



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

TESE DE DOUTORADO

ERLAN ARAGÃO PACHECO

**HIDRODESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DO BIO-ÓLEO DO
RESÍDUO DE SISAL (*Agave sisalana*) EMPREGANDO PLATINA
SUPOORTADA EM H-ZSM-5 COM DIFERENTES POROSIDADES**

**SALVADOR – BAHIA
MAIO – 2025**

ERLAN ARAGÃO PACHECO

**HIDRODESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DO BIO-ÓLEO DO
RESÍDUO DE SISAL (*Agave sisalana*) EMPREGANDO PLATINA
SUPOORTADA EM H-ZSM-5 COM DIFERENTES POROSIDADES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Prof.^a Dr.^a Maria do Carmo Rangel Santos Varela
Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Sirlene Barbosa Lima

SALVADOR – BAHIA

MAIO – 2025

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete
Sinay Neves, Escola Politécnica - UFBA.

P116 Pacheco, Erlan Aragão.
Hidrodesoxigenação catalítica do bio-óleo do resíduo de sisal (agave sisalana) empregando platina suportada em H-ZSM-5 com diferentes porosidades /Erlan Aragão Pacheco. – Salvador, 2025.
187f.: il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel Santos Varela.

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, 2025.

1. Sílica. 2. H-ZSM-5. 3. Bio-óleo. 4. Sisal. 5. Hidrodesoxigenação I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos. II. Pires, Carlos Augusto de Moraes. III. Lima, Sirlene Barbosa. IV. Universidade Federal da Bahia. V. Título.


CDD: 660.6




A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese ”**HIDRODESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DE BIO-ÓLEO DO RESÍDUO DE SISAL EMPREGANDO PLATINA SUPORTADA EM ZSM-5 COM DIFERENTES POROSIDADES.**” de **ERLAN ARAGÃO PACHECO** como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Salvador, 15 de maio de 2025.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **MARIA DO CARMO RANGEL SANTOS VARELA**
Data: 20/05/2025 10:42:15-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. MARIA DO CARMO RANGEL SANTOS VARELA, UFBA
(Orientadora, UFBA)

Documento assinado digitalmente
 **CARLOS AUGUSTO DE MORAES PIRES**
Data: 16/05/2025 09:41:54-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. CARLOS AUGUSTO DE MORAES PIRES, UFBA
(Coorientador, UFBA)

Documento assinado digitalmente
 **SIRLENE BARBOSA LIMA**
Data: 06/06/2025 07:45:43-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

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



Documento assinado digitalmente
LUCIENE DA SILVA SANTOS
Data: 19/05/2025 21:22:59-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. LUCIENE SANTOS DE CARVALHO
(Examinadora Externa, UFRN)



Documento assinado digitalmente
LUZ AMPARO PALACIO SANTOS
Data: 17/05/2025 12:37:54-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. LUZ AMPARO PALACIO SANTOS
(Examinadora Externa, UERJ)



Documento assinado digitalmente
LEILA MARIA AGUILERA CAMPOS
Data: 20/05/2025 09:47:07-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. LEILA MARIA AGUILERA CAMPOS
(Examinadora Interna, UFBA-PPEQ)



Documento assinado digitalmente
CESARIO FRANCISCO DAS VIRGENS
Data: 19/05/2025 11:34:00-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. CESÁRIO FRANCISCO DAS VIRGENS
(Examinador Externo, UNEB)

Ao grande arquiteto do universo.

Aos meus alunos.

Aos meus amigos.

À minha família.

“Conheci um Pedreiro que dedicava sua vida a realizar seu maior sonho: ele queria construir um Castelo.

Mas ele trabalhava sozinho, seus recursos eram poucos, e havia dias em que ele nem conseguia avançar na obra, mas ele persistia em sua tarefa ano após ano, até que o tempo de seus dias chegou ao fim, e eram muitos os que lamentavam o fato de ele nunca ter realizado seu sonho de terminar o Castelo, ao que ele retrucou com um leve sorriso em seu leito de morte: enganam-se todos, dizia ele. *Me senti extremamente feliz e realizado todos os dias, ao assentar cada pequeno tijolo!*

[...] Felicidade não está no fim, mas no caminho.”

(Augusto Branco)

Um dia estaremos sós, se assim não for

Não escutei tua voz

Um dia eu serei a voz, se assim não for

Não fiz recordação

Um dia serei a lembrança, se assim não for

Não fiz ciência

Um dia serei a ciência, se assim não for

Paciência. Vivi.

Um dia ...

(O professor)

Agradecimentos

À Prof.^a Dr.^a Maria do Carmo Rangel pela oportunidade, confiança e orientação e acolhimento no Grupo de Estudos em Cinética e Catálise (GECCAT).

Ao Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires pela colaboração orientação, acolhimento e disponibilidade das dependências do Laboratório de Engenharia das Reações Químicas (LERQ) para execução do projeto de doutorado.

À Prof.^a Dr.^a Sirlene Barbosa Lima pela colaboração orientação, dedicação, instrução, confiança, colaboração e companheirismo.

Aos pesquisadores, funcionários e técnicos de laboratório do antigo GECCAT e do LERQ pelo apoio, colaboração e parceria ao longo de anos de esforço e dedicação.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química PPEQ/UFBA por compartilhar o conhecimento, proporcionar o desenvolvimento do ensino e aprendizagem pautados na ética, cidadania e respeito ao ser humano em elevado nível técnico e científico.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

A Luciene A. Aragão (minha querida mãe) pelo amor incondicional, educação, instrução, motivação, sobretudo, nos instantes de exaustão psicológica e dificuldades, e muito mais nos momentos de alegria, diversão e amizade.

Aos meus pais Carlos A. J. Pacheco e Jilmar J. Pereira, meus amados irmãos Jhonatan, Sthefany, Danilo, Carlos Jr. e Laura.

Aos meus amigos.

Ao Rotary e Rotaract de Salvador Aratu pelo companheirismo.

Aos Srs. Mauro e Valdina e sua família, pelo carinho, apoio e acolhimento na cidade de Salvador-BA.

A Gabriele Novais pela compreensão, paciência, motivação, carinho, companheirismo e cumplicidade.

A Caleb Novais, meu primogênito, por significar a felicidade.

A todos pelo incentivo.

RESUMO

A crescente demanda energética mundial e os problemas causados pelo consumo dos combustíveis de origem fóssil e seus derivados promoveram o desenvolvimento de pesquisas e tecnologias alternativas com maior poder ecológico e sustentável. Assim, o uso do bio-óleo se tornou um dos meios mais promissores para o fornecimento de energia limpa, principalmente, oriundo da pirólise rápida de biomassa, em que o sisal (*Agave sisalana*) vem se destacando por ser um material com elevado teor de energia armazenada, ser origem residual e, quimicamente versátil, com ampla e complexa composição química. Ele é impróprio para emprego direto como combustível, aditivo de diesel ou lubrificante por apresentar compostos oxigenados e nitrogenados, tornando-se necessário o cuidadoso tratamento para sua melhoria. A hidrodesoxigenação (HDO) catalítica desempenha um papel significativo e promissor na melhoria dessa matriz lígnea-celulósica proporcionando subprodutos refinados e biocombustíveis ecológicos. A ZSM-5 é uma das zeólitas que se destaca na promoção de reações de HDO, transformando as espécies oxigenadas do bio-óleo em olefinas e hidrocarbonetos leves e aromáticos. Neste trabalho, foram produzidos diversos catalisadores à base de ZSM-5, contendo platina e com diferentes tamanhos de poros, para aplicação no hidrotratamento do bio-óleo obtido a partir do resíduo do sisal. A ZSM-5 foi sintetizada a partir de reagentes comerciais, mas utilizando a sílica extraída das cinzas do carvão mineral como fonte de silício. Para ampliar a acessibilidade aos sítios ativos da zeólita, investigou-se o efeito da dessilicação hidrotérmica no aumento do diâmetro dos poros. As cinzas, a sílica, o suporte e os catalisadores foram caracterizados por diversos métodos analíticos que comprovaram a morfologia dos materiais e suas propriedades. O bio-óleo obtido por pirólise rápida do resíduo de sisal foi processado em um reator em regime permanente e os produtos da reação foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e por FTIR. A extração de sílica alcançou um rendimento de 35% em massa, com 97% de pureza. O catalisador HZ05Pt apresentou desempenho superior, aumentando o rendimento de hidrocarbonetos para 68,8%, com seletividade para as frações C₉–C₁₂ (15,89%) e C₁₃–C₂₀ (30,86%), além de reduzir o teor de oxigênio para 14,26% em massa (O/C = 0,15). Em contraste, a dessilicação excessiva (HZ20Pt) resultou em menor atividade catalítica e maior retenção de oxigênio (25,03% em massa), indicando degradação estrutural. Compostos nitrogenados permaneceram dispersos no meio, sem ser convertidos, sugerindo hidrodessnitrogenação limitada. Os resultados evidenciam o efeito sinérgico da hierarquização moderada e da incorporação de platina na produção de biocombustíveis estáveis e com alta densidade energética. Ademais, o emprego de cinzas leves de carvão mineral como fonte de sílica reforça o potencial sustentável e alinhado à economia circular do processo.

Palavras-chaves: sílica, H-ZSM-5, hierarquização, platina, bio-óleo, sisal, hidrodessoxigenação.

ABSTRACT

The growing global energy demand and the environmental issues caused by the consumption of fossil fuels and their derivatives have driven the development of alternative technologies and research with greater ecological and sustainable potential. In this context, bio-oil has emerged as one of the most promising routes for supplying clean energy, particularly when derived from the fast pyrolysis of biomass. Among the available biomasses, sisal (*Agave sisalana*) stands out due to its high stored energy content, residual origin, and chemical versatility, with a broad and complex composition. However, raw bio-oil is unsuitable for direct use as fuel, diesel additive, or lubricant, as it contains oxygenated and nitrogenated compounds, necessitating careful upgrading processes. Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) plays a significant and promising role in refining this lignocellulosic matrix, enabling the production of upgraded by-products and eco-friendly biofuels. ZSM-5 is one of the zeolites that excels in promoting HDO reactions, converting oxygenated bio-oil species into olefins and light aromatic hydrocarbons. In this study, various ZSM-5-based catalysts were produced, incorporating platinum and featuring different pore structures, for application in the hydrotreatment of bio-oil obtained from sisal residue. ZSM-5 was synthesized from commercial reagents, using silica extracted from coal fly ash as the silicon source. To enhance the accessibility to the active sites of the zeolite, the effect of hydrothermal desilication on increasing the pore diameter was investigated. The ashes, silica, support materials, and catalysts were characterized by multiple analytical techniques, confirming their morphology and physicochemical properties. The bio-oil produced by fast pyrolysis of sisal residue was processed in a continuous-flow reactor, and the reaction products were identified by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) and FTIR spectroscopy. Silica extraction achieved a 35 wt% yield with 97% purity. The HZ05Pt catalyst exhibited superior performance, increasing hydrocarbon yield to 68.8%, with selectivity toward the C₉–C₁₂ (15.89%) and C₁₃–C₂₀ (30.86%) fractions, while reducing oxygen content to 14.26 wt% (O/C = 0.15). In contrast, excessive desilication (HZ20Pt) resulted in reduced catalytic activity and increased oxygen retention (25.03 wt%), indicating structural degradation. Nitrogen-containing compounds remained dispersed and unconverted, suggesting limited hydrodenitrogenation. The results highlight the synergistic effect of moderate hierarchization and platinum incorporation in producing stable, energy-dense biofuels. Furthermore, the use of coal fly ash as a silica source reinforces the sustainability and circular economy potential of the process.

Keywords: silicon, H-ZSM-5, hierarchization, platinum, bio-oil, sisal, hydrodeoxygenation.

NDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. (a) plantação de sisal, (b) fibras de sisal e (c) resíduos de sisal.	28
Figura 2.2. Representação da estrutura molecular da lignina e alguns compostos derivados.	30
Figura 2.3. Bio-óleo da pirólise rápida do resíduo do sisal.	35
Figura 2.4. Mecanismo da reação de hidredesoxigenação de uma molécula aromática oxigenada presente em bio-óleos de pirólise.	42
Figura 2.5. Mecanismo reacional da hidrogenação do ácido levulínico sobre catalisadores Ru/ZSM-5.	56
Figura 2.6. Canais da ZSM-5 sem o agente direcionador. Ilustração modelada com dimensões arbitrárias e em perspectiva, centrada em um dos canais com as estruturas em pentasilis em torno de um anel maior com 10 átomos de silício.....	59
Figura 2.7. Esquema da formação de ácidos de Brønsted e de Lewis em aluminossilicatos: (a) representação do cátion (b) troca iônica de sódio por amônio, (c) aparecimento de próton isolado a partir do íon amônio, (d) formação do sítio ácido de Lewis após a desidroxilação.	61
Figura 2.8. Mecanismo de dessilicação e desaluminização de zeólitas.	64
Figura 3.1. Esquema da extração de sílica das cinzas residuais do carvão mineral.	68
Figura 3.2. Esquema da síntese da zeólita ZSM-5.	70
Figura 4.1. Espectros de FTIR das cinzas leves do carvão mineral (C) e da sílica obtida por meio extração hidrotérmica alcalina (SEC).	79
Figura 4.2. Difratoograma de raios X das amostras C (cinzas leves) e SEC (sílica extraída das cinzas leves), (●) quartzo, (■) mulita e (▼) hematita.....	80
Figura 4.3. Composição mineral e geometrias identificadas no perfil de difração.	81
Figura 4.4. Imagens de MEV das cinzas do carvão mineral (C) com ampliação de 1000x e 3,500x..	82
Figura 4.5. Micrografias de EDS-MEV das cinzas do carvão mineral (a) e os elementos correspondentes à dispersão de elétrons dos elementos silício (b), oxigênio (c), carbono (d), alumínio (e), sódio (f), potássio (g), cálcio (h), magnésio (i), titânio (j), ferro (k), cobre (l) e molibdênio (m).....	83
Figura 4.6. Espectro de EDS-MEV das cinzas leves do carvão mineral e sua composição superficial	84
Figura 4.7. Micrografias da sílica extraída das cinzas (A) e as micrografias MEV-EDS dos elementos correspondentes à dispersão de elétrons dos elementos silício (B), oxigênio (C), sódio (D) e cloro (E).....	84
Figura 4.8. Espectro de EDS-MEV da sílica extraída das cinzas do carvão mineral e sua composição superficial.	85

Figura 5.1. Difratoogramas de raios X da zeólita ZSM-5 na forma sódica (Z), após troca iônica (HZ), com dessilicação (HZ05 e HZ20) e com impregnação de platina (HZ05Pt e HZ20Pt).	87
Figura 5.2. Os modos vibracionais da zeólita (Z), com troca iônica (HZ), com dessilicação (HZ05 e HZ20) e com impregnação de platina (HZ05Pt e HZ20Pt).	88
Figura 5.3. Isoterma de adsorção de nitrogênio da zeólita Z, e na forma ácida após troca iônica HZ, hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).	91
Figura 5.4. Distribuição de poros por adsorção da zeólita Z, e na forma ácida após troca iônica HZ, hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).	92
Figura 5.5. Distribuição de poros a partir da dessorção de nitrogênio da zeólita Z, e na forma ácida após troca iônica HZ, hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).	92
Figura 5.6. Micrografia eletrônica de transmissão das amostras Z com ampliação de referência a (a) 500 nm (b) 100 nm, (c) 20 nm, (d) 5 nm e o mapa espectroscópico de difração eletrônica de (e) alumínio, (f) sódio, (G) silício e (H) oxigênio.	95
Figura 5.7. Micrografia eletrônica de transmissão das amostras HZ com ampliação de referência a (A) 0,5 μ m, (B) 100 nm, (C) 20 nm e o mapa espectroscópico de difração eletrônica de (D) alumínio, (E) silício, (F) oxigênio e (G) sódio.....	95
Figura 5.8. Micrografia eletrônica de transmissão das amostras HZ05 com ampliação de (a) 2.0 μ m, (b) 100 nm, (c) 50 nm, (d) 20 nm, (e) 10 nm e o mapa elementar por TEM-EDS (f) sódio, (g) silício, (h) alumínio, (i) oxigênio.....	96
Figura 5.9. Micrografia eletrônica de transmissão das amostras HZ05Pt com ampliação de referência a (A) 1.0 μ m, (B) 100 nm, (C) 20 nm e o mapa espectroscópico de difração eletrônica de (D) alumínio, (E) silício, (F) oxigênio, (G) sódio e (H) platina.	96
Figura 5.10. Micrografia eletrônica de transmissão HZ20Pt com ampliação de (a) 2.0 μ m, (b) 1.0 μ m, (c) 200 nm, (d) 20 nm e o mapa elementar por TEM-EDS (e) silício (f) alumínio, (g) oxigênio (h) sódio e (i) platina.	97
Figura 5.11. Análise térmica da decomposição de piridina da zeólita na forma sódica, ZSM-5 (Z), na forma ácida após troca iônica, H-ZSM-5 (HZ), hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).....	98
Figura 5.12. Espectros de FTIR de piridina da zeólita na forma sódica, ZSM-5 (Z), na forma ácida após troca iônica, H-ZSM-5 (HZ), hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).	98
Figura 5.13. Análise elementar dos catalisadores por EDX/FRX.	100
Figura 6.1. Diagrama de van-krevelen com as razões molares de oxigênio/carbono (O/C) e hidrogênio/carbono (H/C) do bio-óleo cru (SRBO), do bio-óleo não catalisado (SRBONC) e dos produtos obtidos com diferentes catalisadores (Z, HZ, HZ05Pt, HZ20Pt).....	102

Figura 6.2. Modos vibracionais no FTIR do bio-óleo com e sem tratamento térmico e catalítico. Na-ZSM-5(Z), H-ZSM-5 (HZ), com dessilicação (HZ05 e HZ20) e com platina impregnada (HZ05Pt e HZ20Pt).	104
Figura 6.3. Cromatogramas de GC-MS das amostras de bio-óleo antes da reação (SRBO) e após as reações de HDO, com catalisador (Z, HZ, HZ05, HZ20, HZ05Pt e HZ20Pt) e não catalisada (SRBONC).	107
Figura 6.4. Funções e compostos das amostras de bio-óleo antes da reação (SRBO) e após as reações de HDO, com catalisador (Z, HZ, HZ05, HZ20, HZ05Pt e HZ20Pt) e não catalisada (SRBONC).	108
Figura 6.5. Diagrama esquemático dos principais produtos formados durante a HDO do SRBO.	109
Figura 6.6. Representação esquemática das vias de reação catalítica e dos produtos intermediários formados durante a hidrodesoxigenação (HDO) de oxigenados complexos SRBO empregando Z.	110
Figura 6.7. Representação esquemática das vias de reação catalítica e dos produtos intermediários formados durante a hidrodesoxigenação (HDO) de oxigenados complexos do bio-óleo utilizando HZ05Pt.	112

INDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas e composição bioquímica da biomassa de diferentes matérias primas.....	28
Tabela 2.2 Características físico-químicas bio-óleo de diferentes matrizes e suas propriedades reacionais.....	32
Tabela 2.3. Hidrodesoxigenação de diversos bio-óleos, catalisadores e condições reacionais.....	38
Tabela 2.4. Hidrodesoxigenação catalítica de diversos bio-óleos em reator batelada.	48
Tabela 2.5 Emprego da platina na hidrodesoxigenação de bio-óleo.....	52
Tabela 2.6. Hidrodesoxigenação de bio-óleos em reatores permanentes empregando catalisadores a base de ZSM-5.	55
Tabela 3.1. Característica e Procedência dos reagentes utilizados nas sínteses e reações catalíticas..	67
Tabela 4.1. Modos vibracionais das cinzas leves (C) e da sílica obtida das cinzas leves (SEC).	79
Tabela 5.1. Principais modos vibracionais dos perfis identificados em todas as zeólitas.	89
Tabela 5.2. zeólita na forma sódica, ZSM-5 (Z), e na forma ácida após troca iônica, H-ZSM-5 (HZ), hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).	90
Tabela 5.3. Sítios ácidos totais (TAS) e razão entre sítios ácidos de Brønsted e de Lewis (A_B/A_L) da zeólita na forma sódica, ZSM-5 (Z), na forma ácida após troca iônica, H-ZSM-5 (HZ), hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).	99
Tabela 6.1. Composição elementar (C, H, N e O) e as razões atômicas molares (O/C and H/C) das amostras de bio-óleo (SRBO), bio-óleo não catalizado (SRBONC) e os produtos obtidos após a hidrodesoxigenação conduzida por diferentes catalisadores a base de H-ZSM-5 (Z, HZ, HZ05Pt, HZ20Pt).	102
Tabela 6.2. Modos vibracionais dos perfis identificados em todas as amostras de bio-óleo ou produtos de HDO.	105
Tabela 6.3. Rendimento percentual do bio-óleo com: Na-ZSM-5(Z), H-ZSM-5 (HZ), dessilicação (HZ05 e HZ20) e platina impregnada (HZ05Pt e HZ20Pt).	113
Tabela 6.4. Seletividade percetual a hidrocarbonetos (C_1 - C_5 , C_6 - C_8 , C_{13} - C_{20} , C_{20} - C_{30} e $>C_{30}$) do bio-óleo com e sem tratamento térmico e catalítico. Na-ZSM-5(Z), H-ZSM-5 (HZ), com dessilicação (HZ05 e HZ20) e com platina impregnada (HZ05Pt e HZ20Pt).	115

ÍNDICE DE TABELAS DO APÊNDICE

Tabela A1. 1. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra SRBO, com seus respectivos tempos de retenção do componente “ <i>Component RT</i> ” (min), nome do composto “ <i>Compound Name</i> ”, fórmula “ <i>Formula</i> ”, área “ <i>area</i> ” (%), concentrações “ <i>Conc.</i> ” (%) e classes funcionais “ <i>Function</i> ”.....	149
Tabela A1. 2. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra SRBONC, com seus respectivos tempos de retenção do componente “ <i>Component RT</i> ” (min), nome do composto “ <i>Compound Name</i> ”, fórmula “ <i>Formula</i> ”, área “ <i>area</i> ” (%), concentrações “ <i>Conc.</i> ” (%) e classes funcionais “ <i>Function</i> ”.....	153
Tabela A1. 3. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra Z, com seus respectivos tempos de retenção do componente “ <i>Component RT</i> ” (min), nome do composto “ <i>Compound Name</i> ”, fórmula “ <i>Formula</i> ”, área “ <i>area</i> ” (%), concentrações “ <i>Conc.</i> ” (%) e classes funcionais “ <i>Function</i> ”.	157
Tabela A1. 4. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra HZ, com seus respectivos tempos de retenção do componente “ <i>Component RT</i> ” (min), nome do composto “ <i>Compound Name</i> ”, fórmula “ <i>Formula</i> ”, área “ <i>area</i> ” (%), concentrações “ <i>Conc.</i> ” (%) e classes funcionais “ <i>Function</i> ”.....	160
Tabela A1. 5. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra HZ05, com seus respectivos tempos de retenção do componente “ <i>Component RT</i> ” (min), nome do composto “ <i>Compound Name</i> ”, fórmula “ <i>Formula</i> ”, área “ <i>area</i> ” (%), concentrações “ <i>Conc.</i> ” (%) e classes funcionais “ <i>Function</i> ”.....	164
Tabela A1. 6. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra HZ20, com seus respectivos tempos de retenção do componente “ <i>Component RT</i> ” (min), nome do composto “ <i>Compound Name</i> ”, fórmula “ <i>Formula</i> ”, área “ <i>area</i> ” (%), concentrações “ <i>Conc.</i> ” (%) e classes funcionais “ <i>Function</i> ”.....	168
Tabela A1. 7. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra HZ05Pt, com seus respectivos tempos de retenção do componente “ <i>Component RT</i> ” (min), nome do composto “ <i>Compound Name</i> ”, fórmula “ <i>Formula</i> ”, área “ <i>area</i> ” (%), concentrações “ <i>Conc.</i> ” (%) e classes funcionais “ <i>Function</i> ”.....	171
Tabela A1. 8. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra HZ20Pt, com seus respectivos tempos de retenção do componente “ <i>Component RT</i> ” (min), nome do composto “ <i>Compound Name</i> ”, fórmula “ <i>Formula</i> ”, área “ <i>area</i> ” (%), concentrações “ <i>Conc.</i> ” (%) e classes funcionais “ <i>Function</i> ”.....	176

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	Braunauer, Emmet e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (<i>Environmental Protection Agency</i>)
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GEE	Gases do Efeito Estufa
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HDS	Unidade hidrodessulfurização
HDT	Unidade hidrotratamento
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i> (Centro Internacional para Dados de Difração)
IZA	<i>International Zeolite Association</i> (Associação Internacional de Zeólitas)
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NO _x	Óxidos de nitrogênio
OD	Diâmetro externo (<i>outside diameter</i>)
PID	Controlador eletrônico Proporcional Integral Derivativo
PTFE	Politetrafluoretileno/teflon
SO _x	Óxidos de enxofre
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>Transmission Electronic Microscopy</i>)
WHSV	Velocidade espacial mássica (<i>weight hourly space velocity</i>)
ZSM-5.	Zeólite Socony Mobil (modelo 5)
H-ZSM-5	Zeólita ZSM-5 na forma ácida.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	21
1.1. Introdução	21
1.2. Objetivos.....	23
1.2.1. Objetivo Geral.....	23
1.2.2. Objetivos Específicos.....	23
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1. Prospecção energética de biomassa e biorrefinarias	24
2.2. Características da biomassa do sisal	27
2.3. Propriedades gerais e físico-químicas do bio-óleo do sisal	29
2.4. Hidrotratamento catalítico de bio-óleo e de moléculas modelos	35
2.4.1. Catalisadores empregados na hidrodessoxigenação de bio-óleo em reator batelada	50
2.4.2. Emprego da platina na hidrodessoxigenação de bio-óleo	51
2.4.3. Emprego de zeólitas na hidrodessoxigenação de bio-óleo	54
2.5. Propriedades e preparação de zeólitas MFI	58
2.5.1. Obtenção de ZSM-5 com diferentes porosidades	63
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1. Procedência dos reagentes utilizados.....	67
3.2. Obtenção dos catalisadores.....	67
3.2.1. Extração de sílica das cinzas leves do carvão mineral.....	67
3.2.2. Análise estatística do rendimento da sílica extraída das cinzas leves do carvão mineral	68
3.2.3. Preparação da ZSM-5.....	69
3.2.4. Procedimento de dessilicação das zeólitas.....	70
3.2.5. Procedimento de troca iônica dos cátions Na^+ por H^+	71
3.2.6. Impregnação das zeólitas com platina	71
3.3. Nomenclatura dos Catalisadores.....	72
3.4. Caracterização dos materiais obtidos.....	72
3.4.1. Difração de raios X.....	72
3.4.2. Medida de área superficial específica e da porosidade.....	73

3.4.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	73
3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	73
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão	74
3.3.7. Avaliação catalítica e análise dos produtos.....	74
3.3.8. Rendimento mássico líquido.....	75
3.3.9. Seletividade a hidrocarbonetos	75
3.3.9. Acidez de Bronsted-Lewis	76
3.3.10. Composição elementar dos catalisadores.....	76
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS: PARTE I – CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA OBTIDA POR TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DAS CINZAS LEVES DO CARVÃO MINERAL	78
4.2. Difração e espectroscopia dispersiva de raios X.....	80
4.3. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de elétrons	81
4.3. Rendimento mássico da extração de SEC.....	85
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS PARTE II – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	87
5.1. Difração de Raios X.....	87
5.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	88
5.3. Propriedades Texturais.....	90
5.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão	94
5.5. Acidez de Bronsted e de Lewis dos catalisadores.....	98
5.6. Composição elementar dos catalisadores.....	99
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS PARTE III – HIDRODESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DO BIO-ÓLEO DO RESÍDUO DE SISAL	101
6.1. Desempenho catalítico e análises dos produtos da hidrodesoxigenação	101
6.1.1. Análise elementar.....	101
6.1.2. Análise espectroscópica no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	103
6.1.3. Análise cromatográfica gasosa acoplada à espectrometria de massas	107
6.1.4. Rendimento mássico de líquido	113
6.1.5. Seletividade.....	114
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES.....	117
CAPÍTULO 8 – PERSPECTIVAS	119

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	120
ANEXO I –MÉTODO PADRÃO DE TESTE PARA DETERMINAÇÃO DA CRISTALINIDADE RELATIVA DA ZEÓLITA ZSM-5 POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	144
ANEXO II – PADRÃO ESTRUTURAL PARA MFI DA INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA).....	146
APÊNDICE I – TABELAS DOS DADOS OBTIDOS NO CG MS	149

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Nas últimas décadas, a biomassa tem se consolidado como um recurso estratégico para a produção de combustíveis e produtos químicos, impulsionada pela perspectiva de declínio das reservas de petróleo e pelo endurecimento das legislações ambientais. Esse cenário tem favorecido o crescimento acelerado na produção e no consumo de derivados renováveis, especialmente aqueles obtidos a partir da biomassa, a qual apresenta baixos teores de enxofre e nitrogênio em comparação aos combustíveis fósseis. Essas propriedades, associadas ao seu elevado valor energético e ampla disponibilidade em diversas fontes naturais, tornam a biomassa uma das alternativas mais promissoras para o fornecimento de insumos químico-energéticos no século XXI (DEMIRAL & KUL, 2014; KANAUIA et al., 2014; ANP, 2024).

