
36-1			short aliphatics	43.83	42.57	27.43	47.42	46.84	46.14	26.22	26.71
Aliphatics/total aromatics				1.66	2.26	1.10	2.48	2.57	2.31	1.06	0.99

Tabela A.8 – Dados de RMN-¹H para bio-óleo de resíduo de sisal e óleos valorizados após o hidrotratamento catalítico com catalisadores Ru/C e Ni-Cu/Al-MCM-41.

Chemical shift region (ppm)	Proton assignments	Sisal bio-oil (%-H)	Catalyst (%-H)						
			Ru/C	20Ni	20Ni5Cu	20Ni10Cu	20Ni15Cu	20Ni20Cu	20Cu
10.0-8.0	-CHO, -COOH, downfield ArH	0.58	1.23	0.38	0.15	0.40	0.51	0.53	1.21
8.0-6.8	ArH, HC=C (conjugated)	4.30	5.54	3.95	3.50	3.83	3.30	3.29	5.64
6.8-6.4	HC=C (nonconjugated)	2.28	2.75	2.20	1.77	2.31	2.78	3.12	1.40
6.4-4.2	-CH _n -O-, ArOH, HC=C (nonconjugated)	9.43	1.62	10.07	8.22	10.31	6.56	9.36	10.30
4.2-3.0	CH ₃ O-, -CH ₂ O-, -CHO-	5.57	3.48	3.99	3.16	3.80	3.81	3.78	4.87
3.0-2.2	CH ₃ (=O)-, CH ₃ -Ar, -CH ₂ Ar	11.48	10.27	11.17	9.57	10.69	9.20	9.42	15.10
2.2-1.6	-CH ₂ -, aliphatic OH	14.39	29.55	13.69	11.96	13.95	13.62	14.18	12.67
1.6-0.0	-CH ₃ , -CH ₂ -	51.98	45.56	54.54	61.67	54.70	60.23	56.31	48.81
Aliphatics/aromatics		15.43	13.56	17.27	21.04	17.92	22.38	21.43	10.90