A biomassa pode ser termicamente convertida em diversos tipos de combustíveis, como etanol, biogás, biodiesel e bio-óleo, utilizando diferentes fontes de matéria-prima: lignocelulósicas (bagaço de cana, resíduos lenhosos, resíduos de sisal, cascas, caroços vegetais), animais (esterco de bovinos, suínos, aves, restos de carne, ossos e gorduras) e orgânicas urbanas (lixo doméstico e lodo de esgoto). O bio-óleo, em particular, é geralmente obtido por meio da pirólise ou da liquefação hidrotérmica desses materiais e apresenta diversas vantagens, como alta densidade energética, maior facilidade de armazenamento e transporte em comparação aos combustíveis sólidos, além de favorecer o uso sustentável de recursos e a redução das emissões de gases de efeito estufa. O elevado poder calorífico e o baixo teor de cinzas conferem ao bio-óleo um grande potencial para substituir combustíveis fósseis líquidos e para servir como matéria-prima na produção de compostos químicos de alto valor agregado. No entanto, apesar dessas vantagens, o uso direto do bio-óleo ainda enfrenta limitações físicas, químicas e econômicas que restringem sua aplicação (PATIL et al., 2019; SCHMITT et al., 2020; NISHU et al., 2020).

Os principais obstáculos à utilização do bio-óleo de pirólise estão relacionados à sua elevada concentração de grupos funcionais oxigenados, que conferem ao material alta acidez, viscosidade, corrosividade, instabilidade química e composição molecular complexa, dificultando sua aplicação direta em reatores e motores a combustão (DEMIRAL & KUL, 2014; MUKARAKATE et al., 2014). Adicionalmente, o bio-óleo é imiscível com a maioria

dos combustíveis derivados do petróleo, o que impede seu uso como aditivo em formulações comerciais e sua aplicação direta em motores a gasolina ou diesel. Dessa forma, torna-se necessária a realização de melhorias no produto, tanto durante quanto após o processo de pirólise (ZHOU et al., 2013; JIANG et al., 2014).

Entre os processos catalíticos empregados no upgrading do bio-óleo destacam-se as reações de hidrogenação, craqueamento, esterificação e hidredesoxigenação. Além disso, técnicas de separação, como destilação e extração, também são frequentemente utilizadas (LI et al., 2015). Dentre os catalisadores empregados na hidredesoxigenação do bio-óleo de pirólise, os mais comuns são aqueles baseados em metais de transição, tanto nobres (Pt, Pd, Rh, Ru) quanto não-nobres (Ni, Fe, Mo), suportados em óxidos metálicos e materiais porosos, como carvões ativados, SBA-15, MCM-41 e zeólitas do tipo Y, beta e ZSM-5 (JIN et al., 2019; GRAÇA et al., 2015; NISHU et al., 2020). Dentre esses, os catalisadores zeolíticos destacam-se por sua elevada eficiência no upgrading do bio-óleo, atribuída principalmente às suas propriedades físico-químicas, como acidez, estrutura microporosa e estabilidade térmica. No entanto, esses materiais também estão sujeitos à desativação por deposição de coque, conduzindo a baixos rendimentos no processo de refino dos bioprodutos (GAYUBO et al., 2004; GAYUBO et al., 2005; LIAO et al., 2014).

Durante as reações de hidredesoxigenação (HDO), a formação de coque na superfície das zeólitas pode ser minimizada mediante tratamentos pré ou pós-síntese que promovem a geração de mesoporo, como a remoção seletiva de alumínio ou silício da estrutura cristalina (GRECCO et al., 2013; FELICZAK-GUZIŁ, 2018). Um exemplo dessas abordagens é a dessilicação, que consiste na extração seletiva de silício por meio de tratamento alcalino, sendo considerada uma das estratégias mais eficazes para a geração de mesoporos em zeólitas com alto teor de silício, como as do tipo beta e ZSM-5 (GROEN et al., 2005; FELICZAK-GUZIŁ, 2018; PERON et al., 2019).

Visando ao desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para a reação de hidredesoxigenação (HDO) do bio-óleo — com elevada atividade, seletividade e estabilidade, além de menor formação de coque —, este trabalho explora uma rota alternativa para a síntese da zeólita ZSM-5. A proposta baseia-se na utilização de uma fonte alternativa de silício, obtida a partir de cinzas leves de carvão mineral, configurando uma solução ambientalmente mais sustentável em comparação à sílica comercial convencional. Para ampliar a acessibilidade aos sítios ativos da zeólita, investigou-se o efeito da dessilicação hidrotérmica no aumento do diâmetro dos poros. Paralelamente, avaliou-se a modificação da ZSM-5 por meio da

impregnação com platina, com o objetivo de aprimorar seu desempenho catalítico na conversão do bio-óleo derivado do resíduo de sisal, em testes conduzidos em reator do tipo batelada.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

Desenvolver H-ZSM-5 com diferentes porosidades que sejam ativas, seletivas e estáveis na transformação catalítica do bio-óleo do resíduo do sisal (*Agave sisalana*) na reação de HDO em fase líquida.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Obter sílica com elevada pureza pela extração hidrotérmica das cinzas leves do carvão mineral oriunda dos resíduos da indústria termoeletrica.
- Produzir catalisadores a base de ZSM-5 a partir sílica extraída das cinzas leves do carvão mineral.
- Analisar o efeito da hierarquização por dessilicação alcalina na estrutura da ZSM-5.
- Avaliar o desempenho dos catalisadores zeolíticos e zeólitas impregnadas com platina na reação de hidrodesoxigenação de bio-óleo de sisal (*Agave sisalana*) em reator de leito permanente.

Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Prospeção energética de biomassa e biorrefinarias

Na natureza, diversas matérias-primas apresentam potencial para o mercado de energias alternativas, sendo a biomassa uma das mais promissoras. As biomoléculas derivadas da biomassa possuem origem sustentável, são renováveis, amplamente disponíveis e apresentam baixa toxicidade ambiental em comparação com os combustíveis fósseis, como o petróleo e o carvão (ABDULLAH et al., 2017; LIU et al. 2024; PRASAD et al., 2024). Apesar dessas alternativas, as fontes poluidoras de energia continuam sendo intensamente exploradas, agravando os impactos sobre a saúde humana, os ecossistemas e o clima global. As projeções de agências climáticas indicam a possibilidade de aumento da temperatura média da Terra em mais de 2,0 °C em relação àquela dos períodos pré-industriais, nas próximas décadas (EKARDT, 2020; TAN et al., 2022; NASA, 2025; BYARO, 2025). Após séculos de emissões intensas de gases tóxicos na atmosfera (como óxidos de carbono, nitrogênio e enxofre) e do elevado consumo de gás natural, carvão e derivados de petróleo, a sociedade ainda segue uma trajetória crítica e desordenada, especialmente em relação às mudanças climáticas e a liberação de gases do efeito estufa (GEE) como dióxido de carbono e metano (KIM et al., 2019; EKARDT, 2020; MATOS et al., 2020; BYARO, 2025).

Esse grave desequilíbrio ambiental está diretamente relacionado às contínuas emissões de poluentes provenientes de fontes fósseis e à constante degradação dos ecossistemas naturais. Contribuem para esse cenário o avanço desordenado das áreas urbanas, a expansão da atividade agropecuária, o aumento da frequência de desastres ecológicos, o descarte inadequado de resíduos líquidos, sólidos e gasosos, as queimadas, a destruição das florestas, entre outros impactos de origem antrópica (EKARDT, 2020; MANAHAN, 2024). Um dos principais agravantes dessas ações é o aumento da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera. Estima-se que apenas metade do CO₂ liberado pelas atividades humanas diárias seja absorvida pelos ecossistemas, o que contribui para o espessamento da camada de gases de efeito estufa (GEE) e para o aumento do consumo energético global (RAMSAYER & RASMUSSEN, 2017).

A crescente demanda por combustíveis, especialmente por alternativas renováveis e sustentáveis, tem impulsionado a busca acelerada por materiais tecnológicos inovadores, cada vez mais eficientes, bem como por processos otimizados de produção e refino (PASSOT &

SANDGREN, 2019; HYVÄKKÖ et al., 2020; SIMONELLI et al., 2020). Nesse contexto, o aproveitamento da biomassa para a produção de biocombustíveis tem se destacado significativamente nos meios científico e industrial. No Brasil, a valorização dos biocombustíveis tornou-se uma política estratégica nas últimas décadas, contribuindo para a redução da dependência do petróleo, especialmente após a criação do programa nacional de incentivo à inserção de fontes renováveis na matriz de combustíveis (RenovaBio) implementado a partir de 2017 (ABBM, 2016; BRASIL, 2017; CAMPOS et al., 2020).

Nesse contexto, os combustíveis fósseis ainda apresentam níveis de produção e refino significativamente superior aos das bioenergias no Brasil. Em resposta a esse desequilíbrio, observa-se um crescimento expressivo na produção de biodiesel, a estabilização da produção e do consumo de etanol, e um crescente reconhecimento das alternativas renováveis e sustentáveis (ANP, 2020). O desenvolvimento e a utilização de biocombustíveis têm desempenhado um papel fundamental na valorização da biomassa e na preservação ambiental, posicionando o Brasil, desde 2010, como o segundo maior produtor mundial de biodiesel (OLIVEIRA & ZANIN, 2015; ANP, 2025).

Além das principais alternativas bioenergéticas, observa-se o aumento do uso de derivados primários e secundários, como biogás, biometanol, bio-éteres e hidrogênio verde, integrando a matriz energética como substitutos aos combustíveis fósseis (RAMOS et al., 2019; ANP, 2025). A busca por fontes energéticas renováveis, o aproveitamento de resíduos agroindustriais e a redução dos impactos ambientais causados pelas diversas formas de poluição tornaram-se ações cada vez mais urgentes para a manutenção da vida no planeta. Nesse contexto, a bioeconomia, considerada a quarta onda tecnológica, tem ganhado destaque como um mecanismo estratégico de valorização das políticas de produção, comércio e uso sustentável de recursos alimentares, bioquímicos e bioenergéticos (ENRIQUEZ, 1998; OLIVEIRA & ZANIN, 2015; ZHANG et al., 2017; UBANDO et al., 2020).

A bioeconomia se fundamenta na integração de aspectos ambientais, sociais e econômicos com o objetivo de promover o desenvolvimento sustentável. Esse modelo considera princípios essenciais, como o gerenciamento responsável dos recursos naturais, o aproveitamento sustentável dos recursos marinhos, o enfrentamento consciente das mudanças climáticas, a redução da dependência de fontes não renováveis e o estímulo ao crescimento econômico com responsabilidade. Além disso, abrange a segurança alimentar, o consumo sustentável, a formulação de políticas públicas com foco em responsabilidade ambiental, a inovação em processos produtivos inteligentes, a geração de empregos, o crescimento inclusivo

e o atendimento às crescentes demandas por produtos de base biológica (DEVANEY & HECHION, 2018; UBANDO et al., 2020).

O desenvolvimento da bioeconomia está alicerçado em três pilares fundamentais: biotecnologia, biorrecursos e bioecologia. Nesse contexto, as pesquisas e aplicações nos diversos setores socioindustriais têm se concentrado em três frentes principais: o avanço tecnológico nas ciências biotecnológicas; a valorização e otimização do uso de matérias-primas biológicas por meio dos biorrecursos; e a promoção da sustentabilidade ambiental nos processos ecológicos, conforme preconizado pela bioecologia. Esses conceitos vêm sendo gradualmente incorporados aos âmbitos político, econômico, industrial e acadêmico nos últimos anos, gerando impactos positivos no desenvolvimento econômico, na produtividade de biocombustíveis e na consolidação das biorrefinarias como estruturas estratégicas para a transição energética (BUGGE et al., 2016; INGRAO et al., 2016; DEVANEY & HECHION, 2018; ALEXANDRI et al., 2019; ANP, 2025).

Considerando esses aspectos, as biorrefinarias têm o potencial de produzir coprodutos de alto valor agregado, além de substâncias químicas obtidas a partir de biomateriais como matéria-prima. Para isso, podem ser aproveitados e otimizados sistemas reacionais já consolidados em outros setores industriais (KIM et al., 2019; MATOS et al., 2020). Os mecanismos e reatores empregados devem incorporar tecnologias de transformação da matéria que promovam a sustentabilidade e assegurem a integração entre os aspectos sociais, econômicos e ambientais. Nesse sentido, os produtos gerados em biorrefinarias abrangem desde tecnologias voltadas ao setor farmacêutico até a produção de biocombustíveis, como etanol, biodiesel e bio-óleos, este último também utilizado como matéria-prima para a síntese de compostos mais refinados (ZHANG et al., 2017; KIM et al., 2019; SOSA-HERNÁNDEZ et al., 2019; UBANDO et al., 2020).

As biorrefinarias podem operar com base em diversas plataformas de processamento, que englobam procedimentos mecânicos, térmicos, termoquímicos, químicos, bioquímicos e biotecnológicos (SCHMITT et al., 2020; UBANDO et al., 2020). Alimentadas por biomassa, uma fonte de carbono renovável e sustentável, essas unidades industriais são capazes de converter a matéria-prima em uma ampla variedade de compostos sólidos, líquidos e gasosos. Entre os principais produtos estão os biocombustíveis, os bio-óleos e seus coprodutos, obtidos predominantemente por meio de processos químicos e termoquímicos (KIM et al., 2019; MATOS et al., 2020; UBANDO et al., 2020; SONI & KARMEE, 2020).

A biomassa, matéria vegetal composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, está amplamente disponível na natureza em diversas formas e matrizes, como cana-de-açúcar e seu bagaço, fibras e resíduos de algodão, diferentes tipos de madeira (macia, rígida e resíduos), partes do milho (espigas, grãos e talos), além de palhas de trigo, arroz e outros resíduos vegetais lignocelulósicos (JACOBSON et al., 2013; JAMBEIRO et al., 2018). Os compostos químicos e combustíveis derivados dessas fontes, como o bio-óleo, são classificados como biocombustíveis de segunda geração e representam uma alternativa promissora por serem transportáveis e versáteis tanto como fonte energética quanto como matéria-prima para a indústria química. Entre esses, o bio-óleo obtido do resíduo do sisal (*Agave sisalana*) tem ganhado destaque nos últimos anos devido às suas propriedades físico-químicas, termodinâmicas e bioeconômicas, bem como pela ampla aplicabilidade da biomassa residual e dos produtos gerados por sua pirólise (JACOBSON et al., 2013; JAMBEIRO et al., 2018; VASCONCELOS et al., 2018; PEREIRA et al., 2020; WENQIAN LI et al., 2021; PASSOS SANTOS et al., 2022; SAMPAIO et al., 2024; PEREIRA et al., 2024).

2.2. Características da biomassa do sisal

O sisal (*Agave sisalana*) é uma planta nativa da América Central e do México, atualmente cultivada em diversas regiões do mundo, especialmente no semiárido brasileiro. O cultivo do sisal, conhecido como agaveicultura, é mostrada na Figura 1(a). Embora sua origem esteja registrada na Flórida (EUA), os primeiros registros da planta no Brasil datam de pouco antes de 1910, no estado da Bahia e uso comercial só se consolidou cerca de trinta anos depois. Nesse contexto, o Brasil tornou-se um dos maiores produtores mundiais de fibra de sisal, com uma produção anual de aproximadamente 200 mil toneladas, das quais 97% são provenientes da Bahia, seguida pela Paraíba (2,8%), Rio Grande do Norte (0,08%) e Ceará (0,01%). As propriedades físicas e químicas da biomassa residual do sisal, bem como de outras biomassas, estão apresentadas na Tabela 2.1 (JAMBEIRO et al., 2018; XIMENES et al., 2019).

No Brasil, especialmente na região Nordeste, a fibra de sisal desempenha um papel relevante na economia local, contribuindo para a geração de renda em comunidades rurais e impulsionando pequenas indústrias. Sua aplicação é ampla, abrangendo a produção de artesanato, móveis, utensílios domésticos, além de usos nas indústrias automobilística, como na fabricação de tapetes e carpetes, e de cordoaria. O principal atrativo do sisal reside na alta resistência mecânica de suas fibras, particularmente sob condições de tração. No entanto,

durante o processo de beneficiamento, em que apenas as fibras são aproveitadas, uma grande quantidade de resíduos é gerada e geralmente descartada, como ilustrado na Figura 2.1(c). Esses resíduos ainda são subutilizados, apesar de apresentarem potencial significativo para aplicações industriais e energéticas (PINTO, 1996; JAMBEIRO *et al.*, 2018; XIMENES *et al.*, 2019).

Figura 2.1. (a) plantação de sisal, (b) fibras de sisal e (c) resíduos de sisal.



Fonte: VASCONCELOS *et al.*, 2018.

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas e composição bioquímica da biomassa de diferentes matérias primas.

Propriedades	[a]	[b]	[c]	[d]	[e]	[f]	[g]	[h]	[i]	[j]
<i>Bioquímica (%)</i>										
Celulose	12,26	26,70	~20,00	44,20	32,40	-	-	-	28,93	-
Hemicelulose	1,13	25,80	~51,00	23,80	7,90	-	-	-	7,85	-
Lignina	20,87	17,00	~27,00	22,40	29,00	-	-	-	32,75	-
<i>Física</i>										
Tamanho de Partículas (mm)	1-2	<1	3-5	0,25-2	0,55-1	-	-	-	-	-
Densidade mássica (kg/m³)	140	-	-	170	-	-	-	-	232	-
Poder Calorífico (MJ/kg)	16,7	17,1	19,9	17,6	26,7	14,78	14,88	17,96	19,7	-
<i>Química (%)</i>										
Água	6,11	7,8	7,6	6,7	8,6	5,2	10,7	7,6	9,5	-
Voláteis	82,40	78,2	82,7	76,1	84	26,2	53,1	74,2	77,85	-
Carbono Fixo	1,31	15,6	-	6,9	5,4	30,6	19,2	17,4	8,81	-
Cinzas	16,28	6,2	0,4	9,1	2,0	38	17	0,8	7,84	-
Carbono	50,30	46,80	50,00	49,80	61,70	19,49	31,31	45,46	45,26	41,33
Hidrogênio	5,8	6,7	6,0	6,6	8,4	2,41	3,33	5,32	5,55	5,72
Oxigênio	42,4	45,6	44,0	43,0	25,7	32,24	36,44	40,60	48,77	43,06
Nitrogênio	1,5	0,9	0,1	0,6	4,2	2,43	1,08	0,18	0,44	0,50
Oxigênio/carbono	0,63	0,73	0,66	0,65	0,31	1,65	1,16	0,89	0,81	-
Hidrogênio/carbono	1,38	1,72	1,44	1,59	1,63	0,12	0,11	0,12	1,47	-

Matéria-prima da biomassa: [a] Sisal (JAMBEIRO *et al.*, 2018), [b] Folha de bananeira (SELLIN *et al.*, 2016), [c] Eucalipto (OASMA *et al.*, 2010), [d] Bagaço de cana-de-açúcar (CARRIER *et al.*, 2013), [e] Semente de mahua (PRADHAM *et al.*, 2016), [f] Alga lacustre (CHIODO *et al.*, 2016), [g] Posidônia Oceânica ((CHIODO *et al.*, 2016), [h] Pinheiro branco (CHIODO *et al.*, 2016) [i] Fibra de coco (COSTA *et al.*, 2022), [j] Palha de trigo (ZHU *et al.*, 2022).

A fibra do sisal representa apenas cerca de 3 a 4% da massa total da planta, sendo a parte efetivamente aproveitada como matéria-prima de valor econômico nos setores artesanal e industrial. Por essa razão, a fibra é o componente mais explorado do sisal, e diversos estudos relatam o aproveitamento de seus resíduos como aditivos em polímeros (MELO *et al.*, 2019), na produção de xilitol e etanol (DAMIÃO XAVIER *et al.*, 2018), bem como na geração de biogás (KIVAIISI & MSHANDETE, 2017). Já os 96 a 97% restantes são descartados na forma de mucilagem, bucha e suco, resíduos geralmente subutilizados. Embora possam ser reciclados como adubo na própria lavoura, esses subprodutos apresentam baixo valor nutricional e elevada dificuldade de digestão por ruminantes, o que inviabiliza seu uso na alimentação animal (JAMBEIRO *et al.*, 2018; VASCONCELOS *et al.*, 2018; XIMENES *et al.*, 2019).

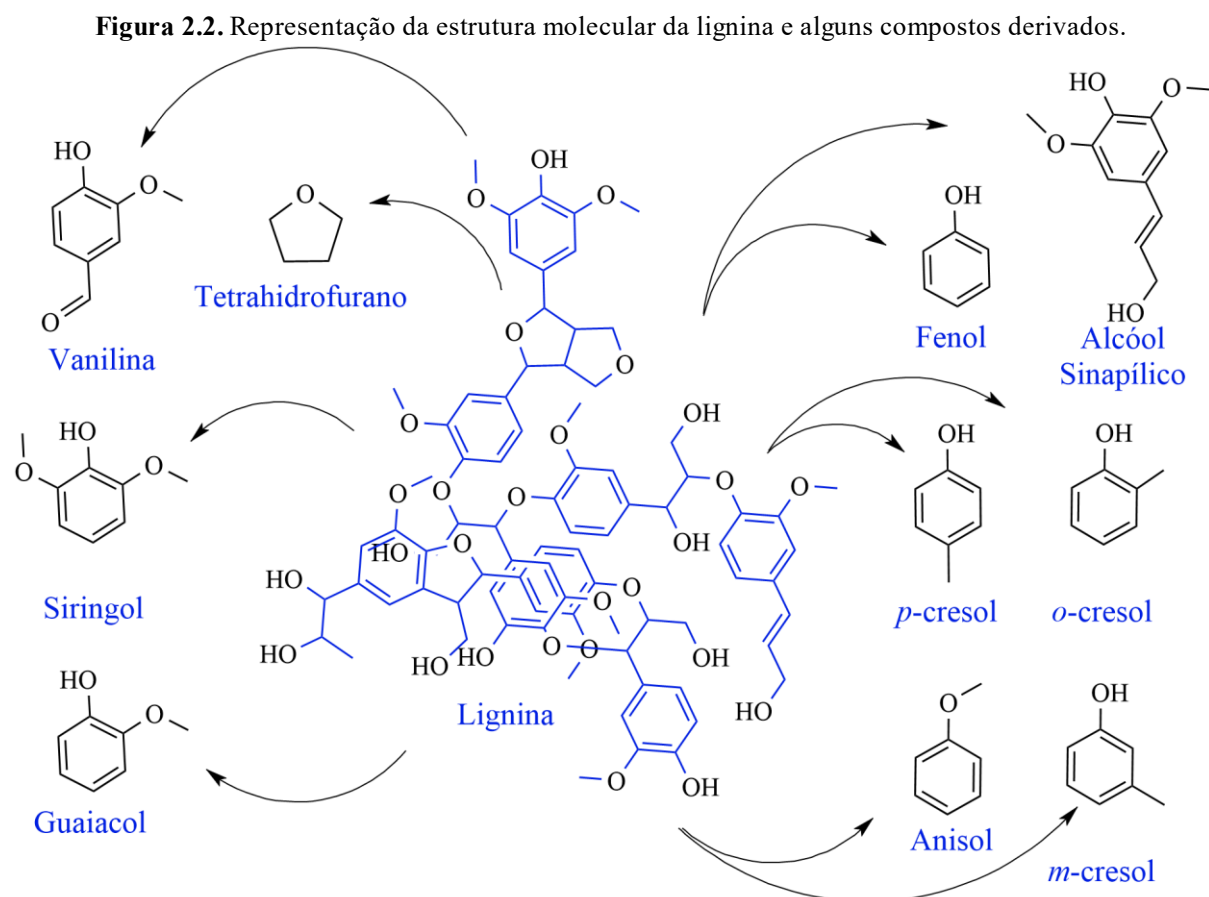
Diferentemente da fibra, o resíduo do sisal é a fração menos valorizada da planta. No entanto, estudos recentes e pioneiros têm evidenciado seu potencial de valorização, incluindo a extração de pectina (SANTOS *et al.*, 2013; MARAN & PRIYA, 2015; SAMPAIO *et al.*, 2024; SAMPAIO *et al.*, 2025), a produção de carvão ativado para o tratamento de efluentes (CUNHA *et al.*, 2019) e a obtenção de bio-óleo por pirólise, com características físico-químicas promissoras (PEREIRA & PIRES, 2017; JAMBEIRO *et al.*, 2018; PEREIRA & PIRES, 2018; SANTANA., *et al.*, 2022; ARAÚJO *et al.*, 2023; CUNHA *et al.*, 2024).

O elevado volume de resíduos gerados no beneficiamento do sisal demanda alternativas viáveis para agregar valor à essa fração subutilizada. Nesse contexto, a produção de bio-óleo desponta como uma solução promissora, ao permitir a conversão da biomassa lignocelulósica residual em um biocombustível com elevado valor químico e energético. No entanto, a complexidade da composição do bio-óleo e a variabilidade de suas propriedades físico-químicas impõem desafios técnicos que precisam ser considerados, especialmente em relação à viscosidade, acidez e estabilidade térmica, fatores determinantes para sua viabilidade em aplicações industriais. Assim, a caracterização detalhada do bio-óleo derivado do resíduo de sisal representa uma estratégia essencial para otimizar seu aproveitamento e ampliar seu potencial de reutilização.

2.3. Propriedades gerais e físico-químicas do bio-óleo do sisal

O bio-óleo é uma fonte de energia renovável com elevado potencial para a geração de produtos de alto valor agregado, incluindo compostos químicos aromáticos e alifáticos, como guaiacol, siringol, anisol, cresol, fenol, tetrahidrofurano e vanilina. Essas substâncias são

majoritariamente derivadas da estrutura da lignina presente na biomassa, e sua composição varia conforme a matéria-prima utilizada. No caso do sisal, sua conversão termoquímica resulta em um bio-óleo com características específicas, cuja composição influencia diretamente suas propriedades físico-químicas e, consequentemente, suas aplicações industriais. Algumas dessas espécies químicas estão ilustradas na Figura 2.2 (DEMIRBAS, 2010; JAMBEIRO *et al.*, 2019).



Fonte: DEMIRBAS, 2010; JAMBEIRO *et al.*, 2019, SAMPAIO *et al.*, 2025.

A produção de bio-óleos pode ser realizada por meio de diversos processos de conversão, incluindo rotas físico-químicas, bioquímicas, biotecnológicas e, principalmente, termoquímicas, como gaseificação, liquefação e pirólise, tanto lenta quanto rápida (ELLIOT, 2007; DEMIRBAS, 2010; GALLAKOTA *et al.*, 2016). Entre essas rotas, a pirólise rápida destaca-se como uma das mais promissoras para a conversão de biomassa em bio-óleo (ZHOU *et al.*, 2013; JIANG *et al.*, 2014). Esse processo envolve a decomposição térmica da biomassa, resultando na formação de bio-óleo, biocarvão, gases como metano e hidrogênio, além de

monóxido e dióxido de carbono (CHOI et al., 2014; GALLAKOTA et al., 2016; JAMBEIRO et al., 2018). A depender das condições operacionais e da natureza da biomassa, a pirólise rápida pode alcançar rendimentos de bio-óleo de até 60% em massa (HAN *et al.*, 2019).

O bio-óleo bruto é um dos principais produtos da pirólise rápida da biomassa, processo termoquímico realizado na ausência de oxigênio. Durante essa conversão, a biomassa é submetida a altas temperaturas, resultando na quebra de suas macromoléculas em frações menores. O bio-óleo gerado é uma mistura complexa de compostos orgânicos polares e água, apresentando teores de oxigênio entre 15% e 50%, hidrogênio em torno de 10% e carbono variando entre 40% e 70%. Apesar de ser uma fonte renovável de energia, seu uso comercial é limitado devido à elevada instabilidade química, alta acidez e viscosidade, além da presença significativa de oxigênio, que compromete sua inflamabilidade, armazenamento e transporte. Por esses motivos, o bio-óleo em sua forma bruta apresenta restrições para aplicações diretas (CHOI et al., 2014; KIVAIISI & MSHANDETE, 2017; JAMBEIRO et al., 2018).

Para superar as limitações do bio-óleo bruto, uma das rotas mais eficazes é o tratamento hidrotérmico por meio da hidrodesoxigenação (HDO). Esse processo catalítico promove a conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos, álcoois, éteres, ésteres, fenóis e água, melhorando significativamente a qualidade do bio-óleo. Os catalisadores mais empregados na HDO são metais suportados em óxidos metálicos, como alumina, titânia e zircônia, além de peneiras moleculares como as zeólitas, que oferecem elevada atividade e seletividade. A escolha adequada do tipo de reator também é essencial para garantir altas taxas de conversão e eficiência no processo de HDO do bio-óleo bruto.

Os sistemas reacionais mais eficazes para a hidrodesoxigenação (HDO) incluem os reatores de leito fixo, leito fluidizado e batelada. Diversos estudos vêm sendo conduzidos com o objetivo de otimizar essas configurações, especialmente com o uso de catalisadores à base de metais de transição, como platina, molibdênio e rutênio, suportados em materiais como zeólitas. As reações de HDO são amplamente reconhecidas como uma das estratégias mais eficientes para a remoção de heteroátomos, especialmente oxigênio e nitrogênio, presentes no bio-óleo. Após o tratamento, os bio-óleos podem ser convertidos em subprodutos de alto valor comercial, com aplicações nas indústrias química, farmacêutica e de cosméticos. Para isso, é fundamental o emprego de técnicas de separação adequadas, bem como o rigoroso controle das etapas do processo. Nesse contexto, o conhecimento detalhado sobre a composição e as propriedades físico-químicas do bio-óleo é essencial para garantir eficiência na conversão e qualidade nos produtos como se evidencia a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Características físico-químicas bio-óleo de diferentes matrizes e suas propriedades reacionais.

Matriz do Bio-óleo/Bio-óleo	Reator	[ρ]	HHV	C	O	H	N	S	H/C	O/C	Cinza	Umidade	pH	Ponto de Fluidez	REF
		(kg/m ³)	(MJ/kg)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)			(%)	(%)	-	(°C)	-
Resíduo de sisal (<i>Agave sisalana</i>)	FR	921,5	35,33	72,7	15,3	9,6	2,33	6000	1,58	0,16	1,06	5,18	-	55	[1]
Esterco de cavalo	FR	-	-	67,35	23,52	6,82	2,31	-	1,22	0,26	-	7,31	-	-	[2]
Resíduo de caroço de palma	FR	986	26,5	58,5	33	8,5	-	1000	1,74	0,42	0,1	13,5	2,5	-	[3]
Eucalipto (<i>Eucalyptus benthamii</i>)	FR	-	-	59,45	34,43	5,99	0,13	-	1,21	0,43	-	6,9	-	-	[4]
Grama (<i>Panicum virgatum</i>)	FR	-	-	53,81	33,21	5,36	0,52	-	1,2	0,46	-	7,98	-	-	[5]
Folha de banana	FR	-	25		35,3	7,8	0,9	800	1,67	0,47	-	-	-	-	[6]
Madeira leve (spruce)	FBR	-	23,6	55,81	37,22	6,27	-	7000	1,35	0,5	-	41,79	2,51	-	[7]
Resíduo de madeira de eucalipto	FR	1225,6	22,39	53,63	38,83	7,37	0,17	0,85	1,65	0,54	1,27	14,2	3,3	-24	[8]
Grama (<i>Panicum virgatum</i>)	FR	-	20,36	53,56	39,56	6,5	0,38	0	1,46	0,55	-	-	-	-	[9]
Álamo (choupo) preto	CSBR	1100	20,6	52,2	40,7	7,1	-	-	1,63	0,58	-	49	-	-	[10]
Talos de milho (<i>Zea mays</i>)	Auger	1080	21,38	51,59	40,55	7,19	0,5	1200	1,67	0,59	0,26	27,3	2,66	-	[11]
Madeira rígida (<i>Populus</i>)	FBR	-	21,37	51,3	42,32	6,32	-	600	1,48	0,62	-	54,6	2,71	-	[12]
Bio-óleo (comercial)	-	1200	18,3	45,8	46,2	6,8	0,9	3000	1,78	0,76	-	-	-	-	[13]
Bagaço de cana-de-açúcar	TSMR	1180	18,73	45	47,5	7,5	0,2	-	2	0,79	-	20,9	2,9	-	[14]
Eucalipto (<i>Eucalyptus crandis</i>)	FR	1229	17	42,3	50,1	7,5	0,1	200	2,13	0,89	0,03	20,6	2,4	-42	[15]
Pinho (<i>Pinus sylvestris</i>)	FR	1206	16,9	40,6	51,7	7,6	0,1	100	2,25	0,96	0,03	23,9	2,7	-36	[16]
Banana	FR	1008	5,35	3,78	84,06	9,56	1,34	7200	30,35	16,68	0,40	19,1	4,79	-5	[17]
Talo de milho (<i>Zea mays</i>)	FBR	-	17,53	43,66	49,54	6,30	0,45	600	1,73	0,85	34,51	-	-		[18]
Malva-branca (<i>Sida cordifolia</i>)	FBR		16,38	41,38	50,89	6,44	1,15	1400	1,87	0,92	10,31	-	-		[18]

Síglas dos reatores: FBR – Fixed Bed Reactor (Reator de Leito Fixo), FR – Fluidized Reactor (Reator de Leito Fluidizado), CSBR – Conical Spouted Bed Reactor (Reator de Leito Cônico), TSMR – Two-Stage Microreactor (Microrreator de Duplo Estágio)

Síglas: HHV: Poder Calorífico Superior (*High Heating Value*). [ρ]: Densidade.

Referências [REF]: [1] JAMBEIRO *et al.*, 2018; [2] ELKASABI *et al.*, 2014; [3] GHORBANNEZHAD *et al.*, 2020, [4] ELKASABI *et al.*, 2014, [5] ELKASABI *et al.*, 2014, [6] SELLIN *et al.*, 2016, [7] ZADEH *et al.*, 2021, [8] MATOS *et al.*, 2020, [9] FORTIN *et al.*, 2015, [10] HITA *et al.*, 2019; CORDERO-LANZAC *et al.*, 2017, [11] PITTMAN *et al.*, 2012, [12] ZADEH *et al.*, 2021, [13] OH *et al.*, 2020a, [14] SCHMITT *et al.*, 2020, [15] OASMAA *et al.*, 2010, [16] OASMAA *et al.*, 2010 e [17] TAIB *et al.*, 2021, [18] LAOUGÉ *et al.*, 2020.

As propriedades físico-químicas do bio-óleo bruto, como densidade, teor de umidade, teores de carbono, hidrogênio e oxigênio, índice de acidez e ponto de fluidez, exercem influência direta sobre o desempenho das reações de hidrodesoxigenação (HDO) como mostrados na Tabela 2.2. Essas características são determinantes na escolha do catalisador e na definição das condições operacionais ideais, visando a obtenção de produtos com maior estabilidade e eficiência. Dessa forma, a consideração criteriosa desses parâmetros é essencial no projeto e operação de reatores destinados ao tratamento de bio-óleos por HDO.

Entre os bio-óleos listados na Tabela 2.2, o derivado do resíduo de sisal (Agave sisalana) destaca-se por apresentar o maior poder calorífico (HHV), em torno de 35 MJ/kg, e a maior densidade mássica, aproximadamente 921 kg/m³. Esse bio-óleo também possui o maior teor de carbono (72%) e a menor razão molar oxigênio/carbono (O/C), cerca de 0,16, indicando em uma composição mais próxima à do petróleo, o que favorece seu uso como substituto parcial de combustíveis fósseis. Em geral, os bio-óleos apresentam teores de carbono entre 40% e 60% e razão O/C variando de 0,4 a 1. A composição química depende diretamente da biomassa utilizada: matérias-primas mais celulósicas tendem a apresentar maiores razões O/C, enquanto biomateriais mais ricos em lignina, como o sisal, resultam em bio-óleos com menor teor de oxigênio. Apesar do alto valor calorífico, superior ao de muitos bio-óleos comerciais (em torno de 18,3 MJ/kg), o bio-óleo do sisal apresenta elevada viscosidade, baixa estabilidade química e reduzida resistência térmica em temperatura ambiente, fatores que limitam sua aplicação direta sem tratamento adicional.

O bio-óleo obtido a partir do resíduo de sisal (Figura 2.3) apresenta um ponto de fluidez mais elevado em comparação aos demais, refletindo uma viscosidade significativamente maior. Enquanto a maioria dos bio-óleos apresenta viscosidades na faixa de 40 a 150 mPa·s, o bio-óleo de sisal alcança cerca de 353 mPa·s, evidenciando uma consistência mais densa e pastosa (JAMBEIRO et al.; PEREIRA & PIRES, 2018). Essa característica confere ao produto uma textura singular, o que pode impactar diretamente na sua manipulação e aplicação industrial. No entanto, a escolha da biomassa ideal para produção de bio-óleo depende de uma combinação de fatores, como disponibilidade regional da matéria-prima, custo de processamento e propriedades físico-químicas desejadas. Assim, apesar das vantagens específicas do resíduo de sisal, a seleção da biomassa mais adequada deve considerar o contexto e os objetivos de cada aplicação.

O bio-óleo derivado do resíduo de sisal apresenta uma massa molar média de 414,2 g·mol⁻¹ e possui composição química complexa, majoritariamente constituída por compostos

fenólicos, ácidos carboxílicos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, aminas e éteres. Esse perfil confere ao bio-óleo alta acidez, significativa instabilidade química e térmica, baixa capacidade de aquecimento e elevada corrosividade. Tais características dificultam sua aplicação direta como combustível, uma vez que podem comprometer equipamentos e sistemas de transporte, além de aumentar os custos operacionais. Dessa forma, apesar de seu potencial energético, o bio-óleo de sisal ainda enfrenta sérios entraves tecnológicos para substituir os combustíveis fósseis de forma competitiva e segura (JACOBSON et al., 2013; JAMBEIRO et al., 2018; PEREIRA & PIRES, 2018).

Figura 2.3. Bio-óleo da pirólise rápida do resíduo do sisal.



Para melhorar as propriedades do bio-óleo e viabilizar seu uso industrial, diversos processos termoquímicos têm sido empregados, com destaque para o hidrotratamento catalítico térmico (HDT), que promove a conversão do bio-óleo em compostos químicos de interesse para a indústria de combustíveis e derivados. Entre os principais mecanismos envolvidos, destacam-se a desmetilação, hidrogenação de olefinas e compostos aromáticos, hidrodesoxigenação (HDO), descarboxilação, entre outros (HAN et al., 2019). Dentre essas rotas, a HDO, realizada em fase líquida ou gasosa, tem se consolidado como uma das alternativas mais promissoras na remoção de oxigênio do bio-óleo, com resultados consistentes na melhoria de sua estabilidade, valor calórico e compatibilidade com combustíveis fósseis (LI et al., 2015).

2.4. Hidrotratamento catalítico de bio-óleo e de moléculas modelos

As reações de hidrotratamento (HDT) foram inicialmente aplicadas no refino catalítico de petróleo e seus derivados, utilizando diferentes matrizes como fontes de hidrogênio e variados tipos de reatores. Um exemplo clássico dessa aplicação é a reforma da nafta, desenvolvida originalmente para o tratamento de frações de petróleo, mas que, atualmente, é empregada em uma ampla gama de matrizes (GATES, 1992; BEZERGIANI et al., 2018). Além disso, a crescente demanda por processos de hidrodessulfurização (HDS) de fluidos de origem fóssil impulsionou as pesquisas em hidrotratamento para o uso de matrizes alternativas, como o bio-óleo. Os resultados dessas pesquisas mostraram-se promissores. Entre as principais vantagens do bio-óleo como matéria-prima para hidrotratamento está o seu baixo teor de compostos indesejáveis, como nitrogênio (<4%), enxofre (<1%) e metais (<3%), quando comparado aos derivados fósseis. Esses atributos tornam o bio-óleo uma opção atraente para HDTs, proporcionando a produção de combustíveis e produtos químicos com maior eficiência (ELLIOT & BAKER, 1984; CZERNIK & BRIDGWATER, 2004; BRIDGWATER, 2012; JACOBSON et al., 2013; BEZERGIANI et al., 2018; JIN et al., 2019).

O hidrotratamento, ou hidrocessamento, do bio-óleo é uma técnica voltada à melhoria ou refino dos compostos químicos que o constituem, por meio de diversos mecanismos como hidrogenação, desoxigenação e desidratação. Devido à composição altamente complexa e variada do bio-óleo, outras reações também podem ocorrer, incluindo desmetilação, desmetoxilação e a remoção de heteroátomos, como nitrogênio e enxofre (BEZERGIANI et al., 2018; ADILINA et al., 2019; HAN et al., 2019; TAILLEUR, 2019).

Quando a hidrogenação ocorre juntamente com a remoção de átomos de oxigênio, o processo é denominado hidrodessoxigenação, ou simplesmente HDO (ELLIOTT, 2015; KALUŽA et al., 2019; SHU et al., 2019; SHU et al., 2020). De forma análoga, a remoção de enxofre sob atmosfera de hidrogênio é chamada de hidrodessulfurização (HDS) (TAILLEUR, 2019; JIANG et al., 2019; KALUŽA et al., 2019; MAJED AL-SALEM, 2019), enquanto a remoção de nitrogênio recebe o nome de hidrodessnitrogenação (HDN) (YAO et al., 2017; MENG et al., 2018; CARMONA et al., 2019; PRIHARTO et al., 2019). Essas reações podem ocorrer de forma isolada, em sequência ou simultaneamente. No entanto, a hidrodessulfurização de bio-óleos é menos estudada em comparação aos combustíveis fósseis, devido à presença significativamente menor, ou mesmo ausência, de enxofre nesses materiais.

Além desses aspectos, é comum que a reação de hidrogenação ocorra imediatamente após processos como desoxigenação, condensação de Diels-Alder e hidrodessoxigenação (HDO), especialmente para a remoção de insaturações. Como resultado, os produtos obtidos

tendem a ser majoritariamente compostos alifáticos ou aromáticos com menor número de anéis, quando o processo é mais eficiente, ou ainda compostos com baixo teor de oxigênio e grau de hidratação (ZHU et al., 2015; HAN, Y. et al., 2019). Durante o hidrotratamento, os produtos podem ser separados em duas fases distintas: uma fase aquosa e outra fase orgânica. Em ambos os casos, é essencial evitar a saturação dos anéis aromáticos, a fim de reduzir o consumo excessivo de hidrogênio e favorecer seletivamente as reações de HDO (ELLIOTT, 2007).

Esse tipo de tratamento representa uma abordagem promissora para a geração de substâncias úteis como complemento aos derivados de petróleo, por exemplo, a incorporação de frações renováveis, como o biodiesel, ao diesel fóssil. Além disso, o hidrotratamento se destaca como um importante rota para a produção de energia e de compostos químicos a partir de fontes renováveis. Com essa inovação, os processos de hidrotratamento (HDT) vêm ganhando relevância, especialmente diante da contínua elevação dos preços do petróleo ao longo do tempo (BAKER & ELLIOT, 1988; ELLIOT, 2007; HAN et al., 2019). O HDT é estudado desde a segunda metade década. Os trabalhos pioneiros, ainda em caráter exploratório, já evidenciavam as limitações de diversos catalisadores à base de níquel, cobalto e molibdênio. Embora eficientes, esses catalisadores requeriam prévia sulfetação para manter sua atividade e, mesmo assim, apresentavam rápida desativação devido ao acúmulo de coque (BAKER & ELLIOT, 1988; ELLIOT, 2007; JIANG et al., 2019).

O hidrotratamento do bio-óleo oferece vantagens como o aumento da volatilidade e da estabilidade térmica, decorrente da desoxigenação e da diminuição do peso molecular. Na hidrodesoxigenação catalítica de bio-óleo ou moléculas modelo são produzidas substâncias à base de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, álcool, fenol e outras funções oxigenadas, com variados tipos de ramificações e cadeias mistas, além de água, frações aquosas. As reações de hidrogenação e desoxigenação proporcionam o aumento do teor de hidrocarbonetos, aproximando a razão carbono/hidrogênio à do petróleo bruto e promovendo melhorias na estabilidade térmica, resistência à oxidação, escoamento e eficiência industrial. As moléculas modelos simulam as condições reacionais e ajudam a prever seu comportamento, gerando produtos de interesse, como mostrado na Tabela 2.3 (JACOBSON et al., 2013; BEZERGIANI et al., 2018; KALUŽA et al., 2019; ADILINA et al., 2019; PATIL et al., 2019).

Tabela 2.3. Hidrodesoxigenação de diversos bio-óleos, catalisadores e condições reacionais.

Fase Ativa	Suporte	Reator	Massa Cat.	Temp.	Pressão	tempo	Vazão	Agitação	Reagente/Alimentação	Solvente	Principais Produtos	X	REF
(%, m/m)			(mg)	(°C)	MPa	(min)	(mL/min)	(rpm)	(massa)/(WHSV)	(massa/volume)		[%]	
Fe (5, 10 e 15)	SiO ₂	FBR	76,7	400	0,11	187	40	-	guaiaicol (3,34 mol)	sem solvente	Benzeno, tolueno, fenol e cresol	100	[1]
Fe (5, 10 e 15)	CA	FBR	76,7	400	0,11	187	40	-	guaiaicol (3,34 mol)	sem solvente	Benzeno, tolueno, fenol e cresol	100	[1]
Pt (5)	CA	CSTR	500	320	14,5	240	-	1200	muda de grama (9,0g)	água (40 mL)	Decalina e tetralina	76	[2]
Ru (5)	CA	CSTR	500	320	14,5	240	-*	1200	muda de rama (9,0g)	água (40 mL)	Fenol, cresol e acetol	77	[2]
Pd (5)	CA	CSTR	500	320	14,5	240	-	1200	muda de grama (9,0g)	água (40 mL)	Fenol e cresol	96	[2]
Pt (5)	CA	CSTR	500	320	14,5	240	-	1200	eucalipto (9,0g)	água (40 mL)	Decalina e tetralina	93	[2]
Ru (5)	CA	CSTR	500	320	14,5	240	-	1200	eucalipto (9,0g)	água (40 mL)	Fenol e cresol	83	[2]
Pt (5)	CA	CSTR	500	320	14,5	240	-	1200	esterco equino (9,0g)	água (40 mL)	Decalina e tetralina	83	[2]
Ru (5)	CA	CSTR	500	320	14,5	240	-	1200	esterco equino (9,0g)	água (40 mL)	Fenol e cresol	83	[2]
Ru	CA	CSTR	5000	250-300	8,8-11,5	180	-	~	bio-óleo de serragem	1-butanol (50 mL)	Fenóis, guaiacóis, álcoois, cetonas e éteres	-	[3]
Pt (5)	ZSM-5	CSTR	60	220	5,5	1440	-	1000	furfurildenoacentona (0,42 g)	hexano (250 mL)	Furfurílicos, cetonas e outros.	-	[4]
Pt (5)	Al ₂ O ₃	CSTR	60	220	5,5	1440	-	1000	furfurildenoacentona (0,42 g)	hexano (250 mL)	Furfurílicos, cetonas e outros.	89	[4]
Pt (1)	L	CSTR	60	220	5,5	1440	-	1000	furfurildenoacentona (0,42 g)	hexano (250 mL)	Furfurílicos, cetonas e outros.	79	[4]
Pt (1)	Y	CSTR	60	220	5,5	1440	-	1000	furfurildenoacentona (0,42 g)	hexano (250 mL)	Furfurílicos, cetonas e outros.	85	[4]
Pt (1)	CA	CSTR	60	220	5,5	1440	-	1000	furfurildenoacentona (0,42 g)	hexano (250 mL)	Furfurílicos, cetonas e outros.	63	[4]
Pt(1)	MgZr	CSTR	60	220	5,5	1440	-	1000	furfurildenoacentona (0,42 g)	hexano (250 mL)	Furfurílicos, cetonas e outros.	87	[4]
Pt (5)	CA	CSTR	-	350	3	45	-	-	bio-óleo de Miscanthus	etanol	fenol, cresol, creosol e guaiaicol	49	[5]
Pt (5)	CA	CSTR	-	350	3	45	-	-	bio-óleo de Miscanthus	propanona	fenol, cresol, creosol, guaiaicol e ácido acético	95	[5]
Pt (5)	CA	CSTR	-	300	3	45	-	-	bio-óleo de Miscanthus	éter dietílico	fenol, cresol, creosol, guaiaicol e catecol	72	[5]
Pd + ZnCl	CA	CSTR	5000 + 630	250	1,38	240	-	1000	bio-óleo de serragem de pinho (50 g)	Sem solvente	fenol e cetonas	99	[6]
Ru (5)	MWCNT	FBR	600	300	5	120	-	-	bio-óleo Lascas de carvalho (1,276 g)	água (40 mL)	álcool, cicloalcano, alcano, fenóis e furanos	100	[7]

Ru (5)	MWCNT	CSTR	10	270	4	60	-	800	guaiacol (1,112 g)	água (29 mL)	álcool, cicloalcano, alceno e fenóis	98	[7]
Ru (5)	MWCNT	CSTR	20	270	4	60	-	800	eugenol (1,471 g)	água (29 mL)	cicloexano e cerulignol	100	[7]
Ru (5)	MWCNT	CSTR	20	270	4	60	-	800	cerulignol (1,487 g)	água (29 mL)	cicloexano	99	[7]
Ru (5)	MWCNT	CSTR	20	270	4	60	-	800	vanilina (0,274 g)	água (29 mL)	cicloexano	100	[7]
Ru (5)	C	CSTR	5,3 g (3,3%)	300	20,5	255	-	360	Bio-óleo de serragem de madeira (50 g)	água (10,5 g) + etanol (100 g)	bio-óleo leve	66	[8]
Ru (5)	C	CSTR	5,3 g (3,3%)	350	22,5	255	-	360	Bio-óleo de serragem de madeira (50 g)	água (10,5 g) + etanol (100 g)	bio-óleo leve	61	[8]
Co-Mo (5/10)	C	CSTR	5,3 g (3,3%)	300	20,7	255	-	360	Bio-óleo de serragem de madeira (50 g)	água (10,5 g) + etanol (100 g)	bio-óleo leve	61	[8]
Co-Mo (5/10)	γ -Al ₂ O ₃	CSTR	5,3 g (3,3%)	300	20,7	255	-	360	Bio-óleo de serragem de madeira (50 g)	água (10,5 g) + etanol (100 g)	bio-óleo leve	61	[8]
Co-Mo (5/10)	HZSM-5	CSTR	5,3 g (3,3%)	300	20,7	255	-	360	Bio-óleo de serragem de madeira (50 g)	água (10,5 g) + etanol (100 g)	bio-óleo leve	60	[8]
Co-Mo (5/10)	MCM-41	CSTR	5,3 g (3,3%)	300	20,7	255	-	360	Bio-óleo de serragem de madeira (50 g)	água (10,5 g) + etanol (100 g)	bio-óleo leve	62	[8]
Co-Mo (5/10)	SBA-15	CSTR	5,3 g (3,3%)	300	20,7	255	-	360	Bio-óleo de serragem de madeira (50 g)	água (10,5 g) + etanol (100 g)	bio-óleo leve	57	[8]
Ni (0,2)	Mo ₂ C	FBR	12.300	250	12,1	400	-	-	Resíduo de madeira macia (0,29 h ⁻¹)	Sem solvente	bio-óleos de baixa densidade	98	[9]
Ni (0,8)	Mo ₂ C-H	FBR	35.600	250	12,5	400	-	-	Resíduo de madeira macia (0,29 h ⁻¹)	Sem solvente	bio-óleos de baixa densidade	100	[9]
Cu (0,1)	Mo ₂ C	FBR	14.800	250	12,1	400	-	-	Resíduo de madeira macia (0,29 h ⁻¹)	Sem solvente	bio-óleos de baixa densidade	98	[9]
Co (0,2)	Mo ₂ C	FBR	16.700	250	12,1	400	-	-	Resíduo de madeira macia (0,29 h ⁻¹)	Sem solvente	bio-óleos de baixa densidade	97	[9]
Ca (0,3)	Mo ₂ C	FBR	16.800	250	12,3	400	-	-	Resíduo de madeira macia (0,29 h ⁻¹)	Sem solvente	bio-óleos de baixa densidade	87	[9]
-	CA	CSTR	300	400	6	60	-	-	Bio-óleo (lentilha)	Sem solvente	Bio-óleo de alta densidade	80	[10]
Ru	CA	CSTR	300	400	6	60	-	-	Bio-óleo (lentilha)	Sem solvente	Bio-óleo de alta densidade	86	[10]
Ni ₂ P	SiO ₂	FR	20.000	300	5	120	150	-	Bio-óleo Serragem de madeira	Sem solvente	Fenólicos	-	[11]
Ni ₂ P	ZSM-5	FR	20.000	300	5	120	150	-	Bio-óleo Serragem de madeira	Sem solvente	Aromáticos	-	[11]
Ni	SiO ₂	FR	20.000	300	5	120	150	-	Bio-óleo Serragem de madeira	Sem solvente	Fenólicos	-	[11]
Ni	SO ₂	CSTR	-	300	-	300	-	390	Fenol	Sem solvente	Cicloexano	-	[12]
Ni	CMK-3	CSTR	-	230	0,1	360	-	400	Bio-óleo Serragem de pinho	Metanol, etanol, ácido fórmico	Bio-óleo leve	54	[13]
Pd	C, WZr	FBR	-	300-350	10	-	-	-	Bio-óleo Serragem de pinho	Sem solvente	Bio-óleo leve	70	[14]

Pt	C, WZr	FBR	-	300-350	10	-	-	-	Bio-óleo Serragem de pinho	Sem solvente	Bio-óleo leve	70	[14]
Ru	C, WZr	FBR	-	300-350	10	-	-	-	Bio-óleo Serragem de pinho	Sem solvente	Bio-óleo leve	70	[14]
Ni	C, WZr	FBR	-	300-350	10	-	-	-	Bio-óleo Serragem de pinho	Sem solvente	Bio-óleo leve	70	[14]
Pt-Pd	ACP	FBR	-	400-450	6,5	600	30	-	Bio-óleo Serragem de álamo negro	Sem solvente	BTX e aromáticos (1 e 2 anéis). Metanol	100	[15]
Ni	AC, SBA-15,	CSTR	-	300	3	-	-	-	Bio-óleo Álamo amarelo	Sem solvente	Bio-óleos leves e pesados	-	[16]
Ni	SiO ₂ -ZrO ₂	CSTR	-	350	14	240	-	1400	Bio-óleo Árvore de pinho	Sem solvente	Oleosos	52,7	[17]
Ni-Cu	SiO ₂ -ZrO ₂	CSTR	-	350	14	240	-	1400	Bio-óleo Árvore de pinho	Sem solvente	Aquosos	37,8	[17]
Ni-Mo	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	CSTR	-	350	14	240	-	1400	Bio-óleo Árvore de pinho	Sem solvente	Gasosos	5,8	[17]
Ni-Pd-Cu	SiO ₂	CSTR	-	350	14	240	-	1400	Bio-óleo Árvore de pinho	Sem solvente	Oleosos	49,5	[17]
Ni-Mo-Cu	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	CSTR	-	350	14	240	-	1400	Bio-óleo Árvore de pinho	Sem solvente	Aquosos	38,8	[17]
Ni-Pd	SiO ₂	CSTR	-	350	14	240	-	1400	Bio-óleo Árvore de pinho	Sem solvente	Gasosos	6,7	[17]
NiP, PdP	CA	FR	-	300	5	120	150	-	Bio-óleo Serragem de madeira	Sem solvente	Oleosos	42,2	[17]
Pt	H-ZSM-5	FBR	-	400-500	0,7-1,0	900	50-120	-	p-Xileno	Sem solvente	Aquosos s	8,3	[17]
NiMo	PILC	CSTR	-	300-400	0,25-2	360	-	~	Guaiacol	-	Oleosos	53,1	[17]
Pt	TiO ₂	CSTR	-	280	1	240	-	400	Fenol, Bio-óleo	octano	Aquosos	35,1	[17]
Ru	CA	CSTR	-	350-250	4	360	-	1000	Bio-óleo de madeira de pinho	Sem solvente	Gasosos	5,9	[17]
Ni	HY, Al-SBA-15, H-ZSM-5, Si-HBeta, HBeta	CSTR	-	265	1,0-3,0	120-360	-	400	Bio-óleo de pirólise (comercial)	Metanol, etanol e 2-propanol	Oleosos	43,3	[17]
FeMoP	HY, H-ZSM-5, HBeta	FBR	-	400	6,5	720	30-50	-	Bio-óleo de álamo negro	Sem solvente	Aquosos	40,2	[17]
Ni2P/	SBA-15	FBR	-						Benzofurano	Sem solvente	Gasosos	9,8	[17]
Ag	TiO ₂	FR	-	140-327	-	240	0,1/10	-	Fenol	Sem solvente	Oleosos	52,5	[17]
											Aquosos	38,8	[17]
											Gasosos	6,7	[17]
											Fenólicos	50	[18]
											Etilbenzeno	65	[19]
											Fenólicos	100	[20]
											Ciclo-hexano	100	[21]
											Fenólicos	78	[22]
											Metoxi-fenóis e ésteres	-	[23]
											Aromáticos e fenólicos	-	[24]
											Etil-ciclo-hexano	-	[25]
											Benzeno e ciclo-compostos	99	[26]

Pd, Pt, Rh, Ru, Ni	CA, Al ₂ O ₃	CSTR	-	275	5	180	-	1000	Eugenol	Hexadecano	Ciclocompostos	-	[27]
Pt	Silica lita-1, Silica lita-1-oca, HZSM-5, HZSM-5-oca	FBR	-	220-280	3	120-600	100	-	Guaiacol	n-dodecane	2-metoxi-ciclo-hexanol	80	[28]
Ni, Pd, Rh	Nb ₂ O ₅	FBR	-	300-500	1	60	60		Fenol	Sem solvente	Benzeno	-	[29]
Ni	HZSM-5-γ-Al ₂ O ₃	FBR	-	380	1,8	50	380		Guaiacol, ácido acético e hidroxiacetona	Etanol	Hidrocarbonetos	-	[30]
Ni	HBeta, HBeta-Ga ₂ O ₃ , HBeta-La ₂ O ₃ , HZSM-5, HZSM-5-γ-Al ₂ O ₃	FBR	-	350	1,6	50	350	-	Bio-óleo de carmélia, guaiacol, ácido acético e hidroxacetona	Sem solvente	Hidrocarbonetos de cadeia longa	99	[31]
NiCu, NiMn, NiZn	SBA-15	CSTR		250-350	3	-	-	-	Bio-óleo	etanol	Fenóis e cetonas	100	[32]
Ni, NiMn, Pt	CA, SBA-15, Al-SBA-15	FR		400	3		400	-	Bio-óleo, Bio-óleo + gasolina, Bio-óleo + diesel	etanol	Bio-óleos leves, pesados e gases	97	[33]
Pt	CA	FBR		250-350	2,0-3,0	360	50	-	Óleo de palma	n-dodecano	Alcanos	>90	[34]
Pt	MoO ₃	CSTR		370-430	4	180	-	150	Óleo de palma	Sem solvente	Gasolina, diesel e n-alcanos	100	[35]
PdAg	Polímero Orgânico Poroso	CSTR		140	0,5			1000	Vanilina	diclorometano	p-metil-fenilmetanol, n-fenilpropano	100	[36]
Pt	MoO _x /MgO	Leito Fixo		400	-	120	40	-	dibenzofurano	n-decano	Bifenil	100	[37]
Pt	C, WO _x /C	FBR		~	~	~	Auto		m-cresol/ n-hexano	Sem solvente	Hexeno, ciclo-compostos e benzenos	45	[38]
Fe (1,27)	Zeólita Natural	FBR	5%	250	0,10	120	-	-	bio-óleo de casca de coco	-	Fenol, catecol e furano	45	[39]
Zn (1,30)	Zeólita Natural	FBR	5%	250	0,10	120	-	-	bio-óleo de casca de coco	-	Fenol, catecol e furano	50	[39]
Cu (2,32)	Zeólita Natural	FBR	5%	250	0,10	120	-	-	bio-óleo de casca de coco	-	Fenol, catecol e furano	45	[39]

Siglas dos Reatores: FBR – reator de leito fixo, FR – reator de leito fluidizado, CSBR – reator de leito cônico, TSMR – microrreator de duplo estágio.

REF. – Referências: [1] OLCESE *et al.*, 2012; OLCESE *et al.*, 2013, [2] ELKASABI *et al.*, 2014, [3] XU *et al.*, 2014, [4] FABA *et al.*, 2015, [5] OH *et al.*, 2016, [6] HUANG *et al.*, 2016, [7] DWIATMOKO *et al.*, 2016, [8] AHMADI *et al.*, 2016, [9] CHOI *et al.*, 2016, [10] DUAN *et al.*, 2016, [11] KOIKE *et al.*, 2016, [12] MORTENSEN, *et al.*, 2016, [13] XU *et al.*, 2017, [14] KIM *et al.*, 2017, [15] CORDERO-LANZAC *et al.*, 2017, [16] OH *et al.*, 2017, [17] YIN *et al.*, 2017, [18] GUO *et al.*, 2018, [19] RASOULI & YAGHOBI, 2018, [20] ADILINA *et al.*, 2019, [21] SHU *et al.*, 2019, [22] BENÈS *et al.*, 2019, [23] SHAFAGHAT *et al.*, 2019, [24] HITA *et al.*, 2019, [25] JIANG *et al.*, 2019, [26] KAY LUP *et al.*, 2019, [27] BJELIĆ *et al.*, 2019, [28] NIU *et al.*, 2019, [29] RESENDE *et al.*, 2020, [30] LI, Zhiyu *et al.*, 2020a, [31] LI, Zhiyu *et al.*, 2020b, [32] OH *et al.*, 2020a, [33] OH *et al.*, 2020b, [34] JIN, *et al.*, 2020, [35] FANGKOCH *et al.*, 2020, [36] YUE *et al.*, 2020, [37] ZHANG *et al.*, 2020 e [38] WANG, Cong *et al.*, 2020, [39] SIHOMBING *et al.*, 2023.

No hidrotratamento, os catalisadores à base de níquel são amplamente utilizados na hidrodesoxigenação (HDO) de bio-óleos, devido à sua alta acidez de Lewis e notável atividade catalítica em comparação com outros metais de transição. Essa elevada atividade está relacionada à configuração eletrônica do níquel, que apresenta orbitais *d* quase totalmente preenchidos (com 9 elétrons) e um elétron de valência no orbital *s* mais energético. Quando ligado a oxigênio em ambiente catalítico, essa configuração se reorganiza para $4d^8 5s^0$, facilitando a interação com os átomos de oxigênio presentes nos compostos oxigenados do bio-óleo. Na forma reduzida, o níquel demonstra alta afinidade por grupos oxigenados, promovendo reações como desidratação e desoxigenação. Em fase gasosa, essas transformações levam à formação de água ou metanol, enquanto em fase líquida predominam reações de desoxigenação e craqueamento (DUAN et al., 2017; BARROSO-MARTIN et al., 2022; CHENG et al., 2024).

Além disso, os catalisadores de níquel apresentam maior seletividade para a formação de cicloalcanos e aromáticos monocíclicos, compostos de elevado valor comercial. Por essas razões, o níquel é considerado uma alternativa promissora para a produção de biocombustíveis e outros produtos químicos renováveis a partir do bio-óleo de pirólise. No entanto, sua alta atividade também pode favorecer a formação de coque, levando à desativação do catalisador (JIN et al., 2019; SHAFAGHAT et al., 2019).

Catalisadores de níquel combinados com outros metais, como cobre, molibdênio, manganês, cobalto, cálcio ou fósforo, são frequentemente utilizados na hidrodesoxigenação (HDO) de bio-óleos. Essa combinação visa atenuar a formação de coque, aumentar a seletividade para determinadas espécies químicas e melhorar a resistência dos catalisadores à desativação. De modo geral, os sistemas multimetálicos apresentam maior acidez de Lewis, o que favorece a quebra de ligações carbono-oxigênio presentes nas moléculas do bio-óleo.

Catalisadores bimetálicos, em particular, tendem a gerar menor quantidade de coque em comparação aos catalisadores monometálicos de níquel, além de apresentarem melhor estabilidade térmica e maior tempo de vida útil. Dessa forma, o uso de catalisadores bimetálicos à base de níquel constitui uma estratégia promissora para a produção eficiente de biocombustíveis e produtos químicos renováveis (ARDIYANTI et al., 2016; YIN et al., 2017; HAN et al., 2019).

Em última análise dos catalisadores de níquel, existem os fatores que influenciam na cinética das reações de hidrodesoxigenação de bio-óleos, sendo o tamanho das

partículas, a principal, porque pode afetar a atividade catalítica de forma significativa, isto é, partículas de níquel menores tendem a favorecer a reação de desoxigenação, enquanto partículas maiores favorecem a hidrogenação. (YANG *et al.*, 2019). Consequentemente, o tamanho das partículas influencia na natureza dos sítios de coordenação na superfície das partículas de níquel. Os sítios de coordenação mais baixos (local na superfície do catalisador que tem uma menor afinidade para reagentes ou intermediários reativos devido ao seu número reduzido de átomos vizinhos e que permitem a ocorrência de reações seletivas), tendendo a favorecer reações de adsorção, hidrogenólise e desoxigenação. É importante ressaltar que a escolha da condição ideal para o processo de HDO depende de uma série de fatores, incluindo as condições de síntese dos catalisadores, a natureza dos reagentes alimentados no reator e as condições reacionais, propriamente. (MORTENSEN *et al.*, 2016; JIN *et al.*, 2019).

Os principais produtos obtidos na hidrodessoxigenação de bio-óleos e moléculas modelos empregando catalisadores de níquel, apresentados na Tabela 2.3, são bio-óleos leves e pesados (CHOI *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2017; OH *et al.*, 2020a; 2020b), compostos fenólicos (KOIKE *et al.*, 2016; GUO *et al.*, 2018), guaiacol e hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (YIN *et al.*, 2017), ésteres e metoxi-fenóis (SHAFAGAT *et al.*, 2019). Os catalisadores de níquel sobre os suportes ácidos favorecem a reação de HDO na geração de hidrocarbonetos e, além disso, promovem a conversão de bio-óleo por meio de reações de desidroxilação e hidrodessoxigenação formando compostos alifáticos cíclicos, por outro lado formam coque com maior rapidez (JIANG *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2020a; 2020b). Além disso, a atividade e seletividade a hidrocarbonetos, aromáticos e fenólicos são menores do que os catalisadores a base de metais nobres (HAN *et al.*, 2019; OH *et al.*, 2020a; 2020b).

Além do níquel, os demais metais não nobres, como cobalto, ferro e molibdênio, empregados no hidrotreatamento de bio-óleo, possuem a capacidade catalisar a desoxigenação direta, conduzindo à geração de aromáticos, com pouca seletividade a alifáticos (HITA *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2020a; 2020b). Entre os exemplos, o ferro possui diversas vantagens, além de sua abundância na natureza, embora seja um catalisador inativo na hidrogenação, possui elevada atividade na desoxigenação de anéis aromáticos quando suportado em sílica e baixa atividade de desoxigenação quando suportado em carvão ativado e apresenta elevada seletividade a aromáticos e fenólicos (OLCESE *et al.*, 2012; 2013). A desvantagem dos catalisadores a base de ferro é sua rápida desativação

devido a oxidação da superfície pelas espécies oxigenadas do bio-óleo e ao depósito de coque (HITA *et al.*, 2019; JIN *et al.*, 2019). Outros estudos apresentam melhor desempenho catalítico com mais seletividade a benzeno, quando o ferro está dopado com metal nobre (NIE *et al.*, 2016; 2020).

O cobalto é um metal de transição amplamente utilizado em catalisadores, apresentando atividade comparável ao níquel, sobretudo devido à sua alta eficiência em reações de desoxigenação e favorecimento à geração de hidrocarbonetos aromáticos, mas formam coque com facilidade. Quando combinado com o molibdênio, os catalisadores bimetalícos apresentam menor tendência à deposição de coque e, até podem apresentar maior eficiência do que em catalisadores de metais nobres (AHMADI *et al.*, 2016; JIN *et al.*, 2019). O molibdênio presente na fase ativa dos catalisadores bimetalícos permite uma diminuição no consumo de hidrogênio e uma maior seletividade a benzeno. Quando combinado com o cobalto, favorecendo na diminuição da formação de coque. No entanto, é importante ressaltar que o suporte também possui um papel significativo nesse desempenho. Em comparação ao cobalto, o níquel tende a ser mais seletivo em reações de hidrodesulfurização e hidrodesoxigenação, devido a sua maior afinidade por enxofre e oxigênio. A distribuição de tamanho de partícula e a acidez da superfície também podem afetar a atividade catalítica do níquel e do cobalto (AHMADI *et al.*, 2016; CHOI *et al.*, 2016, HITA *et al.*, 2019).

O desenvolvimento de catalisadores à base de metais não nobres exige atenção especial já na etapa de seleção dos materiais, considerando-se cuidadosamente propriedades críticas como acidez, estabilidade térmica e mecânica, resistência à formação de coque e desempenho estável sob prolongado tempo de residência no leito catalítico. Tais características são comumente encontradas em catalisadores à base de metais nobres, especialmente quando suportados em peneiras moleculares com propriedades ácidas. A Tabela 2.3 apresenta os principais materiais utilizados como suporte catalítico nas reações de hidrodesoxigenação (HDO).

Os suportes têm um papel fundamental na seletividade dos catalisadores em reações de HDO. Por exemplo, os suportes básicos apresentam maior seletividade na formação de intermediários hidroxilados antes da hidrogenação, em comparação aos suportes ácidos. Além disso, os suportes básicos também possuem maior dificuldade em promover a desidroxilação. Essas características podem ser atribuídas às propriedades ácido-base dos suportes, que influenciam a adsorção e a reatividade dos reagentes e

intermediários na superfície do catalisador (JIN *et al.*, 2019). Por outro lado, os suportes ácidos apresentam uma maior capacidade de promover reações de desmetoxilação, desidratação e hidrogenação em comparação aos suportes básicos. Isso se deve às propriedades ácido-base dos suportes, que afetam a interação dos reagentes e intermediários com a superfície do catalisador. Os sítios ácidos dos suportes podem ativar os reagentes e intermediários através de doações de prótons (SHU *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018, JIN *et al.*, 2019). A soma destes aspectos proporcionam o desenvolvimento de perfis cinéticos e de atividade catalítica em função dos tipos de reatores, especificamente, aqueles de regime transiente, como leito fixo, ou permanente, como batelada.

Em reações de HDO, os reatores de leito fixo são operados, normalmente, em temperaturas entre 300 e 500 °C, o que exige uma etapa prévia de gaseificação dos reagentes, isto é, o bio-óleo, na alimentação do reator. Além, disso, é necessária uma fonte externa de hidrogênio, com vazão volumétrica entre 10 a 150 ml min⁻¹ e em alguns casos, quando há sistema de acúmulo, pode-se exigir uma faixa de pressão de 1,0 a 12 MPa. Por outro lado, em sistemas permanentes, a batelada, as reações são conduzidas em temperaturas na faixa de 140 a 400 °C, contudo a maior parte das reações é conduzida em temperaturas intermediárias, entre 250 e 350 °C, cujos produtos mais comuns são hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e compostos mistos de álcoois, fenóis, cetonas e éteres, consistindo em bio-óleos leves (XU *et al.*, 2014; AHMADI *et al.*, 2016; SHU *et al.*, 2019b; OH *et al.*, 2017, 2020). Nestes sistemas permanentes, quando as reações são conduzidas em temperaturas mais brandas, isto é, menor que 250 °C, os principais produtos na HDO são substâncias oxigenadas como cetonas, álcoois e fenóis, de acordo com o catalisador empregado e as condições operacionais e parte da carga oxigenada se acumula nos produtos da reação (HUANG *et al.*, 2016; YUE *et al.*, 2020, PEREIRA, *et al.*, 2024).

As moléculas modelos em ambas as condições operacionais apresentam excelentes taxas de conversão, mas nas reações de HDO de bio-óleos de pirólise, os cuidados operacionais antes e após as reações, são mais complexas e meticulosas. Esse comportamento, explica maior quantidade de estudos de HDO no tratamento de guaiacol, eugenol, fenol, benzofurano e vanilina, que são as espécies químicas identificadas na maioria dos bio-óleos, enquanto, os bio-óleos pirólise, propriamente, são identificados, em grande parte, tratados após dissolução em metanol, etanol, hexano, octano, n-decano,

n-dodecano e hexadecano (JIN *et al.*, 2019; SHU *et al.*, 2020). O bio-óleo de pirólise, apresenta texturas distintas e os mais viscosos, são tratados com melhor fluidez na presença de solventes no sistema reacional, destacando-se os reagentes oxigenados como água, etanol, metanol, acetona e tetrahidrofurano para separação da fração aquosa ou solventes apolares para isolamento da fração oleosa (XU *et al.*, 2014; OH *et al.*, 2015, AHMADI *et al.*, 2016; OH *et al.*, 2020). Por outro lado, em diversos tipos de reatores, os bio-óleos podem ser alimentados diretamente, sem a necessidade de um solvente, e as reações ocorrem em temperaturas superiores a 250°C.

Considerando as moléculas modelos apresentadas na Tabela 2.3, um destaque importante é que a reação de HDO do guaiacol pode ocorrer apenas parcialmente, assim, três mecanismos alternativos ocorrem. O primeiro mecanismo é a completa desoxigenação na geração de benzeno, ciclo-hexano e/ou ciclo-hexeno, o segundo confere a desoxigenação parcial com a formação de anisol, ciclo-hexanona, fenol e cresol, e por fim, a desoxigenação inefetiva, formando catecol, 3-metil catecol, 3-metilguaiacol, 6-metilguaiacol ou veratrol (BUI *et al.*, 2011; RUNNEBAUM *et al.*, 2012; ADILINA *et al.*, 2019). Para melhorar a efetividade, observa-se que a elevação da temperatura favorece a formação de compostos com menor massa molar e livre de ramificações no anel aromático. Em temperaturas entre 330 e 350°C favorece a formação de fenol, em torno de 50% (ADILINA *et al.*, 2019; PATIL *et al.*, 2019; SHAFAGHAT *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2020).

Outros destaques significativos na reação de HDO são o ácido acético e a hidroxiacetona em fase gasosa, em reator de leito fixo operado em temperaturas de 300°C usando catalisador de níquel suportado em ZSM-5. Nesse sistema reacional ocorre a transformação dos reagentes em diversos compostos alifáticos como alcanos de cadeia longa por meio da hidrogenação seguida de auto condensação, condensação aldólica, desmetilação e isomerização. Este mesmo sistema reacional alimentado por guaiacol em temperatura de 350 °C, promove a formação predominante de benzeno por desoxigenação direta e outros compostos cíclicos aromáticos como cresol, tolueno, anisol e compostos alifáticos monocíclicos e bicíclicos por meio das reações de transmetilação, isomerização e hidrogenação (LI *et al.*, 2020).

Já na reação de HDO do bioóleo bruto, um destaque importante é o hidrotratamento do bio-óleo de pinho (BENÉS *et al.*, 2019). Em reator batelada, sob temperatura de 350 °C, há diversas reações intermediárias ocorrendo ao mesmo tempo,

destacando-se a despolimerização pirolítica de lignina, a descarboxilação, a polimerização, a descarbonilação, a metanação e a desmetilação. Ao comparar a quantidade de oxigênio no bio-óleo e nos compostos orgânicos obtidos após o processo de HDO, nota-se uma diminuição em quase um terço da massa do heteroátomo. Como efeito da reação de HDO, nota-se a diminuição da corrosividade do bio-óleo, uma característica diretamente associada à diminuição de ácidos orgânicos (BENÉS *et al.*, 2019).

Outro destaque na melhoria do bio-óleo bruto por HDO envolve uma etapa de pré-tratamento, com a dissolução em fluidos supercríticos para melhorar a difusão e diminuir a viscosidade durante a reação catalítica. Nesse contexto, destaca-se o uso de metanol como solvente mais efetivo, alcançando um elevado grau de hidrogenação, desoxigenação e o favorecimento das reações de esterificação das espécies ácidas presentes no bio-óleo. Esses comportamentos reacionais se devem, diretamente à acidez do suporte catalítico que desempenha um papel decisivo na eficiência da reação, isto é, catalisadores com maior quantidade de sítios ácidos favorecem a reação de HDO do bio-óleo com superioridade (SHAFAGHAT *et al.*, 2019). Considerando todos estes aspectos, tonam-se necessário compreender o efeito dos catalisadores na reação de HDO do bio-óleo cru em leito batelada, mostrados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Hidrodesoxigenação catalítica de diversos bio-óleos em reator batelada.

Fase Ativa (%)	Suporte	T [°C]	P [MPa]	t [min]	Ag. [rpm]	Reagente	Solvente	Principais Produtos	[S] [%]	[C] [%]	Ref.
Pt (5)	CA	320	14,5	240	1200	mudas de grama	água	decalina tetralina	3,23 0,19	76	[1]
Ru (5)	CA	320	14,5	240	1200	mudas de grama	água	fenol cresol acetol	6,43 2,20 0,87	77	[1]
Pd (5)	CA	320	14,5	240	1200	mudas de grama	água	fenol cresol	2,20 0,65	96	[1]
Pt (5)	CA	320	14,5	240	1200	eucalipto	água	decalina tetralina	0,16 0,47	93	[1]
Ru (5)	CA	320	14,5	240	1200	eucalipto	água	fenol cresol	0,94 2,12	83	[1]
Pt (5)	CA	320	14,5	240	1200	esterco equino	água	decalina tetralina	0,00 0,06	83	[1]
Ru (5)	CA	320	14,5	240	1200	esterco equino	água	fenol cresol	3,48 2,92	83	[1]
Ru	CA	300	11,5	180	MAG	serragem de madeira	1-butanol	NBA DBB MPF	26,5 13,9 5,2		[2]
Pt	CA	250-300	3,0	45	~	miscanthus	Etanol, acetona, éter	bio-óleos leves e pesados, carvão e gás		73	[3]
Zn-Pd	CA	150-250	1,4-4,1	240	1000	Seragem de pinho	-	fenóis cetonas			[4]
Ru	MWCNT	300	5,0	-	-	lascas de carvalho	-	ciclohexano ciclohexanóis	30	100	[5]

fenóis											
Ru (5)	C	300	20,7	180	360	serragem de madeira	Etanol	bio-óleo leve	66	67	[6]
Co-Mo (5/10)	C	300	20,7	180	360	serragem de madeira	Etanol	bio-óleo pesado	1		
Co-Mo (5/10)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	300	20,7	180	360	serragem de madeira	Etanol	bio-óleo leve	44	61	[6]
Co-Mo (5/10)	HZSM-5	300	20,7	180	360	serragem de madeira	Etanol	bio-óleo pesado	17		
Co-Mo (5/10)	MCM-41	300	20,7	180	360	serragem de madeira	Etanol	bio-óleo leve	40	61	[6]
Co-Mo (5/10)	SBA-15	300	20,7	180	360	serragem de madeira	Etanol	bio-óleo pesado	21		
Ni (0,2)	Mo_2C	250	12,6	240	-	resíduo de madeira macia	-	bio-óleo leve	42	60	[6]
	CA	400	6,0	60	-	Lentilha (Bamboo)	-	bio-óleo pesado	18		
								Óleo Leve	41	62	[6]
								Óleo Pesado	21		
								bio-óleos leves	37	57	[6]
									20		
									?	?	[7]
								hidrocarbonetos	54	70	[8]
Ni	CMK-3	230	0,1	360	400	Bio-óleo Serragem de pinho	Metanol, etanol, ácido fórmico	bio-óleo leve	51	54	[9]
Ni	AC	300	3,0	-	-	Bio-óleo Álamo amarelo	-	Bio-óleos leves e pesados	-	-	[10]
Ni	SBA-15	300	3,0	-	-	Bio-óleo Álamo amarelo	-	Bio-óleos leves e pesados	-	-	[10]
Ni	Al-SBA-15	300	3,0	-	-	Bio-óleo Álamo amarelo	-	Bio-óleos leves e pesados	-	-	[10]
Ni, Ni-Cu, Ni-Mo, Ni-Pd-Cu, Ni-Mo-Cu	SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, SiO_2 , Al_2O_3	350-400	14	240	1400	Bio-óleo Árvore de pinho	-	Bio-óleos leves e pesados	-	-	[10]
								Guaiaicol e aromáticos Alifáticos	-	-	[11]
Pt	TiO_2	280	1,0	240	400	Fenol	octano	Ciclo-hexano	95,1	99,9	[12]
Ru	C	350-250	4,0	360	1000	Bio-óleo de madeira de pinho		Fenólicos	30	78	[13]
Ni	HY	265	1,0-3,0	120-360	400	Bio-óleo de pirólise	Metanol, etanol e 2-propanol	Metoxi-fenóis e ésteres	-	-	[14]
Ni	Al-SBA-15	265	1,0-3,0	120-360	400	Bio-óleo de pirólise	Metanol, etanol e 2-propanol	Metoxi-fenóis e ésteres	-	-	[14]
Ni	H-ZSM-5	265	1,0-3,0	120-360	400	Bio-óleo de pirólise	Metanol, etanol e 2-propanol	Metoxi-fenóis e ésteres	-	-	[14]
Ni	Si-HBeta	265	1,0-3,0	120-360	400	Bio-óleo de pirólise	Metanol, etanol e 2-propanol	Metoxi-fenóis e ésteres	-	-	[14]
Ni	HBeta	265	1,0-3,0	120-360	400	Bio-óleo de pirólise	Metanol, etanol e 2-propanol	Metoxi-fenóis e ésteres	-	-	[14]
NiCu	SBA-15	250-350	3,0	-	-	Bio-óleo	etanol	Fenóis e cetonas	61	100	[15]
NiMn	SBA-15	250-350	3,0	-	-	Bio-óleo	etanol	Fenóis e cetonas	61	100	[15]
NiZn	SBA-15	250-350	3,0	-	-	Bio-óleo	etanol	Fenóis e cetonas	61	100	[15]
Pt	MoO_3	370-430	4,0	180	150	Óleo de palma	-	Gasolina, diesel e n-alcanos	13,5	100	[16]

Siglas: T.: temperatura. P.: pressão. t.: tempo de reação. Ag.: agitação. [S]: seletividade. [C]: Conversão. [Ref.] – Referências. CA: Carvão Ativado. MAG: Agitação Magnética. MWCNT: Nanotubos de carbono com multicamada (*multi-walled carbon nanotubes*).

Referências: [1] ELKASABI *et al.*, 2014. [2] XU *et al.*, 2014. [3] OH *et al.*, 2016. [4] HUANG *et al.*, 2016. [5] DWIATMOKO *et al.*, 2016. [6] AHMADI *et al.*, 2016. [7] CHOI *et al.*, 2016. [8] DUAN *et al.*, 2016. [9] XU *et al.*, 2017. [10] OH *et al.*, 2017. [11] YIN *et al.*, 2017. [12] SHU *et al.*, 2019b. [13]. BENÉS *et al.*, 2019. [14] SHAFAGHAT *et al.*, 2019. [15] OH *et al.*, 2020. [16] FANGKOCH *et al.*, 2020.

2.4.1. Catalisadores empregados na hidrodesoxigenação de bio-óleo em reator batelada

A hidrodesoxigenação (HDO) de bio-óleos em reatores de leito batelada é uma rota promissora para a produção de combustíveis e intermediários químicos de maior valor agregado. Para isso, os catalisadores empregados devem apresentar propriedades fundamentais como alta atividade, seletividade, versatilidade, estabilidade térmica, capacidade de regeneração e longa vida útil no reator (JACOBSON *et al.*, 2013).

Os suportes mais utilizados para catalisadores de HDO são óxidos metálicos, como óxido de alumínio (Al_2O_3), dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de zircônio (ZrO_2), bem como peneiras moleculares, a exemplo das zeólitas Beta, Y, SAPO-11 e ZSM-5. Tais materiais são mais preferidos por sua alta estabilidade e eficiência nas condições reacionais da HDO (BEZERGIANI *et al.*, 2018; HAN *et al.*, 2019). A escolha do catalisador, entretanto, deve considerar a composição do bio-óleo e as vias reacionais desejadas, o que exige estudos aprofundados sobre os mecanismos envolvidos e o desempenho sob diferentes condições (HAN, X. *et al.*, 2019a; HAN, Y. *et al.*, 2019b).

Catalisadores metálicos à base de níquel, cobre, molibdênio, paládio, platina e rutênio têm sido amplamente testados na HDO de compostos modelo, como o guaiacol, e de bio-óleos, propriamente. Em estudos conduzidos a 260 °C em reator de batelada, observou-se que o cobre apresenta baixa atividade catalítica, enquanto níquel e paládio demonstraram conversões intermediárias. Por outro lado, catalisadores contendo rutênio, platina e molibdênio destacaram-se pelo alto desempenho em termos de atividade e seletividade a hidrocarbonetos (SHU *et al.*, 2019).

Em testes com guaiacol como molécula modelo, catalisadores de rutênio alcançaram seletividade de 91,3% para ciclo-hexano. Na HDO de bio-óleo com o mesmo catalisador, observaram-se formações expressivas de hidrocarbonetos (32,4%) e alquilfenóis (57,6%), produtos com potencial aplicação como combustíveis ou insumos químicos. A elevação da temperatura de 280 °C para 300 °C promoveu aumento da conversão de bio-óleo para hidrocarbonetos (de 32,4% para 41,4%), mantendo baixos níveis de compostos oxigenados (4,2%) (SHU *et al.*, 2019). Esse desempenho está associado à eficiente hidrogenação e à elevada dispersão metálica, alcançada por meio de impregnação fotoquímica assistida por radiação infravermelha. No entanto, o uso de metais nobres implica em maiores custos operacionais (BENÉS *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2014; SHU *et al.*, 2019).

Catalisadores metálicos suportados em alumina também são propostos como alternativa mais acessível, porém apresentam maior tendência à formação de coque, especialmente os de maior atividade (ELLIOTT, 2015; BEZERGIANI *et al.*, 2018). A gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), tradicional em processos de refino, oferece boas propriedades mecânicas e texturais, além de facilitar a dispersão de metais de transição (JACOBSON *et al.*, 2013). Ainda assim, estudos indicam que o dióxido de silício (SiO_2) pode proporcionar desempenho catalítico superior na HDO (HAN *et al.*, 2019).

Suportes à base de peneiras moleculares são os vêm demonstrando mais alta eficiência na HDO. Reações com benzofurano, representando frações aromáticas do bio-óleo, apresentaram conversões superiores a 90% utilizando catalisadores de ferro suportados em SBA-15, com predominância de formação de metil- e etil-cicloexanos (JIANG *et al.*, 2019). A acidez do catalisador é um fator crítico, pois promove a desidratação de intermediários, aumentando o rendimento de produtos desoxigenados (JIANG *et al.*, 2019; SHAFAGHAT *et al.*, 2019).

Resultados ainda mais promissores são observados com metais suportados em zeólitas como Beta, SBA-15 e ZSM-5 em suas formas ácidas. Esses sistemas combinam alta acidez e estrutura porosa adequada para facilitar tanto as reações de desoxigenação quanto o craqueamento seletivo de moléculas complexas (FERMOSO *et al.*, 2017; BEZERGIANI *et al.*, 2018; SHAFAGHAT *et al.*, 2019).

2.4.2. Emprego da platina na hidrodesoxigenação de bio-óleo

A platina é um dos metais nobre com amplo emprego catalítico em processos químicos, devido às suas excelentes propriedades texturais e físico-químicas. Na hidrodesoxigenação de bio-óleos, a platina é frequentemente empregada para catalisar a conversão dos compostos oxigenados presentes no bio-óleo em hidrocarbonetos, como guaiacol, eugenol e fenol em hidrocarbonetos e olefinas. Estudos empregando catalisador Pt/TiO₂, preparado com método fotoquímico de impregnação mostraram que a conversão de monômeros e dímeros fenólicos em hidrocarbonetos atingiram um rendimento superior a 80%. O teor de hidrocarbonetos no bio-óleo foi superior a 33%, além de uma elevação na concentração de alquilfenóis de 27% para 51%. Esses resultados indicam que a HDO pode ser uma técnica eficiente e viável para a produção de hidrocarbonetos de alto valor a partir de bio-óleo e compostos fenólicos (SHU *et al.*, 2019).

Conforme demonstrado na Tabela 2.5, catalisadores de Pt suportados em carvão ativado têm sido aplicados com sucesso na HDO de diferentes tipos de biomassa, como mudas de grama, eucalipto e fezes de cavalo, alcançando conversões de até 96% (ELKASABI *et al.*, 2014). Outras abordagens utilizaram Pt sobre ZSM-5, Al₂O₃ e grafite, para a conversão de furfurildenoacetona, resultando em elevada seletividade e conversão para compostos como furfural-derivados e octano (FABA *et al.*, 2015).

Tabela 2.5 Emprego da platina na hidrodesoxigenação de bio-óleo.

Suporte	Temp.	Pressão	Tempo	Agitação	Reagente	Solvente	Principais Produtos	Sel.	Con v.	Ref.
	[°C]	[MPa]	[min]	[rpm]				[%]	[%]	
CA	320	14,5	240	1200	Mudas de grama	-	Fenóis, Guaiacóis, Hidrocarbonetos	-	96	[01]
CA	320	14,5	240	1200	Eucalipto	-	Fenóis, Guaiacóis Hidrocarbonetos	-	96	[01]
CA	320	14,5	240	1200	Fezes de cavalo	-	Fenóis, Guaiacóis Hidrocarbonetos	-	96	[01]
ZSM-5	220	2,5-5,5	~120	1000	Furfurildenoacetona	hexano	Furfural-compostos, octano	95	95	[02]
Al ₂ O ₃ C	220	2,5-5,5	~120	1000	Furfurildenoacetona	hexano	Furfural-compostos, octano	95	95	[02]
C _{graf.} Y	220	2,5-5,5	~120	1000	Furfurildenoacetona	hexano	Furfural-compostos, octano	95	95	[02]
TiO ₂	280	1,0	240	400	Fenol Bio-óleo	octano	Cicloexano	95,1	99,9	[03]
C, Al ₂ O ₃	275	5,0	180	1000	Eugenol	C ₁₆ H ₃₄ ¹	2-metoxi-4-propilfenol e cicloc compostos	83	>90	[04]
MoO ₃	370-430	4,0	180	150	Óleo de palma	-	Gasolina, Diesel, n-alcanos	10-13	100	[05]

[REF.]: [01] ELKASABI *et al.*, 2014, [02] FABA *et al.*, 2015, [03] SHU *et al.*, 2019b, [04] BJELIĆ *et al.*, 2019, [05] FANGKOCH *et al.*, 2020.

Catalisadores bifásicos também mostraram desempenho relevante. A combinação de Pt com suportes mistos, como carbono e alumina, mostrou-se eficaz na HDO de eugenol, com conversão superior a 90% e seletividade de 83% para compostos oxigenados parcialmente hidrogenados, como o 2-metoxi-4-propilfenol (BJELIĆ *et al.*, 2019). Já catalisadores contendo platina sobre MoO₃ ou MoO_x/MgO, operando em temperaturas mais elevadas (até 430 °C), resultaram na produção de frações leves de gasolina e diesel, com conversão total dos reagentes (FANGKOCH *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020).

A elevada eficiência da platina decorre da sua alta capacidade de hidrogenação, o que permite a saturação de anéis aromáticos e a quebra seletiva de ligações C–O. Essa

¹ C₁₆H₃₄: hexadecano.

capacidade é superior à de outros metais nobres como rutênio e paládio, seguindo a ordem $Pt > Ru > Pd$ (SHU *et al.*, 2019b). Tal característica é especialmente vantajosa para a HDO, pois promove a conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos leves, com menor formação de subprodutos indesejados.

A atividade catalítica da platina, do ponto de vista químico, está relacionada à sua acidez de Lewis, influenciada pelo estado de oxidação do metal e pelas interações com o suporte. Compostos como PtO (+II) e PtO_2 (+IV) apresentam diferentes intensidades de acidez, que afetam diretamente a capacidade de ativar moléculas como H_2 e grupos funcionais oxigenados. Essa acidez pode ser modulada conforme o tipo de suporte utilizado; por exemplo, suportes à base de sílica tendem a favorecer interações mais fracas com a fase metálica, enquanto a alumina proporciona sítios ácidos adicionais, influenciando o mecanismo de reação.

Além disso, a forma física da platina também impacta seu desempenho catalítico. O uso de nanopartículas aumenta a área superficial ativa e favorece uma maior dispersão no suporte, enquanto filmes finos e nanofios podem melhorar a seletividade, sobretudo em sistemas onde reações secundárias como isomerização, alquilação e condensação são indesejadas. A acidez de Lewis desempenha papel determinante nos mecanismos de HDO, pois permite a ativação de ligações C–O, facilitando sua quebra e promovendo maior rendimento de hidrocarbonetos. No entanto, esta não é a única variável envolvida. O desempenho global do catalisador também depende da estrutura do suporte, da distribuição de partículas metálicas e das condições reacionais, como temperatura, pressão e tempo de residência.

Assim, os catalisadores à base de Pt continuam a ser uma das escolhas mais promissoras na conversão de bio-óleos em combustíveis renováveis, devido à combinação de alta atividade, seletividade, estabilidade e possibilidade de modulação estrutural. Contudo, embora os catalisadores à base de platina demonstrem desempenho notável na HDO de bio-óleos, sua aplicação é frequentemente condicionada por limitações econômicas e pela necessidade de suportes adequados que maximizem sua eficiência catalítica. Nesse contexto, as zeólitas surgem como materiais estratégicos, não apenas como suportes para metais ativos, mas também como catalisadores com propriedades ácido-base intrínsecas que favorecem a desoxigenação de compostos oxigenados.

2.4.3. Emprego de zeólitas na hidrodesoxigenação de bio-óleo

As zeólitas são catalisadores porosos de alta estabilidade térmica e química, amplamente empregadas em processos de hidrodesoxigenação (HDO) de bio-óleos. Durante esse processo, essas estruturas cristalinas tridimensionais funcionam como sítios ativos para a adsorção e transformação de compostos oxigenados presentes no bio-óleo, promovendo reações de hidrogenação, quebra de ligações C–O e posterior formação de hidrocarbonetos. A HDO, por sua vez, é um processo que opera sob atmosferas redutoras, em elevadas pressões de hidrogênio e temperaturas moderadas a altas, demandando catalisadores com elevada resistência química e térmica — características intrínsecas às zeólitas.

Do ponto de vista estrutural, as zeólitas são compostas por unidades de tetraedros de SiO₄ e AlO₄ interconectados, formando canais e cavidades com dimensões moleculares específicas. Essa porosidade regular permite a difusão seletiva de reagentes e produtos, bem como a orientação espacial controlada das reações catalíticas. A seletividade geométrica dessas estruturas é particularmente vantajosa em processos como a HDO, nos quais a orientação das moléculas no sítio ativo influencia diretamente o produto formado. Por exemplo, a ZSM-5, devido à sua estrutura de poros estreitos e interconectados, favorece a formação de hidrocarbonetos leves e a supressão de reações de polimerização ou formação de coque. Algumas reações catalisadas por zeólitas são apresentadas na Tabela 2.6.

A zeólita HZSM-5 tem se destacado como uma das mais empregadas na HDO de moléculas modelo e bio-óleos de pirólise. Sua elevada acidez de Brønsted, associada à estrutura microporosa, contribui para a ativação de grupos funcionais oxigenados e para o direcionamento seletivo da reação e combinada com diferentes ácidos de Lewis, como metais. Diferentes metais nobres (Pt, Ir, Pd, Rh e Ru) suportados em HZSM-5 apresentaram desempenho semelhante na conversão de ácido levulínico, com seletividade em torno de 78% para ácido pentanoico (PA) e γ -valerolactona (GVL), sob condições brandas (200 °C e 0,8 MPa) em reator batelada (KON *et al.*, 2014).

Em outro estudo, a combinação de Ru/HZSM-5 operando a 200 °C e 4,0 MPa resultou em seletividade de 91,3% para PA e ésteres de pentano (PE), evidenciando a eficiência sinérgica entre o metal e a estrutura ácida da zeólita (LUO *et al.*, 2014). Já o catalisador Pt/HZSM-5 foi empregado na conversão de furfurildenoacetona, gerando

seletividade de até 95% para derivados furfurílicos e alcançando igual índice de conversão (FABA *et al.*, 2015). Em condições mais severas (300–350 °C e até 22,5 MPa), sistemas bimetálicos como Co-Mo/HZSM-5 foram aplicados na HDO de bio-óleo de serragem, obtendo-se bio-óleos leves e pesados como principais produtos (AHMADI *et al.*, 2016).

Tabela 2.6. Hidrodesoxigenação de bio-óleos em reatores permanentes empregando catalisadores a base de ZSM-5.

Cat.	T [°C]	P [MPa]	t [min]	Ag [rpm]	Reag.	Solvente	Produtos	Sel. [%]	Referência
Pt	200	0,8	60-1440	400	LA	Tolueno, Metil-tolueno, Dioxan, água, Etanol, Metanol	PA GVL	78 15	KON <i>et al.</i> , 2014
Ir	200	0,8	60-1440	400	LA	Tolueno, Metil-tolueno, Dioxan, água, Etanol, Metanol	PA GVL	78 15	KON <i>et al.</i> , 2014
Pd	200	0,8	60-1440	400	LA	Tolueno, Metil-tolueno, Dioxan, água, Etanol, Metanol	PA GVL	78 15	KON <i>et al.</i> , 2014
Rh	200	0,8	60-1440	400	LA	Tolueno, Metil-tolueno, Dioxan, água, Etanol, Metanol	PA GVL	78 15	KON <i>et al.</i> , 2014
Ru	200	0,8	60-1440	400	LA	Tolueno, Metil-tolueno, Dioxan, água, Etanol, Metanol	PA GVL	78 15	KON <i>et al.</i> , 2014
Ru	200	4,0	600	1600	LA	Dioxano	GVL PA + PE	91,3	LUO <i>et al.</i> , 2014
Pt	220	2,5-5,5	~120	1000	FFAc	hexano	Furfuril-compostos, octano	95	FABA <i>et al.</i> , 2015
Co-Mo	300-350	20,5-22,5	180	360	BO	Etanol	BO	-	AHMADI <i>et al.</i> , 2016
Ru	70	3,0	360	1300	LA	W	GVL	95	ZHANG <i>et al.</i> , 2017

Siglas: T: temperatura | t: tempo | P: pressão | Ag: agitação | GUA: Guaiacol | BO: Bio-óleo | HAC: Ácido acético | HAct: Hidroxiacetona | PX: p-Xileno | DO: Dioxano | W: Água | TO: Tolueno | MT: Mesitileno | EtOH: Etanol | MeOH: Metanol | nDD: n-Dodecano | C7: Hexano | FFAc: furfurildenoacetona | LA: Ácido levulínico | GVL: γ -valerolactona | PA: Ácido pentanóico | PD: 1,4-pentanodiol | PE: poliésteres.

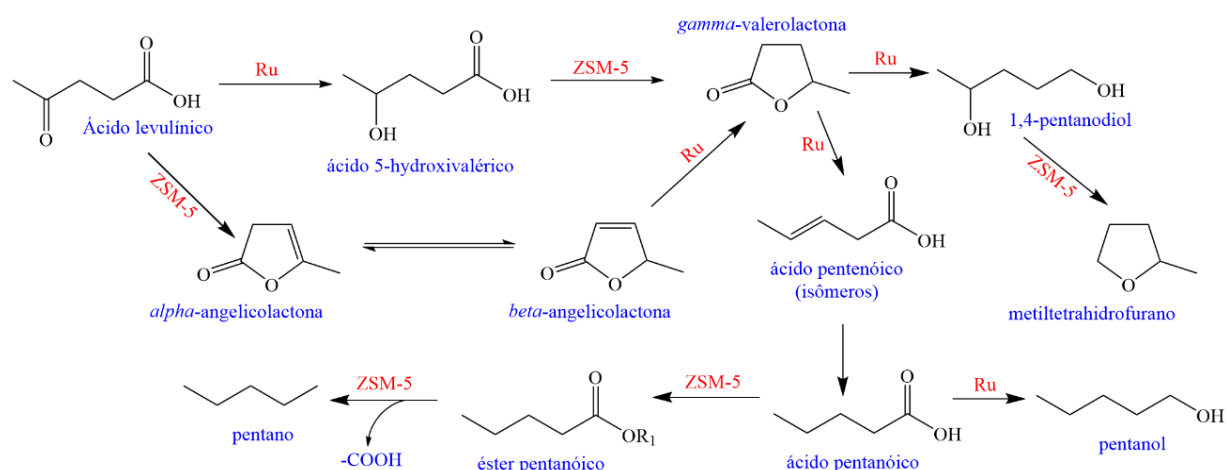
Suportes :comercial, mesoporoso e supercrítico

Outras estruturas, como as zeólitas Beta, Y, ZSM-12 e ZSM-48, também têm sido estudadas. A zeólita Beta, por exemplo, apresenta canais mais amplos, favorecendo a difusão de moléculas maiores, sendo eficaz na conversão de monômeros fenólicos e na formação de hidrocarbonetos leves sob condições suaves (YAO *et al.*, 2015). A zeólita Y destaca-se pela estabilidade térmica e ampla disponibilidade de sítios ativos, enquanto a ZSM-12 e a ZSM-48, com porosidade intermediária, são indicadas para a HDO de moléculas de tamanho médio, como ácidos graxos e fenóis substituídos (ZHANG *et al.*, 2014; HONG *et al.*, 2010).

A zeólita ZSM-5 é uma das estruturas mais amplamente estudadas e aplicadas na hidrodesoxigenação (HDO) de bio-óleos, em virtude de suas propriedades catalíticas altamente seletivas e sua estabilidade térmica e química. Sua estrutura microporosa é formada por canais estreitos e tridimensionalmente entrelaçados, que limitam o acesso de moléculas volumosas e favorecem a difusão seletiva de compostos menores. Esse efeito de seletividade por forma, combinado com a alta densidade de sítios ácidos, permite que a ZSM-5 atue eficientemente na conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos leves, especialmente alcanos e alquenos lineares, por meio da remoção de oxigênio como água e dióxido de carbono.

Além da desoxigenação, a ZSM-5 também apresenta capacidade notável para promover reações de isomerização, craqueamento suave e ciclização, devido à presença simultânea de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Essa bifuncionalidade confere à zeólita a habilidade de orientar reações de reestruturação de cadeias carbônicas, aumentando a formação de hidrocarbonetos com maior grau de ramificação, mais adequados para aplicações como combustíveis de alta qualidade. Sua resistência a altas temperaturas e à desativação por coque a torna um catalisador robusto para aplicações industriais prolongadas (ZHANG *et al.*, 2017; SHAFAGHAT *et al.*, 2019).

Figura 2.5. Mecanismo reacional da hidrogenação do ácido levulínico sobre catalisadores Ru/ZSM-5.²



A relevância da ZSM-5 no contexto da HDO pode ser observada nos resultados reunidos na Tabela 2.6. e a demonstração do processo de HDO na Figura 2.5, onde o

² Compilação gráfica com dados de KON *et al.*, 2014; LUO *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2017.

emprego dessa zeólita em sistemas catalíticos apresentou seletividade consistente para produtos como ácido pentanoico (PA) e γ -valerolactona (GVL), com índices de até 78% sob condições moderadas de temperatura e pressão (KON *et al.*, 2014). Em outras reações com ZSM-5, variações nas condições operacionais permitiram elevar a seletividade a até 91,3% para compostos desoxigenados (LUO *et al.*, 2014), demonstrando que transformações na estrutura zeolítica imprimem melhor eficiência do processo, mesmo com reagentes de complexidade intermediária como o ácido levulínico ou furfuril-compostos, que se aproximam significativamente de bio-óleos de pirólise (FABA *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2017).

A ZSM-5 comercial (ZSM-5C) demonstrou excelente desempenho na conversão de ácido levulínico para GVL, alcançando 95% de seletividade e 99,7% de conversão em 360 minutos de reação e melhorias ainda mais eficientes são relatadas quando ampliado os poros para torná-la mesoporosa, ZSM-5M (ZHANG *et al.*, 2017). Isso demonstra a versatilidade das zeólitas em permitir o ajuste de propriedades como acidez e hidrofobicidade, por meio de modificações na razão Si/Al e troca iônica com cátions hidrogênio e cátions metálicos.

Além da ZSM-5, outras zeólitas como a Beta, Y e estruturas mesoporosas como a SBA-15, também têm se mostrado promissoras na HDO de bio-óleos e moléculas modelos. A zeólita Beta, com seus poros mais amplos, favorece a conversão de moléculas maiores, enquanto a zeólita Y se destaca por sua elevada acidez e estabilidade térmica. Já a SBA-15, com sua estrutura ordenada de mesoporos, permite maior acessibilidade às moléculas reativas, favorecendo a conversão seletiva de compostos fenólicos com alta eficiência (FERMOSO *et al.*, 2017; BEZERGIANI *et al.*, 2018; SHAFAGHAT *et al.*, 2019).

Dessa forma, as zeólitas, especialmente na forma protonada (HZ), são muito importantes na hidrodesoxigenação de bio-óleos, ao combinarem porosidade estruturada, acidez controlada e estabilidade operacional apresentam mais elevado potencial em aplicações industriais. Essas propriedades as tornam materiais catalíticos altamente eficientes, favorecendo reações seletivas que direcionam a conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos de interesse energético, mesmo em condições severas ou com alimentações complexas. Essa atividade das zeólitas, especialmente a ZSM-5 em reações de hidrodesoxigenação está diretamente ligada às suas características estruturais,

como porosidade e perfil ácido-base. Com isso, o estudo dessas propriedades é de grande importância, para fins de controle e planejamento no preparo dos materiais.

2.5. Propriedades e preparação de zeólitas MFI

Zeólitas são espécies químicas constituídas de silício, alumínio e oxigênio que podem ser encontradas na natureza ou produzidas em laboratório (AUERBACH *et al.*, 2003). As estruturas zeolíticas apresentam uma arquitetura primária do tipo TO_4 , em que T corresponde aos átomos de Si ou Al, formando redes ordenadas em centenas de unidades pentasílicas, como aquelas do tipo MFI, que originam as estruturas secundárias, exibindo tetraedros zeolítico tridimensionais com interstícios ou aberturas chamadas de “poros”. A IZA (*International Zeolite Association*) é a organização responsável por registrar essas zeólitas e agrupá-las a partir de suas propriedades e representá-las por siglas específicas, como LTA para zeólita do tipo A, FAU para o grupo das faujasitas e MFI para o conjunto das silicalitas e ZSM-5 (OLSON *et al.*, 1981; SCHÜRING *et al.*, 2002; IZA, 2025 XU *et al.*, 2017).

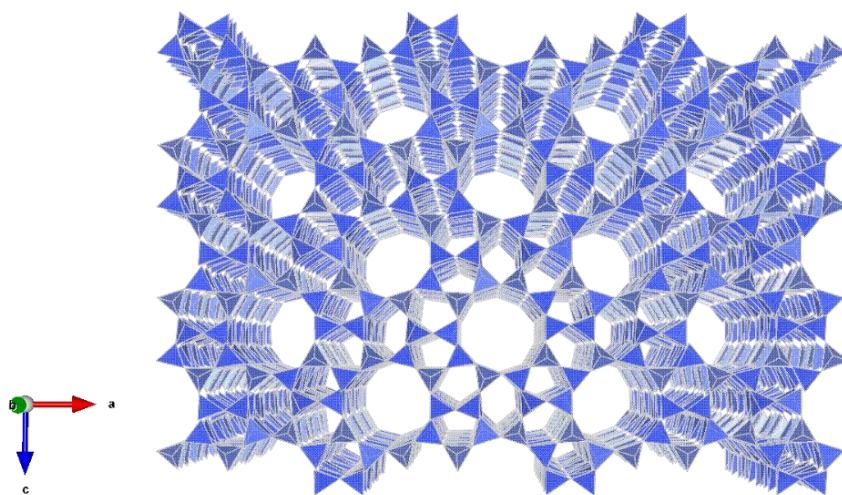
Os sólidos zeolíticos são materiais inorgânicos cristalinos que exibem elevada área superficial, clara definição das dimensões dos canais, normalmente microporosos. Eles possuem considerável estabilidade térmica, facilidade de troca iônica na geração de sítios ácidos, que associadas às características físicas e químicas são considerados candidatos promissores às reações catalíticas de adsorção, craqueamento e separação, sobretudo, por exibir excelente capacidade de seletividade a reagentes e espécies químicas hidrofílicas e hidrofóbicas de grande interesse em aplicações industriais. As zeólitas mais conhecidas são aquelas do tipo A, Y, FAU, BEA e MFI, contudo, existem mais de duzentos e cinquenta variedades conhecidas na literatura científica (GATES, 1991; WEITKAMP, 2000; IZA, 2025 NISHU *et al.*, 2020).

Entre essas numerosas classes de zeólitas estão as MFI, que envolve as silicalitas, que não possuem alumínio em sua estrutura, e as ZSM-5, que são aluminossilicatos com diversas razões Si/Al, ou SAR (*Silicon Aluminum Rate*). Entre as zeólitas, a ZSM-5 se destaca por apresentar várias vantagens, como o emprego em muitas reações de interesse industrial petroquímico, como a síntese de etilbenzeno, isomerização de xilenos e desproporcionamento de tolueno, craqueamento catalítico do petróleo e, recentemente, na melhoria bio-óleos para valorização industrial (WEITKAMP, 2000; CHAIHAD *et al.*,

2021). O seu nome tem origem em sua morfologia e empresa responsável pela patente original, isto é, trata-se de uma das zeólitas desenvolvida pela Mobil, de onde recebe a sigla correspondente a *Zeolite Mobil Structure – 5* ou apenas ZSM-5 (ARGAUER & LANDOLT, 1972). Essa zeólita foi patenteada em 1972 e apresenta a razão estequiométrica: $0,9 \pm 0,2 M_{2/3}O : Al_2O_3 : 5-10 SiO_2 : zH_2O$, em que, M é um cátion e z é o coeficiente de hidratação (ARGAUER & LANDOLT, 1972). Sua estrutura de rede zeolítica fundamental foi registrada em 1978 e é classificada como do tipo MFI, em que o M está associado à Mobil e FI às duas primeiras letras de “five”, correspondendo aos anéis pentasílicos que compõem a estrutura cristalográfica fundamental (KOKOTAILO *et al.*, 1978; WEITKAMP, 2000; IZA, 2019; NISHU *et al.*, 2020).

Na estrutura da ZSM-5 se evidenciam o parâmetro de cela com a geometria ortorrômbica, em que os anéis são construídos com 4, 5, 6 e 10 átomos T, constituindo-se de regiões esféricas com diâmetro máximo de 6,36 Å e canais dispostos em três dimensões, como destaca a Figura 2.6.

Figura 2.6. Canais da ZSM-5 sem o agente direcionador. Ilustração modelada com dimensões arbitrárias e em perspectiva, centrada em um dos canais com as estruturas em pentasilis em torno de um anel maior com 10 átomos de silício.³



A estrutura pentasílica se arranja com os menores blocos de estruturas formando a rede zeolítica. Assim, três espaços geométricos são definidos na estrutura, o primeiro, formado por canais sinusoidais, em ordem de $0,51\text{ nm} \times 0,55\text{ nm} \times 0,66\text{ nm}$, o segundo por canais laterais, com dimensões de $0,54\text{ nm} \times 0,56\text{ nm} \times 0,45\text{ nm}$ e o terceiro com a

³ Simulação com VESTA 3 (MOMMA & IZUMI, 2011) com base em CHAO *et al.*, 1986.

interseção dos canais, com um volume de $0,90 \text{ nm}^3$ (ZOUBIDA e HICHEM, 2018). (CHAO *et al.*, 1986; IZA, 2019; WEITKAMP, 2000; ZOUBIDA & HICHEM, 2018)

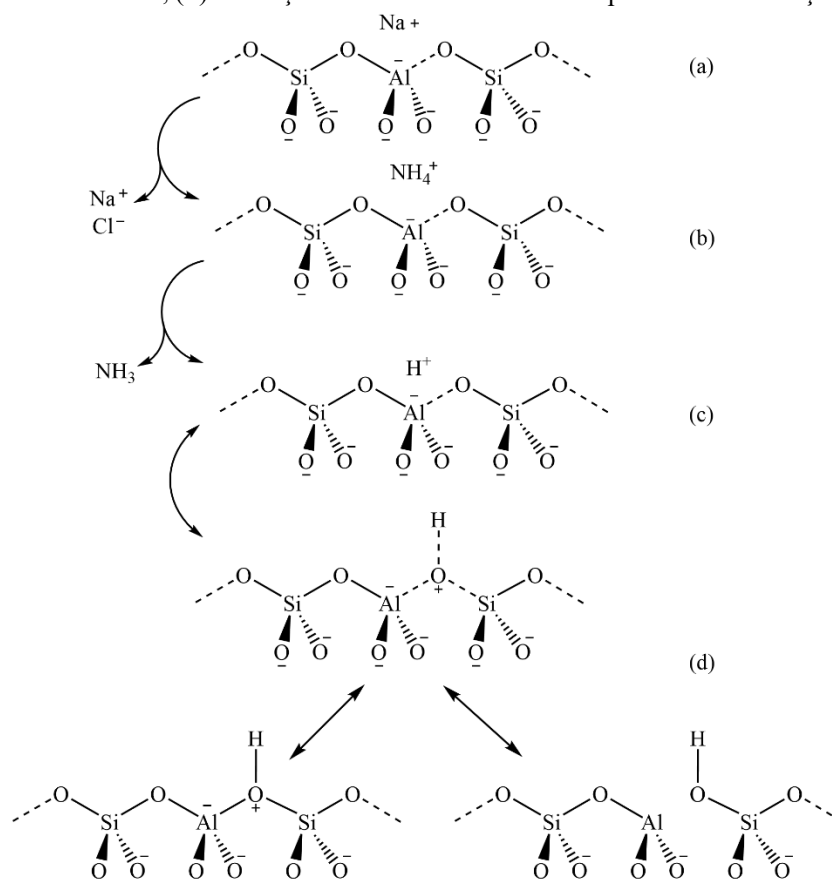
Considerando as medidas dos interstícios, a ZSM-5 possui é uma zeólita microporosa, que são aquelas cujos poros variam de 0,10 a 2,0 nm, e suas áreas superficiais que pode variar de 200 a $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (GATES, 1991; PERON *et al.*, 2019). Como uma grande parte dos processos catalíticos envolve uma vasta quantidade de compostos reacionais com moléculas complexas, com tamanhos variados, o pequeno diâmetro dos poros das ZSM-5 são obstáculo para a difusão de moléculas grandes, fator que motiva o emprego de técnicas que proporcionam o aumento dos poros, a fim de melhorar a difusão dos substratos moleculares nos canais do catalisador para melhor contato com sua superfície ativa (GRECCO & RANGEL, 2013; ZHANG & OSTRAT, 2016; PERON *et al.*, 2019).

As zeólitas têm uma propriedade muito importante para interesses catalíticos, a acidez. Essa característica é importante para determinar a eficácia dos catalisadores na transformação de moléculas. Entender as características dos sítios ácidos das zeólitas é fundamental para utilizar esses catalisadores de maneira mais eficiente e melhorar processos em áreas como produção de biocombustíveis e produtos químicos (WEITKAMP, 2000). A teoria ácido-base de Lewis superou as limitações da teoria protônica de Brønsted-Lowry, permitindo classificar ácidos e bases em sólidos, como as zeólitas. A acidez das zeólitas é uma propriedade essencial, porque influencia significativamente o desempenho desses materiais em aplicações catalíticas, sendo possível distinguir claramente as características dos sítios ácidos, tais como sua força e localização por meio das técnicas analíticas (LUNA & SCHUCHARDT, 2001; MORENO & RAJAGOPAL, 2009).

Em silicatos, a troca de um átomo de silício com carga formal +4 por um átomo de alumínio que possui carga +3 gera uma carga negativa excedente, isto é, forma-se uma base de Lewis. Esses sítios, podem ser ocupados por um cátion, como sódio e potássio ou pelo hidrogênio. Essa facilidade de troca de íons confere às zeólitas a capacidade conversão para a forma ácida. A ilustração da Figura 5 representa os ácidos de Brønsted e de Lewis em aluminossilicatos, na qual inicialmente, o cátion responsável pelo balanço de carga se aproxima da rede, em seguida, ocorre a troca iônica de sódio por amônio, desencadeando uma série de transformações. Quando o sólido é submetido à calcinação, surge um próton isolado proveniente do íon amônio, que se torna um doador de prótons,

representando um sítio ácido de Brønsted, altamente reativo. Paralelamente, ocorre a desidroxilação, resultando na formação de um sítio ácido de Lewis, representado por um átomo de alumínio com orbital eletrônico vazio, pronto para receber elétrons e desempenhar sua função como receptor ácido, como ilustra o esquema da Figura 5 (LUNA & SCHUDARDT, 2001; MORENO e RAJAGOPAL, 2009; GRECCO & RANGEL; STOŠIĆ & AUROUX, 2013; NISHU *et al.*, 2020).

Figura 2.7. Esquema da formação de ácidos de Brønsted e de Lewis em aluminossilicatos: (a) representação do cátion (b) troca iônica de sódio por amônio, (c) aparecimento de próton isolado a partir do íon amônio, (d) formação do sítio ácido de Lewis após a desidroxilação⁴.



As ZSM-5 de baixa acidez são menos frequentes que as ácidas nas reações catalíticas, contudo tem uma função muito importante, pois pode ser obtidas pela subtração de alumínio da estrutura zeolítica, ou desaluminização, que por sua vez, apresenta considerável efetividade na conversão de Fischer-Tropsch, quando suportada com ferro. Como se trata de um material que possui menos sítios de Brønsted, apresenta

⁴ Baseado em GRECCO & RANGEL, 2013; STOŠIĆ & AUROUX, 2013

menor atividade em relação às reações catalisadas por zeólitas mais ácidas, como hidrocrackeamento. Deste modo, leva a uma menor seletividade para formação de hidrocarbonetos leves e eleva a seletividade para os componentes com teores de carbono próximos da gasolina (BARANAK *et al.* 2013). Outra forma de redução da acidez da ZSM-5 se dá por meio da incorporação de metais de cálcio, em substituição ao alumínio, promovendo a geração de sítios básicos de Lewis. A incorporação de cálcio conduz as reações a aumentar a produção de olefinas leves a partir de dióxido de carbono e hidrogênio e não produz moléculas com dimensões muito maiores do que as da gasolina (DOKANIA *et al.*, 2020).

Quando se busca a produção de moléculas leves, as zeólitas apresentam características altamente vantajosas e aumentar a acidez desses materiais garante que a atividade e a seletividade sejam alcançadas de maneira mais eficiente. Contudo, em reações envolvendo moléculas volumosas, como aquelas encontradas no petróleo e no asfalto, para a obtenção de espécies químicas como gasolina e querosene, a baixa eficiência se torna evidente, em zeólitas de baixa acidez, devido a diminuição da área superficial dos catalisadores, levando a formação de coque (MARQUES *et al.*, 2011).

Por outro lado, o emprego de ZSM-5 de maior acidez conduz à uma maior atividade catalítica em reações com moléculas maiores, como em reações de craqueamento e hidrotratamento. Para o ajuste da acidez das zeólitas, diferentes operações de modificação estrutural podem ser empregadas. Entre os principais métodos destacam-se: o tratamento térmico, que gera novos sítios ácidos ou aumenta a força dos já existentes; a troca iônica, que permite a introdução de diferentes cátions; e o ajuste da relação Si/Al, que influencia diretamente a densidade de sítios ácidos (LE & LE VAN MAO, 2000; BEZERGIANNI *et al.*, 2018; ADILINA *et al.*, 2019; NISHU *et al.*, 2020).

Existem diversos exemplos da mudança da acidez no catalisador que gera um significativo impacto na seletividade de produtos de pirólise de biomassa. Quando os vapores resultantes da pirólise de biomassa, como o pinheiro, entram em contato com superfícies de catalisadores do tipo ZSM-5 com diferentes níveis de acidez, observa-se três situações principais. Em condições de baixa acidez, a conversão para compostos aromáticos é pouco expressiva. Por outro lado, níveis elevados de acidez promovem rapidamente a formação de coque, prejudicando a atividade catalítica. Entre esses dois extremos, destaca-se como uma das condições mais promissoras aquela em que a razão molar silício/alumínio (Si/Al), também conhecida como SAR, se situa em torno de 30,

proporcionando um equilíbrio favorável entre a produção de aromáticos e a minimização da formação de coque (ENGTRAKUL *et al.*, 2016).

Para a obtenção de zeólitas ácidas, é fundamental que se desenvolva uma preparação meticulosa, que é fundamental na geração de sítios ácidos adequados, com potencial catalítico promissor em reações químicas envolvendo substratos associados a petróleo e biomassa. Durante essa etapa crucial, uma série de parâmetros deve ser cuidadosamente ajustada, incluindo a seleção precisa de precursores, condições de calcinação controladas e tratamentos pós-síntese. Esses procedimentos visam promover a formação de sítios ácidos ativos e maximizar a eficiência catalítica. Além disso, a manipulação estrutural da zeólita, como a relação sílica-alumina (SAR) deve ser explorada para modular a acidez do catalisador. Tudo isso deve proporcionar a presença de sítios ácidos adequados, essenciais para direcionar seletivamente reações químicas específicas.

2.5.1. Obtenção de ZSM-5 com diferentes porosidades

As zeólitas com diferentes tamanhos de poros, hierárquica, são aquelas submetidas ao processo de formação de mesoporos dentro do cristal da zeólita formada ou cuja síntese produziu nanocristais (GRECCO *et al.*, 2013; ZHANG & OSTRAT, 2016; PERON *et al.*, 2019). Esses materiais podem ser classificados como (1) cristais hierárquicos de zeólita, (2) cristais nanométricos de zeólitas ou (3) cristais suportados de zeólitas como ilustra a Figura 8. Os métodos mais comuns para realização da hierarquização são: (1) irradiação, (2) recristalização, (3) desaluminização e (4) dessilicação, (GRECCO *et al.*, 2013; FELICZAK-GUZIŁ, 2018).

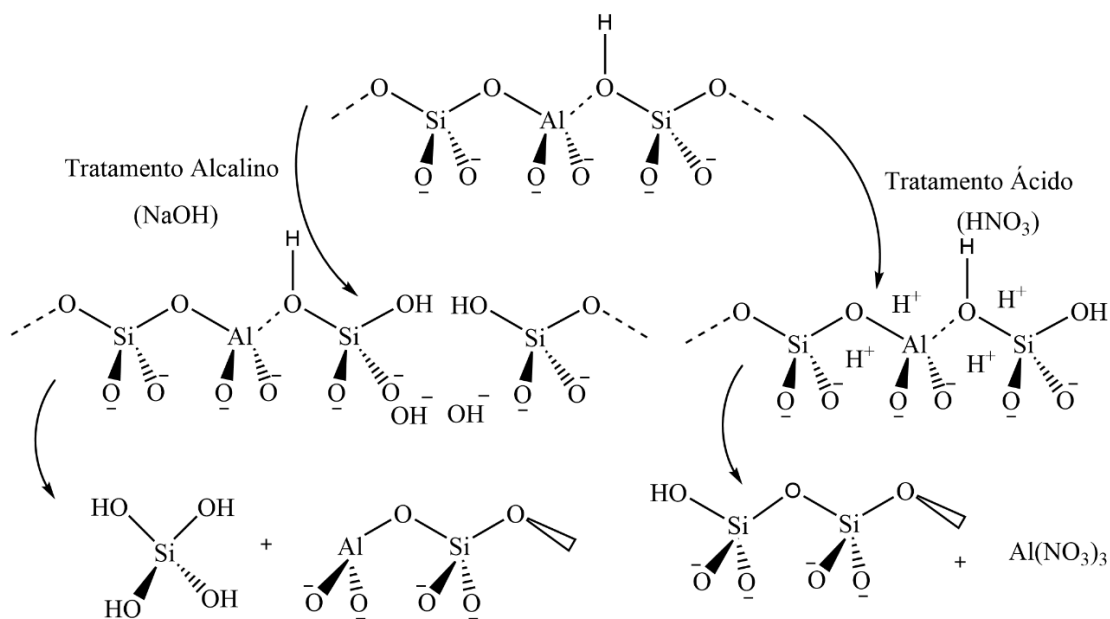
A utilização de processos baseados em irradiação (como bombardeamento por feixe de íons) para a geração de mesoporos em zeólitas, apesar de eficiente, apresenta diversas limitações, incluindo alto custo, riscos associados ao manuseio de radiações ionizantes e a necessidade de infraestrutura especializada. Esse tipo de modificação promove a formação de macroporos paralelos, afetando a estrutura cristalina da zeólita (VALTCHEV *et al.*, 2011; FELICZAK-GUZIŁ, 2018). As zeólitas com estrutura hierárquica obtida por esse mecanismo, gera macroporos uniformes apresentando excelente atividade catalítica. Atualmente, existem poucos estudos focados para esse tipo de hierarquização de poros, requerendo altos custos operacionais, além de apresentar

restrições significativas relacionadas ao uso de materiais radioativos, como o urânio, o que limita sua aplicação em larga escala. (FELICZAK-GUZIŁ, 2018).

O processo de recristalização da zeólitas para geração de mesoporosidade também apresenta um elevado potencial de efetividade. A hierarquização ocorre com o uso de cátions surfactantes, tais como brometo de cetil-trimetil-amônio (CTABr) ou cloreto de cetil-trimetil-amônio (CTACl) em condições brandas durante a recristalização. Deste modo os cristais não são dissolvidos, mas reorganizados em torno das micelas, criando uma zeólita de única fase com estrutura porosa bimodal. Por esse método, a estrutura da zeólita não é danificada por tratamentos químicos drásticos (NGOYE *et al.*, 2014; FELICZAK-GUZIŁ, 2018).

Outras duas técnicas assertivas na formação de mesoporos são a dessilicação e desaluminização. Elas têm se mostrado muito eficientes para diversos tipos de estruturas zeolíticas. Trata-se de uma forma de lixiviação química removendo átomos de silício (dessilicação) ou alumínio (desaluminização) da estrutura básica da zeólita para gerar a abertura (ampliação) dos poros, promovendo, portanto, a distribuição hierárquica de poros, ou seja, a mesoporosidade (GRECCO *et al.*, 2013; FELICZAK-GUZIŁ, 2018). Um mecanismo bem simplificado é apresentado na ilustração da Figura 2.8.

Figura 2.8. Mecanismo de dessilicação e desaluminização de zeólitas.⁵
(Zeólita Microporosa)



⁵ Baseado em GRECCO *et al.*, 2013 e FELICZAK-GUZIŁ, 2018.

A remoção de alumínio da rede de cristais tem sido estudada desde 1964, com os trabalhos de Barrer que intencionava remover o alumínio do clinoptilolito (BARRER & MAKKI, 1964). Uma metodologia para isso pode ser realizada da seguinte forma: (1) preparação e envelhecimento de uma solução contendo nanopartículas da zeólita a 140 °C, (2) diminuição gradual da temperatura, (3) acidificação com HCl concentrado e (4) processamento hidrotérmico a 150 °C por 75h (VAN OERS *et al.*, 2009). Embora seja uma técnica muito eficiente para a geração de mesoporos, outras propostas são encontradas como o uso de EDTA em refluxo para substituição dos ácidos concentrados. A busca por formas diferentes da desaluminização é sugerida pois existe a fraca conexão e profundidade dos poros gerados, associados também aos sérios danos às propriedades cristalinas (FELICZAK-GUZIŁ, 2018)

Dentre os diversos métodos, a dessilicação tem sido extremamente promissora na formação de sítios ácidos de Bronsted. Trata-se de um método já universalizado entre as técnicas de geração de mesoporos (ZHANG & OSTRAAT, 2016; FELICZAK-GUZIŁ, 2018). Quando esse processo ocorre, também pode promover, em menor intensidade, a desaluminização, que resultam no surgimento de cavidades na superfície externa dos cristais da ZSM-5. Os defeitos e vacâncias na superfície externa da zeólita contribuem, significativamente tanto afetando a mesoporosidade, quanto a acidez de peneiras moleculares e, sobretudo, a ZSM-5 (PERON *et al.*, 2019).

Embora os trabalhos exploratórios tenham voltado a atenção para materiais zeolíticos do tipo MFI, já existem muitas publicações evidenciando diversas outras peneiras moleculares, mostrando a eficiência do tratamento alcalino hidrotérmico na dessilicação e sua aplicabilidade. De forma simplificada, a razão Si/Al menor que 15 tem uma grande limitação na formação de mesoporos, Si/Al maior que 200 gera a dissolução da zeólita no meio alcalino e, por fim, Si/Al entre 25 e 50 tem o melhor desempenho, apresentando uma faixa ótima de dessilicação, que é o caso da ZSM-5 (ZHANG & OSTRAAT, 2016). O procedimento de dessilicação deve ser realizado permitindo que a mesoporosidade desejada seja obtida com a flexibilização simultânea de ganho e perda de volume de micro e mesoporos.

Quando o foco é o processo de dessilicação com a mínima abertura dos poros, isso é, não alcançar grandes mesoporos ou macroporos, sugere-se o uso de reagentes lixiviadores orgânicos como TPAOH e TBAOH. Por outro lado, para gerar grandes aberturas dos microporos, os alcalinos inorgânicos são mais eficientes, sobretudo, o

NaOH no tratamento hidrotérmico em temperaturas moderadas (80 a 100 °C) por até 180 minutos (ZHANG & OSTRAT, 2016; FELICZAK-GUZIŁ, 2018).

A combinação sinérgica entre a modificação estrutural da zeólita e a impregnação metálica tem sido considerada uma estratégia promissora para o desenvolvimento de catalisadores bifuncionais com elevada eficiência e seletividade em processos de valorização de biomassa. A partir desse panorama, as inovações envolvendo o emprego de fontes alternativas de reagentes para o desenvolvimento de catalisadores são muito importantes do ponto de vista econômico e catalítico no tratamento de biocombustíveis também gerados de resíduos.

Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Procedência dos reagentes utilizados

Os reagentes e materiais empregados nas sínteses, caracterização e avaliação catalítica das zeólitas estão elencados na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Característica e Procedência dos reagentes utilizados nas sínteses e reações catalíticas.

Descrição / (Especificação)	Fórmula	MM ⁶	Marca/Origem	Pureza
Ácido clorídrico (PA)	HCl	35,45	Sigma-Aldrich	37%
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado (PA)	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	266,00	Sigma-Aldrich	99,99%
Cinza Leve de Carvão Mineral (resíduo)	Al _x Si _y C _z O _n	NA ⁷	Engie Energia	NA
Etanol (PA)	C ₂ H ₅ OH	46,00	Sigma-Aldrich	98%
Hélio (gás)	He	4,00	-	99,99%
Hidrogênio (gás comercial)	H ₂	2,00	-	99,99%
Hidróxido de sódio (PA)	NaOH	40,00	Sigma-Aldrich	98%
n-butilamina (PA)	C ₄ H ₉ NH ₂	73,00	Sigma-Aldrich	99,99%
Nitrogênio (gás comercial)	N ₂	28,00	-	99,99%
Sulfato de Alumínio (PA)	Al ₂ (SO ₄) ₃		Sigma-Aldrich	98%
Sulfato de sódio (PA)	Na ₂ (SO ₄)	126,00	Sigma-Aldrich	99%
Tetrahidrofurano (PA)	C ₄ H ₈ O	68,00	Sigma-Aldrich	99%
Bio-óleo pirolisado do Sisal	-	-	LERQ/UFBA	-

3.2. Obtenção dos catalisadores

3.2.1. Extração de sílica das cinzas leves do carvão mineral

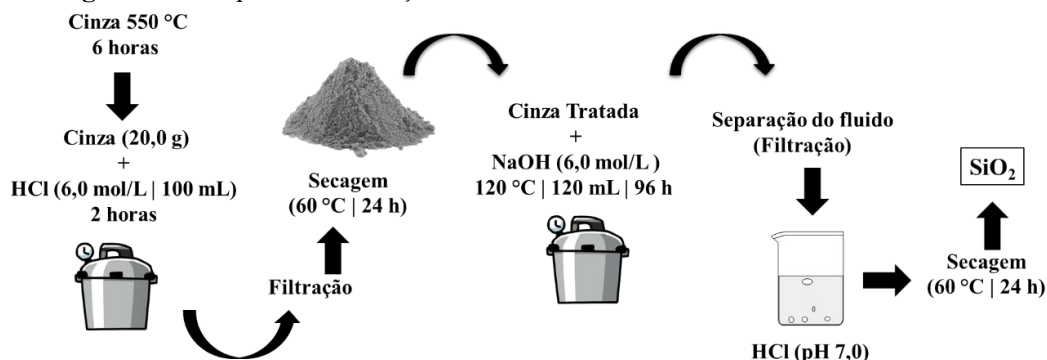
As cinzas de carvão mineral foram originadas das usinas termelétricas da Tractebel Energia, sediada em Florianópolis, SC. Primeiramente, foi realizada a peneiração das cinzas leves e a parte mais fina foi submetido à extração em diversas etapas já descritas por Hollman *et al.* (1999). Em seguida, a cinza foi submetida a um pré-tratamento para eliminação das impurezas, no qual 20 gramas de cinza foi colocada em um béquer de 250 mL e a este foi adicionado 100 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) 6,0 mol·L⁻¹. O sistema foi mantido em agitação a 90 °C por 2 h, posteriormente a mistura

⁶ Massa molar.

⁷ Não se aplica.

foi filtrada, e a cinza pré-tratada foi lavada com água destilada e seca a 60 °C por 24 h (Figura 3.1).

Figura 3.1. Esquema da extração de sílica das cinzas residuais do carvão mineral.⁸



Na extração, 20 g da cinza pré-tratada e 100 mL de hidróxido de sódio a 6,0 mol·L⁻¹ foram misturados em um béquer e transferidos para uma autoclave, que foi mantida a 120 °C por 96 h. Em seguida, o material obtido foi filtrado e o fluido separado foi neutralizado com ácido clorídrico 6,0 mol·L⁻¹, a sílica obtida em meio aquoso foi lavada e separada por centrifugação a 3000 rpm por 10 minutos até a remoção dos íons cloreto. Logo após, a sílica foi seca a 60 °C por 48 h, triturada e peneirada. A sílica obtida foi denominada de SEC e foram utilizadas nas sínteses da ZSM-5. Logo após, a amostra SEC foi armazenada em uma solução de etanol-água (50%) para preservação de sua estabilidade coloidal. Para o preparo da zeólita, a sílica coloidal foi incorporada aos demais reagentes para formação do gel de síntese, enquanto outra porção da sílica foi submetida a um processo de secagem em estufa a 60 °C por 72 horas, garantindo a remoção da umidade, para caracterização.

3.2.2. Análise estatística do rendimento da sílica extraída das cinzas leves do carvão mineral

Os rendimentos da extração de sílica (X_{SEC}) foram calculados com base na razão entre a massa de sílica extraída (m_{SEC}) e a massa de cinza utilizada (m_C), expressa em porcentagem de acordo com a Fórmula 3.1.

⁸ Adaptação de baseada em Hollman *et al.* (1999) e Peron *et al.* (2019).

$$X_{SEC}(\%) = \frac{m_{SEC}}{m_c} \times 100$$

Equação 3.1. Rendimento mássico.

Cada extração foi considerada uma batelada independente, totalizando doze repetições sob condições reacionais idênticas. Os dados obtidos foram tratados por estatística descritiva, com determinação de média (Equação 3.2), desvio padrão (Equação 3.3) e coeficiente de variação (Equação 3.4), visando avaliar a reprodutibilidade do processo.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i$$

Equação 3.2. Média experimental, (n) número de experimentos (X_i) experimento individual.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \cdot \sum (X_i - \bar{X})^2}$$

Equação 3.3. Desvio padrão.

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100$$

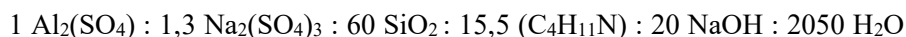
Equação 3.4. Coeficiente de variação.

A análise foi conduzida no contexto de um delineamento inteiramente casualizado (DIC), sem aplicação de fatores de tratamento diferenciados entre as amostras.

3.2.3. Preparação da ZSM-5

A ZSM-5 foi obtida com a metodologia descrita por Folleto e colaboradores (2000). O gel de síntese foi preparado utilizando três soluções, a primeira contendo 637 mg de hidróxido de sódio, NaOH, e 8,0 mL de água destilada, a segunda contendo 442 mg de sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3$, com 8,0 mL de água destilada e a terceira contendo 1,48 g de sulfato de sódio, $Na_2(SO_4)_3$, e 31,5 mL de água destilada. Os sulfatos de alumínio e de sódio foram conduzidos a um béquer de 250 mL contendo a solução de hidróxido de sódio e, posteriormente, a este foram adicionados, lentamente, 2,0 mL de n-

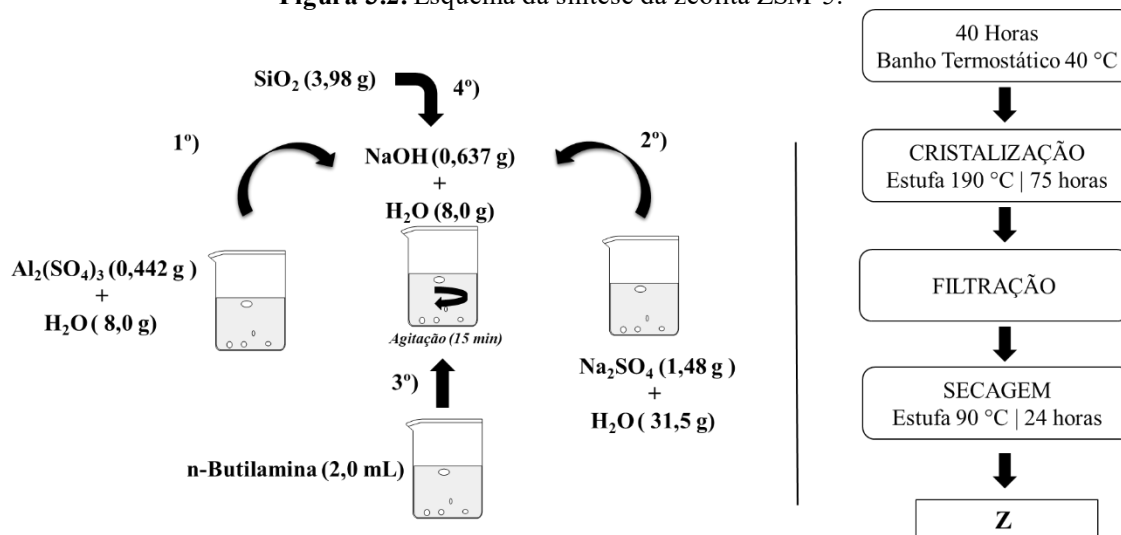
butilamina ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$) e 3,98 g de sílica coloidal (SiO_2), sob agitação de 300 rpm. A mistura foi homogeneizada, formando um gel e mantida sob agitação branda por 30 min. A composição química do gel de síntese apresenta a Fórmula 3.1.



(Fórmula 3.1)

Na etapa seguinte, o gel foi colocado em um béquer, mantido em banho termostático à temperatura de 40 °C por 40 h e, posteriormente, foi submetido a um tratamento hidrotérmico a 190 °C por 75 h em uma autoclave. O sólido obtido foi lavado com água destilada, seco a 90 °C em estufa por 24 h e calcinado a 550 °C por 12 h com taxa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹, obtendo-se a ZSM-5, que foi denominada Z, como ilustra o esquema da Figura 3.2.

Figura 3.2. Esquema da síntese da zeólita ZSM-5.⁹



3.2.4. Procedimento de dessilicação das zeólitas

As zeólitas com diferentes tamanhos de poros foram produzidas por meio do tratamento alcalino, para sua dessilicação. Nesta etapa, uma massa de 6,0 g de Z foi

⁹ Adaptação baseada em Folleto *et al.* (2000).

adicionada em 180 mL de hidróxido de sódio com concentração de $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e mantida em agitação a 75°C por 2 h. Outras amostras foi preparada repetindo o mesmo procedimento variando a concentração de hidróxido de sódio para $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A seguir, cada amostra foi filtrada a vácuo, seca a 100°C por 12h e calcinada a 550°C por 3h com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. As amostras foram denominadas Z05 e Z20, referindo às concentrações molares de hidróxido de sódio empregado na dessilicação.

3.2.5. Procedimento de troca iônica dos cátions Na^+ por H^+

As zeólitas com estrutura hierárquica de poros ainda sódicas, foram submetidas à troca iônica, a fim de substituir os íons sódio (Na^+) por hidrogênio (H^+), gerando sítios ácidos de Bronsted. Cada amostra foi adicionada a uma solução $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloreto de amônio numa proporção de 50 mL para cada grama de zeólita sódica. A mistura foi mantida em temperatura de 80°C , sob agitação magnética por 2 h e o processo foi repetido por mais duas vezes. Posteriormente, as zeólita foram lavadas com água destilada, filtradas, secas em estufa a 60°C por 24 h e calcinadas a 550°C , por 3 h, sob fluxo de ar de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Após a troca iônica, as amostras obtidas foram chamadas de HZ05 e HZ20, em que H se refere aos sítios ácidos de Bronsted.

3.2.6. Impregnação das zeólitas com platina

As zeólitas HZ05 e HZ20 foram impregnadas com platina por impregnação incipiente. Para cada grama de zeólita, foi adicionada uma solução de ácido clorídrico $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mantida sob agitação em temperatura ambiente, em seguida foi adicionada uma solução de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6), à massa de 1% de platina em relação à massa da zeólita, permanecendo em contato por 1 hora a 70°C . Após essa etapa, a amostra foi submetida à secagem em rotaevaporador a 80°C com vácuo de 550 mmHg até a obtenção de um pó seco. Posteriormente, o material foi levado à estufa a 120°C por 24 h, seguido de calcinação a 450°C por 180 min e redução em fluxo de hidrogênio a 500°C por 4 h. As amostras obtidas foram nomeadas conforme as siglas apresentadas na Tabela 3.2.

3.3. Nomenclatura dos Catalisadores

Os catalisadores obtidos neste trabalho foram nomeados com os códigos que estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Sigla e descrição dos catalisadores desenvolvidos neste trabalho.

Sigla	Descrição
C	Cinzas leves do carvão mineral
SEC	Sílica extraída das cinzas do carvão mineral
Z	ZSM-5 sódica
HZ	H-ZSM-5
HZ05	H-ZSM-5 dessilicada com 0,05 mol·L ⁻¹ NaOH
HZ20	H-ZSM-5 dessilicada com 0,20 mol·L ⁻¹ NaOH
HZ05Pt	H-ZSM-5 dessilicada com 0,05 mol·L ⁻¹ NaOH com 1% de platina
HZ20Pt	H-ZSM-5 dessilicada com 0,20 mol·L ⁻¹ NaOH com 1% de platina

3.4. Caracterização dos materiais obtidos

3.4.1. Difração de raios X

As fases cristalinas foram identificadas empregando a técnica de difratometria de raios X (DRX), com o equipamento de marca Shimadzu, modelo LabX 6100 usando radiação de cobre (CuK α) com comprimento de onda (λ) igual 1,54 Å, gerada a 40 kV e 30 mA, incidida sobre a amostra após a passagem da radiação em uma fenda e bloqueador de 1,0 mm cada. Foi adotada a metodologia convencional para análise de pó de Debye-Scherrer e os resultados foram analisados por comparação com as fichas cristalográficas disponibilizadas em biblioteca virtual do ICSD usando o programa XPert HighScore[®]. Para identificação da fase cristalina presente na amostra foi realizado o cálculo das distâncias interplanares em cada uma das reflexões significativas por meio da Equação de Bragg (Equação 3.5) e comparado com os valores fornecidos nas fichas cristalográficas.

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta}$$

Equação 3.5

O tamanho médio de partícula de cristal (D_p) foi obtido pela equação de Debye-Scherrer (Equação 3.6) na qual K é uma constante que depende da forma das partículas, λ é comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é ângulo de difração e β (2θ) é a

largura na metade da altura do fenômeno de reflexão mais intenso (CULLITY, 1956; KLUG & ALEXANDER, 1974; ZOLOTYABKO, 2014).

:

$$D_p = \frac{K \cdot \beta \cdot \lambda}{2 \theta \cdot \cos \theta}$$

(Equação 3.6)

3.4.2. Medida de área superficial específica e da porosidade.

As propriedades texturais foram determinadas por experimentos de adsorção de nitrogênio, conduzidos a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020. Antes da análise, aproximadamente 0,15 g da amostra foi acondicionada em uma cela de vidro, que foi acoplada ao sistema de pré-tratamento do equipamento. Nesta etapa, a amostra foi aquecida a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h, sob vácuo e taxa térmica $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e submetida a um aumento máximo de pressão de 50 μmHg , para a remoção da água adsorvida. Em seguida, a amostra foi resfriada e a cela foi novamente pesada e acoplada ao sistema de análise do equipamento. Durante a análise, a amostra foi submetida a pulsos de nitrogênio até um aumento máximo de pressão de 925 mmHg.

3.4.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um aparelho de marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21 e as análises foram realizadas incidindo a radiação na pastilha de brometo de potássio contendo cerca de 50 mg de amostra sólida dissolvida e prensada a 60 bar, em temperatura ambiente. Cada análise foi realizada com 32 varreduras no intervalo espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e resolução de 16.

3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura (MeV) foram obtidas em um microscópio de bancada Phenon Pure com faixa de magnificação de 70 a 20.000x, ampliação fixa de 20x, resolução $\leq 30\text{ nm}$, zoom digital 12x, navegação óptica em preto e branco e tensão de aceleração de 5kV.

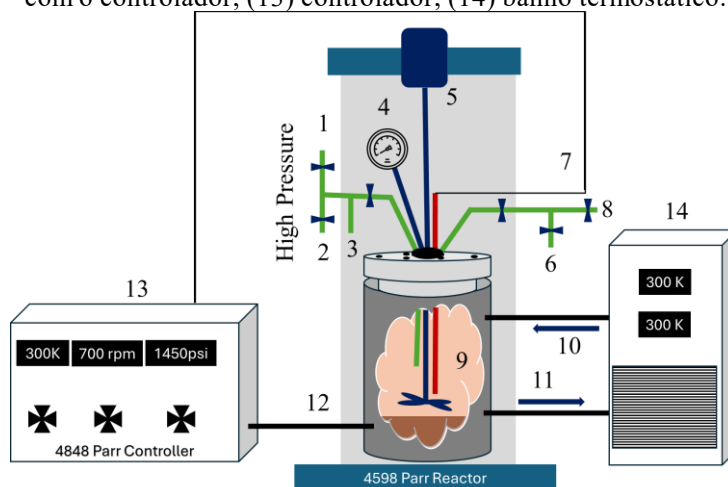
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias das superfícies dos catalisadores foram obtidas por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em um equipamento Jeol, modelo JSM-6610LV. O microscópio opera com uma voltagem de aceleração de 26 KV e as imagens foram geradas por espalhamento de elétrons secundários. Na preparação das amostras, os sólidos serão dispersos em metanol e uma gota da suspensão foi depositada em um porta-amostra de micro gradeado de cobre-carbono (carbovar) e, posteriormente, alocado no suporte de acesso à câmara de vácuo do microscópio.

3.3.7. Avaliação catalítica e análise dos produtos

As reações catalíticas de hidrodesoxigenação foram realizadas em um reator batelada de 100 mL, modelo 4598 - Parr, com controlador de temperatura (máxima de 350 °C) e indicador de pressão (máxima de 200 bar), modelo 4848, com sistema de resfriamento acoplado a um banho termostático modelo SP-152.

Figura 3. 1. Figura X. Esquema do sistema reacional: (1) entrada de hidrogênio; (2) entrada de nitrogênio; (3) entrada de suporte e desvio (bypass); (4) barômetro; (5) agitador; (6) saída do produto para coleta; (7) termostato; (8) descarga; (9) autoclave (leito reacional); (10) entrada de água fria proveniente do banho termostático para resfriamento; (11) saída de água quente após resfriamento; (12) comunicação com o controlador; (13) controlador; (14) banho termostático.



Em cada reação, foi adicionado 15 g de bio-óleo e 1,0 g de catalisador ao reator. A pressão inicial foi de 100 bar de hidrogênio, e a reação foi monitorada por 240 minutos,

com variação de temperatura de 20 a 300 °C, a uma taxa média de aquecimento de 4,5 °C/min. A abertura do sistema reacional ocorreu após o resfriamento até a temperatura de 20 °C, em aproximadamente 30 minutos.

A análise dos produtos da reação foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas da Shimadzu, modelo QP2010, utilizando uma coluna NA-1701 com dimensões de 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm, operando com fluxo de hélio de 1,0 mL·min⁻¹ e taxa de fracionamento de 1:40. A temperatura do injetor foi ajustada para 260 °C, e o forno iniciou a 40 °C, com uma taxa de aquecimento de 15 °C·min⁻¹, até atingir 250 °C. O espectrômetro de massas foi operado no modo de ionização por elétrons (EI) com uma energia de 80 eV e razão m/z variando de 28–200 em intervalos de amostragem de 0,30 s.

As espécies associadas a cada pico cromatográfico foram identificadas por comparação de seus espectros de massa com a biblioteca NIST. Para a análise, cada amostra foi diluída 40 vezes em tetrahidrofurano (m/m), homogeneizada e centrifugada por 5 minutos a 3000 rpm para separação do catalisador (PEREIRA *et al.*, 2024; PACHECO *et al.*, 2025).

3.3.8. Rendimento mássico líquido

O rendimento mássico líquido foi determinado de acordo com a Equação 3.7, em que $\sum X_f$ é a massa de líquido obtida após a reação (oleosa e aquosa) (excluindo a massa do catalisador) e $\sum X_i$ é a massa inicial do bio-óleo.

$$X(\%) = \frac{\sum X_f}{\sum X_i} \times 100$$

(Equação 3.7)

3.3.9. Seletividade a hidrocarbonetos

A seletividade foi calculada com base nas áreas relativas dos picos cromatográficos obtidos pela análise de GC-MS. Apenas os picos correspondentes a compostos não oxigenados foram somados em relação a todos os compostos orgânicos identificados, excluindo as contribuições dos solventes. A Equação 3.8 destaca a razão

entre o hidrocarboneto desejado e a concentração total dos conteúdos a base de hidrocarbonetos obtidos após a hidroxigenação.

$$S(\%) = \frac{\sum \text{Hidrocarbonetos selecionados}}{\sum \text{Concentração total de hidrocarbonetos}} \times 100$$

(Equação 3.8)

3.3.9. Acidez de Bronsted-Lewis

Os sítios ácidos de Brønsted e Lewis foram identificados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Foi utilizado um analisador FrontierFT-IR/NIR. Em cada análise, 10 mg do catalisador foi exposto à atmosfera de piridina por 15 horas, seco a 100°C por 18 horas, na sequência, resfriado até a temperatura ambiente e analisado no modo ATR.

Os espectros foram registrados na faixa de 1600–1400 cm⁻¹, onde se destacam as bandas características dos sítios ácidos: Brønsted (1545 cm⁻¹), Lewis (1455 cm⁻¹) e uma banda associada a ambos os tipos de sítio (1490 cm⁻¹). A área das bandas foi determinada por deconvolução, e os dados foram utilizados para estimar a acidez total (TAS), obtida pela soma das intensidades nas três regiões, bem como a razão entre sítios de Brønsted e de Lewis (A_B/A_L), dada pela razão entre as áreas das bandas em 1545 cm⁻¹ e 1455 cm⁻¹.

3.3.10. Composição elementar dos catalisadores

Devido às demandas de sensibilidade, a composição elementar foi realizada em dois equipamentos conforme a necessidade, por EDX e por FRX.

As análises elementares realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) modelo EDX-7200 da SHIMADZU, equipado com um tubo de raios X de ródio (Rh). As medidas foram conduzidas em atmosfera de Ar utilizando tensões de 15 kV para elementos leves (Na a Sc) e 50 kV para elementos pesados (Ti a U), com colimador de 10 mm no modo quali-quant.

Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva Epsilon 1 (PANalytical, Malvern, Reino Unido), com um tubo de raios X de ânodo de prata (Ag) de janela fina, de 50 micrômetros (Be), lateral em cerâmica de alta estabilidade.

O tubo de raios X apresenta tensão máxima de 50 kV, ideais para excitar elementos de alta densidades. Além disso, o detector utilizado apresenta alta resolução (135 eV) e possui uma janela de berílio (Be) com espessura de apenas 8 micrômetros, o que contribui para uma melhor detecção de elementos leves. Para as análises, os catalisadores (em pó) foram adicionados no centro de uma célula de formato cilíndrico de polietileno e o suporte da amostra foi selado com um filme de Mylar.

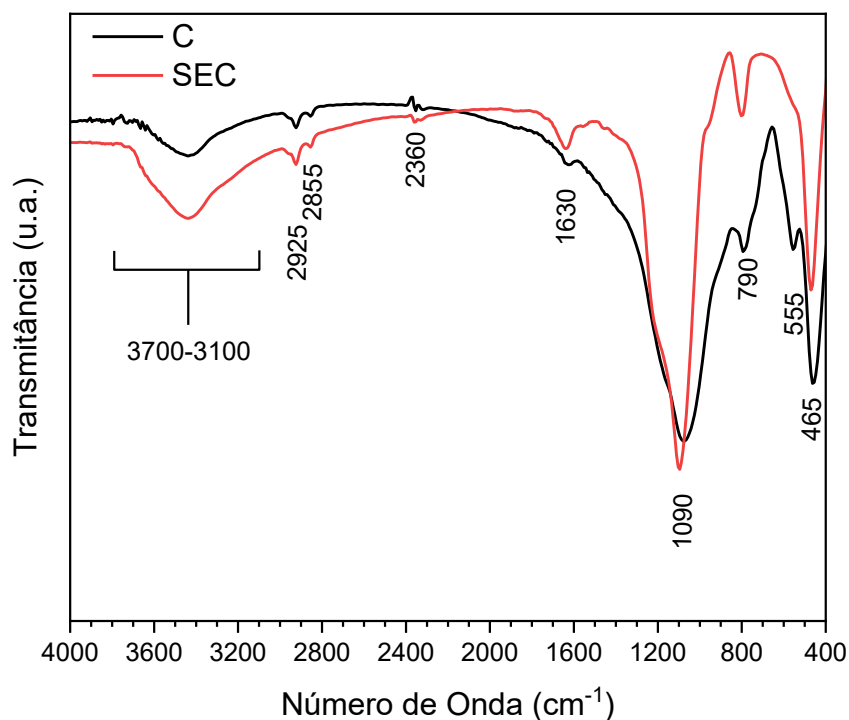
Capítulo 4 – RESULTADOS: PARTE I – CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA OBTIDA POR TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DAS CINZAS LEVES DO CARVÃO MINERAL

A extração de sílica com tratamento alcalino das cinzas leves do carvão mineral apresentou um desempenho elevado, com um rendimento superior a 40% e uma pureza acima de 96%. Neste capítulo, são apresentadas a caracterização das cinzas (C) e da sílica SEC obtida por tratamento alcalino das cinzas. As propriedades estruturais e morfológicas da sílica e das cinzas leves foram investigadas por meio de diferentes técnicas analíticas, incluindo espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura acoplada ao espectrômetro de dispersão de energia (MEV-EDS) e por espectroscopia dispersiva de raios X (EDX). Os resultados dessas análises são apresentados nas seções 4.1 a 4.3 e o rendimento mássico na seção 4.4.

4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi conduzida para identificar os principais grupos funcionais presentes nas cinzas leves do carvão mineral (C) e na sílica extraída das cinzas leves do carvão mineral (SEC). Os espectros obtidos forneceram as principais informações sobre os principais grupos químicos participantes e as vibrações das ligações químicas dos componentes presentes em C e SEC. A figura 4.1 apresenta os resultados do FTIR.

Os resultados mostraram bandas em frequências características, associadas aos modos vibracionais dos silicatos, de outros minerais, da água adsorvida e dos grupos hidroxilas residuais presentes nas amostras. A presença de uma banda larga entre 3100 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} foi atribuída aos modos de estiramento O–H, englobando tanto as vibrações simétricas quanto as assimétricas, típicas de moléculas de água adsorvida e de grupos hidroxila ligados aos óxidos de silício e alumínio.

Figura 4.1. Espectros de FTIR das cinzas leves do carvão mineral (C) e da sílica obtida por meio extração hidrotérmica alcalina (SEC).**Tabela 4.1.** Modos vibracionais das cinzas leves (C) e da sílica obtida das cinzas leves (SEC).

Número de onda (cm ⁻¹)		Modos Vibracionais
C	SEC	
3740	3740	Grupos silanos terminais, Si-OH
3100-3700	3000-3700	Banda Si—O—Al —OH
2925	2922	Estiramento $\nu_{(\text{sim/assim})}$, C—H
2855	2860	Estiramento $\nu_{(\text{sim/assim})}$, C—H
2360	2360	Deformação axial assimétrica, O=C=O _(adsorção)
1630	1640	Deformação angular, H—O—H, ν_2 , δ
1220	1220	Estiramento $\nu_{(3, \text{assim})}$, Si—O—Si
1090	1100	Estiramento $\nu_{(3, \text{assim})}$, Si—O—Si
790	800	Estiramento $\nu_{(3, \text{sim})}$, Si—O—Si
555	-	Estiramento $\nu_{(3, \text{sim} \text{assim})}$, Al—O
465	470	Estiramento $\nu_{(3, \text{sim} \text{assim})}$, Si—O

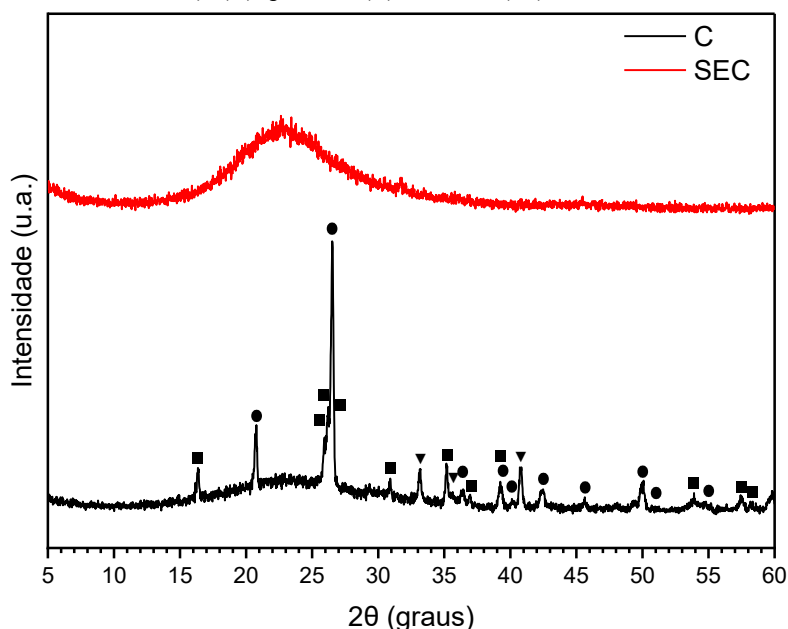
As bandas entre 3740 e 3000 cm⁻¹ apresentam um aspecto alargado e intenso, que é característico de sistemas químicos contendo ligações de hidrogênio, bem como, podem estar associadas aos estiramentos e deformações angulares das ligações entre silício, alumínio e oxigênio, tais como Si—(O)—Al, Si—(OH)—Al, Si—(O)—Si e Si—(OH)—Si. Há dois eventos vibracionais em 2925 cm⁻¹ e em 2855 cm⁻¹ que podem estar

relacionados à presença de resíduos orgânicos. Foram identificados modos de estiramento simétrico e assimétrico entre carbono e hidrogênio, típicos dos grupos metila (C–H). Mesmo após um tratamento ácido intenso e rigoroso, parte do carbono residual, em forma grafítica ou amorfa, ainda permanece na estrutura da amostra. Também foram identificadas bandas estreitas de menor intensidade entre 1600 e 1650 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à deformação angular, das moléculas de água, H—O—H, adsorvidas ou de hidratação. Em 1220 cm^{-1} , 1090-1100 cm^{-1} e 790-800 cm^{-1} associados a vibrações de estiramentos assimétricos “v” entre silício e oxigênio, Si—O—Si. Os modos vibracionais em 555 cm^{-1} são devido à interação entre alumínio e oxigênio, Al—O e em 450 cm^{-1} que podem estar associados à ligação entre silício e oxigênio, Si—O (GANS, 1971; KAGEL & NYQUIST, 1971; NAKAMOTO, 2009; HOLLAS, 2013).

4.2. Difração e espectroscopia dispersiva de raios X

A Difração de Raios X (DRX) foi empregada para avaliar a estrutura cristalina e, aliada à espectroscopia dispersiva de raios X (EDX), a composição química semiquantitativa das cinzas leves do carvão mineral e da sílica extraída. Com essa análise foram diferenciadas as fases cristalinas e amorfas, além de fornecer informações sobre a pureza e as alterações estruturais decorrentes do processo de extração. Os resultados da difração de raios X de C e de SEC estão mostrados na Figura 4.2.

Figura 4.2. Difratoograma de raios X das amostras C (cinzas leves) e SEC (sílica extraída das cinzas leves), (●) quartzo, (■) mulita e (▼) hematita.



Na figura 4.2 são observadas linhas de difração correspondentes às formas cristalográficas da mulita e do quartzo, localizadas em $2\theta = 20,8^\circ, 26,5^\circ, 36,4^\circ, 39,2^\circ, 40,1^\circ, 42,4^\circ$ e $45,6^\circ$, conforme os respectivos padrões PDF2 01-079-1451 (BAN e OKADA, 1992) e 01-089-8937 (KIHARA, 1990). Além disso, também foi identificada hematita, conforme PDF2 01-089-0598 (SADYKOV *et al.*, 1996), além de um halo amorfo característico da presença de sílica não cristalina evidenciada sutilmente em C e claramente em SEC. Esses resultados indicam a composição complexa mineralógica das cinzas leves, que combinam as fases cristalinas definidas com a sílica amorfa mostrados na Tabela 4.3.

Figura 4.3. Composição mineral e geometrias identificadas no perfil de difração.

Mineral	Fórmula Química	Geometria do Cristal	ICSD
Hematita	Fe_2O_3	Octaédrita	01-089-0598
Mulita	$(n+1)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (n)\text{SiO}_2$	Romboédrico	01-079-1451
Quartzo	SiO_2	Hexagonal	01-089-8937
Sílica	SiO_2	Amorfo	-

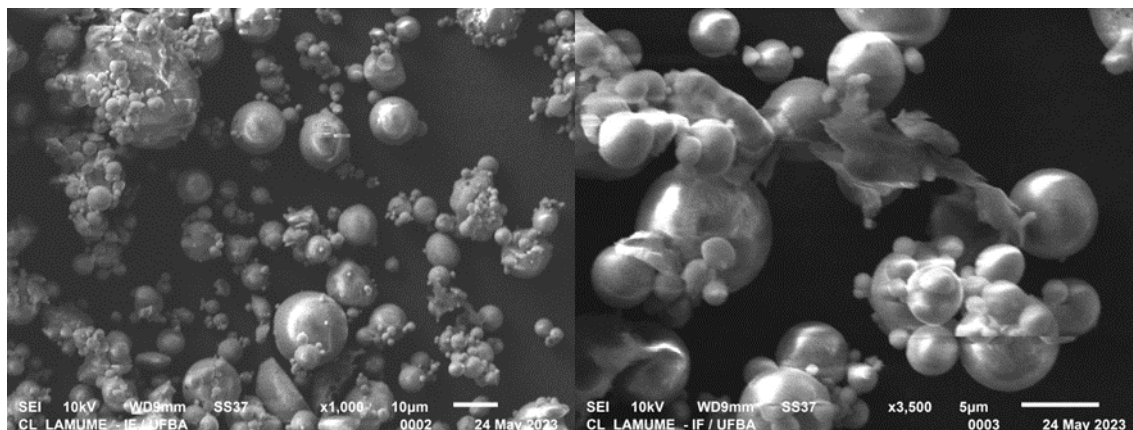
No difratograma da amostra SEC observa-se apenas uma fase amorfa, indicando uma separação eficiente da sílica presente no material original. Essa fase amorfa tem influência direta nas propriedades mecânicas, térmicas e químicas da sílica, favorecendo maior dispersão e facilitando a formação de estruturas pentasílicas, essenciais para aplicações como a síntese de zeólitas (PERON *et al.*, 2019). A ausência de contaminantes cristalinos reforça a pureza do material extraído e a eficácia do processo de tratamento. Os resultados de EDX mostraram que a composição elementar da cinza foi: silício (49,92%), alumínio (20,81%), cálcio (4,77%) e ferro (11,92%). Após o tratamento alcalino o teor de ferro e cálcio diminuíram para teores abaixo de 0,1% e os teores de silício aumentaram para 96,94% e alumínio <0,58%, essas transformações são evidenciadas por MEV-EDS (PACHECO *et al.*, 2025).

4.3. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de elétrons

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentadas na Figura 4.4, revelam que as cinzas leves de carvão mineral possuem morfologia predominantemente esférica, característica típica das cinzas volantes (fly ash) resultantes

da combustão de carvão pulverizado em usinas termelétricas. Essa morfologia esferoidal está associada à formação de gotículas fundidas de alumino-silicatos que se resfriaram rapidamente no ambiente oxidante do forno, formando estruturas como cenosferas e plerosferas. Além dessas características, as partículas apresentaram morfologia oca ou encapsulada, com paredes que variaram de finas a espessas, como amplamente descrito por Yadav e Fulekar (2020).

Figura 4.4. Imagens de MEV das cinzas do carvão mineral (C) com ampliação de 1000x e 3,500x.



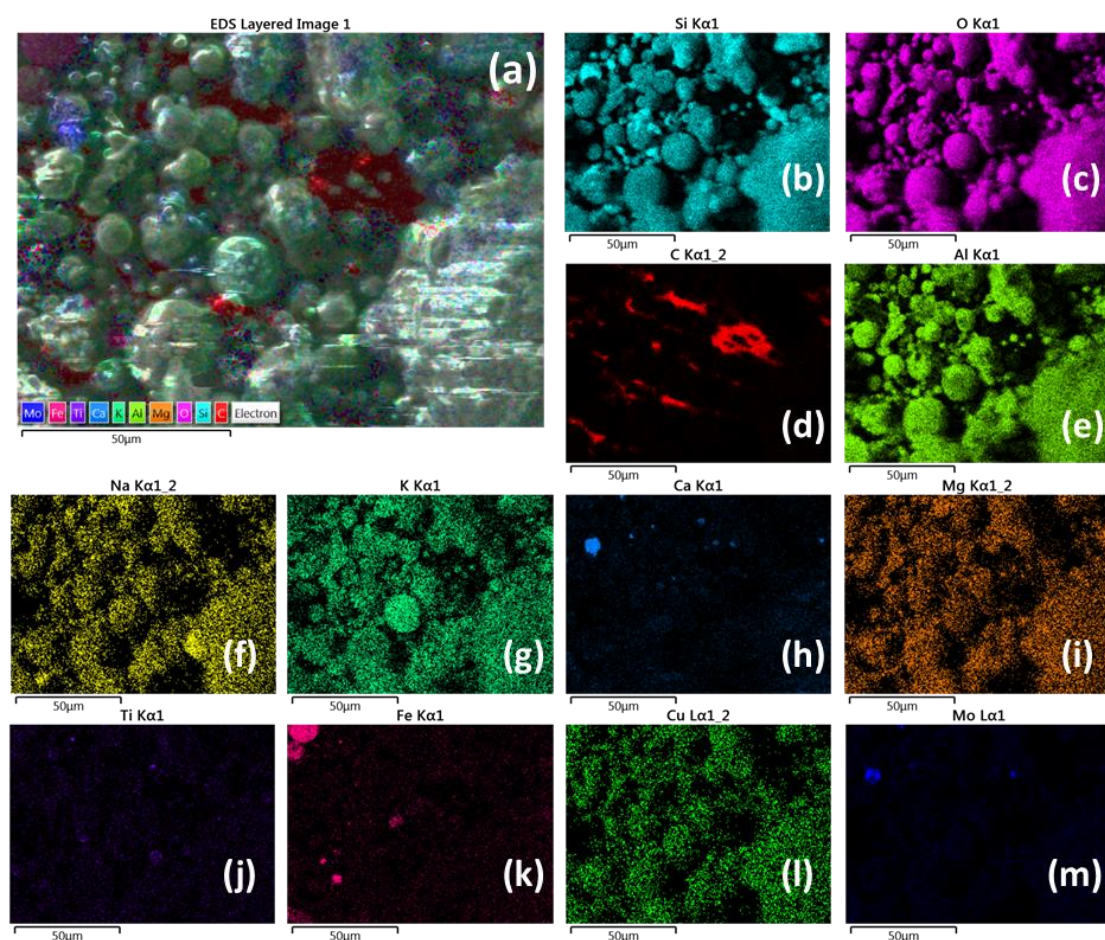
Muitas dessas partículas apresentam cavidades internas, indicando a formação a partir de bolhas de gás aprisionadas durante a solidificação da escória fundida (KONG et al., 2024). Além disso, observa-se a presença de partículas menores aderidas à superfície das esferas maiores, o que sugere fenômenos de coalescência parcial e aglomeração superficial, possivelmente intensificados durante o processo de resfriamento ou nos estágios finais da combustão (XING et al., 2024). O tratamento ácido seguido de calcinação favoreceu a remoção de resíduos orgânicos e de frações carbonáceas não combustas. Esse processo tornou mais evidentes as características morfológicas das fases minerais predominantes, com destaque para a sílica amorfa e a alumina incorporadas à matriz esferoidal. (PERON et al., 2019).

A Figura 4.4 apresenta um conjunto de imagens obtidas pela espectrometria de dispersão de elétrons (EDS) da cinza do carvão mineral. A imagem principal (a) oferece uma visão composta da distribuição elementar na amostra, destacando diferentes elementos presentes na cinza. As imagens subsequentes (b-m), no conjunto, correspondem à distribuição de elementos específicos, cada um representado por uma cor distinta, demonstrando ampla heterogeneidade e dispersão elementar.

Embora não seja um método quantitativo, o mapa de distribuição elementar por EDS MEV auxilia na compreensão da distribuição dos elementos químicos na

microestrutura. Na Figura 4.4 se observa uma predominância superficial de oxigênio, silício e alumínio, que representam a maior parte da composição das cinzas leves. Esses elementos refletem a presença de óxidos, como a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), materiais amplamente conhecidos por suas propriedades estruturais mostrados na Figura 4.5. O oxigênio destaca-se como o elemento mais abundante na composição, evidenciando a natureza predominantemente oxidada das cinzas. Além disso, metais residuais como sódio, potássio, magnésio e cobre também estão presentes, ainda que em menor concentração.

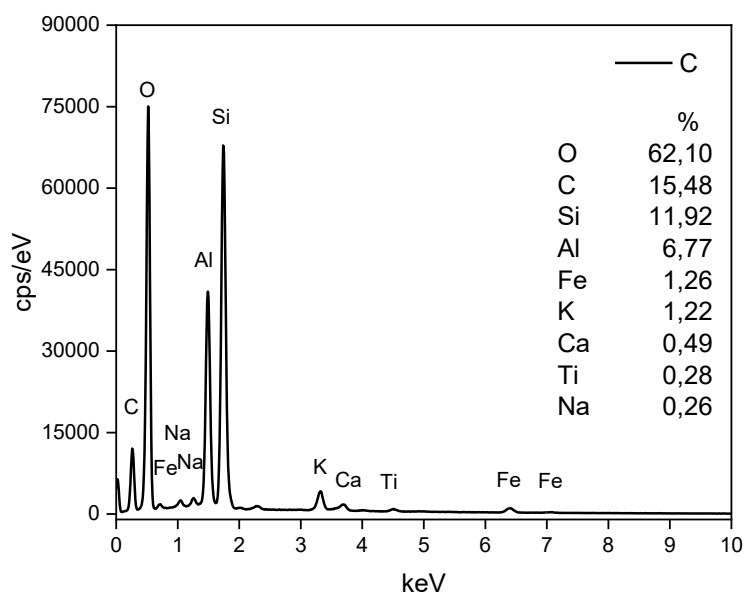
Figura 4.5. Micrografias de EDS-MEV das cinzas do carvão mineral (a) e os elementos correspondentes à dispersão de elétrons dos elementos silício (b), oxigênio (c), carbono (d), alumínio (e), sódio (f), potássio (g), cálcio (h), magnésio (i), titânio (j), ferro (k), cobre (l) e molibdênio (m).



O espectro de EDS-MEV apresentado na Figura 4.5 revela a composição superficial das cinzas leves do carvão mineral, destacando-se pela predominância de picos referentes a elementos como oxigênio (O), silício (Si) e alumínio (Al). A intensidade dos

picos sugere que esses elementos constituem a maior parte da composição química, resultando na presença de óxidos, com destaque para a sílica (SiO_2) e os aluminossilicatos.

Figura 4.6. Espectro de EDS-MEV das cinzas leves do carvão mineral e sua composição superficial



As análises dos resultados da microscopia eletrônica de varredura com difração de elétrons (MEV EDS) da sílica extraída das cinzas estão apresentadas nas Figuras 4.7 (micrografias) e 4.8 (gráfico de EDS).

Figura 4.7. Micrografias da sílica extraída das cinzas (A) e as micrografias MEV-EDS dos elementos correspondentes à dispersão de elétrons dos elementos silício (B), oxigênio (C), sódio (D) e cloro (E).

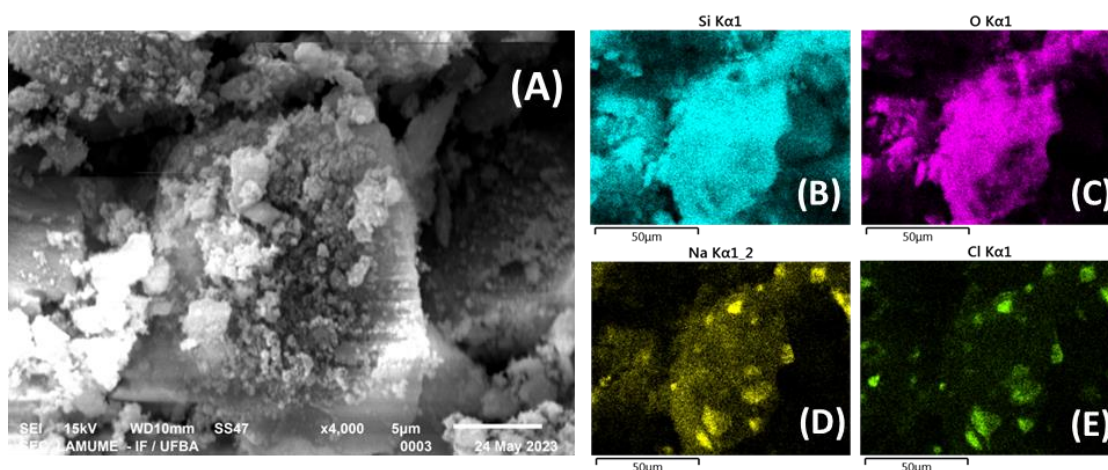
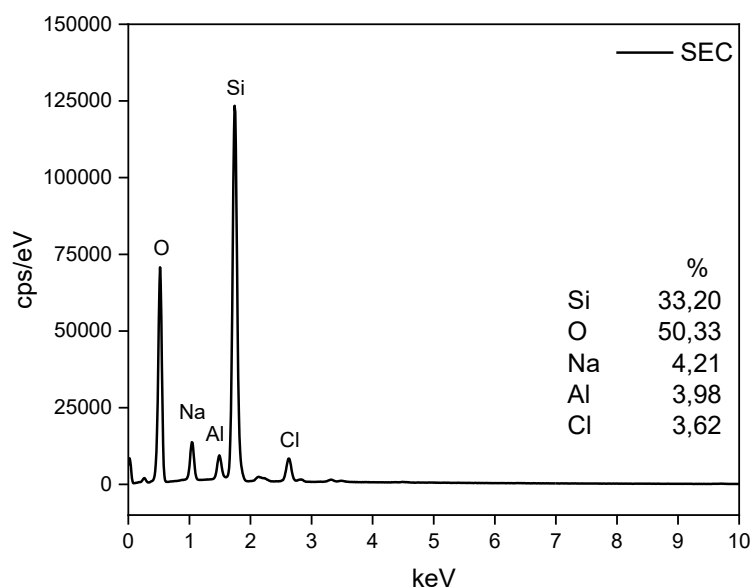


Figura 4.8. Espectro de EDS-MEV da sílica extraída das cinzas do carvão mineral e sua composição superficial.



4.3. Rendimento mássico da extração de SEC

Considerando doze repetições da extração foram obtidos os dados apresentados na Tabela 4.3.

Frasco	m_C (g)	m_{SEC} (g)	X_{SEC} (%)
F01	20,00	6,44	32,20
F02	20,00	7,06	35,30
F03	20,00	7,82	39,10
F04	20,00	8,68	43,40
F05	20,00	9,60	44,80
F06	20,00	8,20	41,00
F07	20,00	8,60	43,00
F08	20,00	7,60	38,00
F09	20,00	7,96	39,80
F10	20,00	8,42	42,10
F11	20,00	8,40	42,00
F12	20,00	8,74	43,70
Média		8,13	40,37
Desvio padrão (δ)		0,83	3,73
Coef. Variação			9,24

m_C : massa da cinza.

m_{SEC} : massa de sílica extraída.

X_{SEC} : rendimento mássico.

A extração alcalina da sílica a partir de cinzas de carvão mineral resultou em rendimentos elevados e reprodutíveis. Os experimentos foram conduzidos de forma independente, totalizando doze bateladas sob condições reacionais idênticas. Os valores de rendimento mássico (X_{SEC}), expressos como a razão entre a massa de sílica extraída (m_{SEC}) e a massa de cinza utilizada (m_C), apresentaram variação entre 32,20% e 44,80%, com média de $40,37\% \pm 3,73\%$ ($n = 12$). A massa média de sílica obtida foi de $8,13 \pm 0,83$ g, a partir de 20,00 g de cinza.

Os dados foram analisados com o emprego do cálculo estatístico descritivo, uma vez que não houve aplicação de diferentes tratamentos ou fatores experimentais entre as bateladas. O coeficiente de variação (CV) de 9,24% indica boa reprodutibilidade e homogeneidade dos procedimentos adotados, o que reforça a estabilidade do método de extração empregado. A adoção de um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com réplicas independentes sob as mesmas condições operacionais foi adequada para avaliar a consistência do processo extrativo.

Esse desempenho é compatível com a literatura, na qual rendimentos da ordem de 40 a 60% são frequentemente reportados para extração de sílica a partir de cinzas volantes tratadas com soluções alcalinas Yadav e Fulekar (2020). A ligeira dispersão observada entre os valores pode ser atribuída a pequenas variações na composição elementar das cinzas ou na eficiência local de ataque alcalino em cada batelada. O teor de sílica em cinzas depende da origem do carvão e das condições operacionais das usinas termelétricas. Assim, embora o rendimento aqui obtido seja moderado, ele está dentro dos padrões de extração alcalina inicial sem etapas adicionais de purificação ou otimização térmica.

As análises por FTIR, DRX e MEV-EDS confirmaram a presença de óxidos de silício, alumínio e outros metais em C, enquanto elevadas concentrações de silício e oxigênio foram identificados com maior teor em SEC. Desta forma, o procedimento foi produtivo e alcançou rendimento significativo. As sílicas obtidas nessas extrações foram empregadas nas sínteses de ZSM-5 com diferentes porosidades para as reações de hidrodesoxigenação (PERON *et al.*, 2019; XING *et al.*, 2024; KONG *et al.*, 2024, PACHECO *et al.*, 2025).

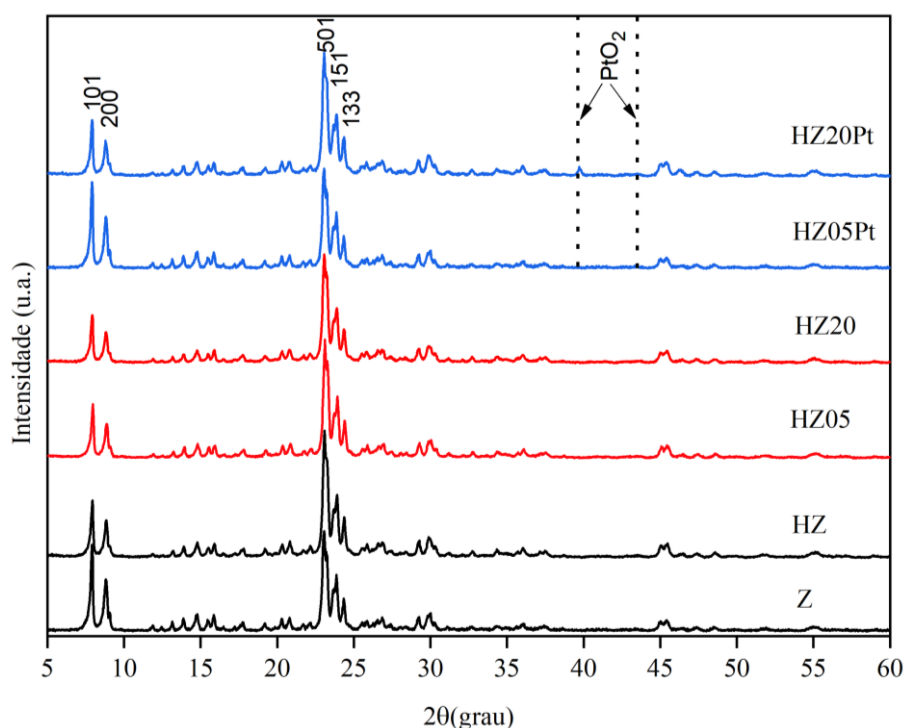
Capítulo 5 – RESULTADOS PARTE II – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos catalisadores desenvolvidos ao longo do trabalho, utilizando as técnicas de DRX, FTIR, TEM, TEM-EDX e BET.

5.1. Difração de Raios X

Os padrões de difração da zeólita ZSM-5 sódica (Z), modificadas por troca iônica (HZ), hierarquizadas (HZ05, HZ10 e HZ20) e as amostras contendo 1% platina (HZ05Pt e HZ20Pt) estão apresentados nas Fig. 5.1.

Figura 5.1. Difrátogramas de raios X da zeólita ZSM-5 na forma sódica (Z), após troca iônica (HZ), com dessilicação (HZ05 e HZ20) e com impregnação de platina (HZ05Pt e HZ20Pt).



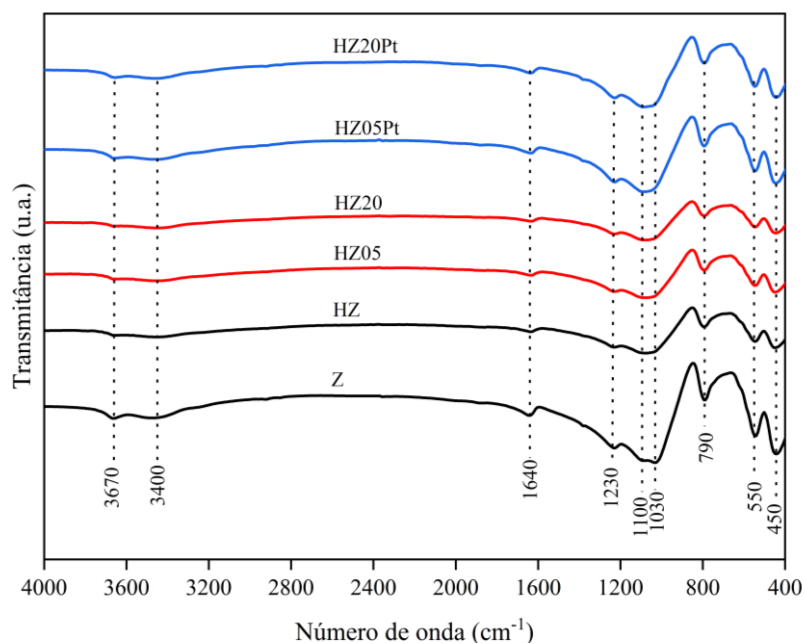
São apontadas as principais linhas de difração centradas nos ângulos 2θ (7.90°; 8.85°, 23.24°, 23.65° e 24.35°) correspondendo aos respectivos planos (1 0 1), (2 0 0), (5 0 1), (1 5 1) e (1 3 3) da estrutura da ZSM-5 com geometria ortorrômbica, conforme ficha cristalográfica PDF2 00-043-0322 (WEIDENTHALER et al., 1994; CHE et al., 2019) em consonância com o IZA (Anexo I e II). O mesmo padrão de difração foi notado nas

amostras após a hierarquização e troca iônica; nesse caso, as amostras analisadas apresentaram padrões de difração similares, com exceção dos picos localizados próximos a $7,8^\circ$ e $8,8^\circ$, cujas intensidades mostraram variações significativas em função dos diferentes tratamentos aplicados. O tamanho médio de cristal de cada uma das amostras foi: Z (74,98 nm), HZ (92,23 nm), HZ05 (92,24 nm), HZ20 (74,98 nm), HZ05Pt (63,57 nm) e HZ20Pt (74,99 nm), conforme calculado pela equação de Scherrer. Nas amostras contendo platina foram observadas duas principais linhas de difração muito discreta em 39.70° e 46.23° , correspondendo à platina IV, de acordo com a ficha cristalográfica PDF2 00-043-1045 e o tamanho médio de cristal para platina empregando a equação de Scherrer foi 41,39nm (HZ05Pt) e 65,36 nm (GRIER; McCARTHY, 1991).

5.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR das amostras, obtidas a partir da sílica extraída das cinzas, estão apresentados na Figura 5.2. Os modos vibracionais de todos os espectros estão apresentados na Tabela 5.1.

Figura 5.2. Os modos vibracionais da zeólita (Z), com troca iônica (HZ), com dessilicação (HZ05 e HZ20) e com impregnação de platina (HZ05Pt e HZ20Pt).



Nos espectros da Figura 5.1 há bandas nas frequências próprias dos modos vibracionais dos aluminossilicatos, da água e grupos hidroxilas residuais ou adsorvidos.

Assim, identifica-se a presença de uma banda larga entre 3100 e 3700 cm^{-1} em todas as amostras, comportamento que pode ser atribuído aos modos de estiramentos simétricos e assimétricos da ligação entre o hidrogênio, ν_1 e ν_3 , e o oxigênio, ν_2 , de moléculas de água adsorvida, de hidratação ou de grupos superficiais contendo hidroxila, isto é, da ligação da hidroxila com óxidos de silício ou óxidos de alumínio.

As bandas espectrais exibem um perfil alargado e intenso, típico de sistemas com presença de ligações de hidrogênio. Além disso, essas bandas podem estar relacionadas aos modos vibracionais de estiramento e deformação angular das ligações entre silício, alumínio e oxigênio presentes na estrutura da zeólita (Si—O—Al, Si—(OH)—Al, Si—O—Si e Si—(OH)—Si). Os modos vibracionais ativos em 3740 cm^{-1} pode estar associado à presença de grupos silanóis terminais (Si—OHs), em 3700 cm^{-1} , associado à hidroxila ligada ao silanol interno (Si—OHH—), entre 3700 e 3630 cm^{-1} às vibrações dos grupos hidroxilas externo à estrutura dos óxidos de alumínio (Al_2O_3 —OHs), em 3610 cm^{-1} associados à ligação entre silício-oxigênio-alumínio, (Si—O—Al) ou silício-oxigênio-silício, Si—O—Si, como uma ponte e em 3565 cm^{-1} , associado à ligação entre hidrogênio interno da estrutura do silanol, (Si—O—H) (SHAIKH *et al.*, 2015; BALASUNDRAM *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2020).

Tabela 5.1. Principais modos vibracionais dos perfis identificados em todas as zeólitas.

Número de onda (cm^{-1})	Descrição
3740	Grupos silanóis terminais, Si—OH
3700	—OH ⁻ ligada a SiOHH—
3700-3630	Grupos hidroxilas extra-rede, AlO_x —OHs
3610	Banda larga Si—O—Al —(OH) Si—O—Si
3565	Hidrogênio interno ligado a Si-OH
2930	Estiramento $\nu_{(\text{assim})}$, C—H, deformação axial
2860	Estiramento $\nu_{(\text{sim})}$, C—H, deformação axial
2370	Deformação axial assimétrica, $\text{O}=\text{C}=\text{O}_{(\text{adsorção})}$
1645	Deformação angular, H—OH, ν_3 H—O—H, δ
1465	Deformação angular (δ , ν_2 , sim/assim) O—H
1380	Estiramento (ν_3) C—H (metílico)
1225	Estiramento $\nu_{(\text{assim})}$, Si—O—Si
1080	Estiramento $\nu_{(\text{assim})}$, Si—O—Si
790	Estiramento $\nu_{(\text{assim})}$, Si—O—Si
540	Flexão interna dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4^-
437	Presença de anéis de cinco membros

Também foram identificadas bandas estreitas de menor intensidade entre 1600 e 1650 cm^{-1} , atribuídas à deformação angular, H—O—H, das moléculas de água adsorvidas ou de hidratação. Em 1220 cm^{-1} , 1090-1100 cm^{-1} e 790-800 cm^{-1} estão associados às

vibrações de estiramentos assimétricos, ν , entre silício e oxigênio, Si—O—Si. Os modos vibracionais em 555 cm^{-1} , estão associados à interação entre alumínio e oxigênio, Al—O, e em 450 cm^{-1} estão associados à ligação entre silício e oxigênio, Si—O. Esses modos vibracionais estão apresentados na Tabela 5.1 (GANS, 1971; KAGEL & NYQUIST, 1971; NAKAMOTO, 2009; HOLLAS, 2013).

Os estiramentos em 2930 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} , podem estar relacionados às vibrações do estiramento de hidrogênio e carbono (C—H), assimétrico (ν_{assim}) e simétrico (ν_{sim}), respectivamente, provavelmente devido à presença de resíduo direcionador de estrutura na molécula ainda retido nos interstícios da estrutura da zeólita e resistentes às elevadas temperaturas, sugerindo, portanto, nova calcinação para sua completa remoção. Foram identificadas, também, bandas estreitas de pequena intensidade entre 1600 e 1660 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à deformação angular (H—O—H) das moléculas de água adsorvidas ou de hidratação. Os modos de vibração em torno de 550 cm^{-1} podem estar associados à flexão interna dos silicatos ou aluminatos (tetraedros) e em torno 450 cm^{-1} devido à presença de anéis de cinco membros (pentasil) formadas pelos silicatos e aluminossilicatos (GRECCO *et al*, 2013; ZHANG *et al.*, 2013; BALASUNDRAM *et al.*, 2018).

5.3. Propriedades Texturais

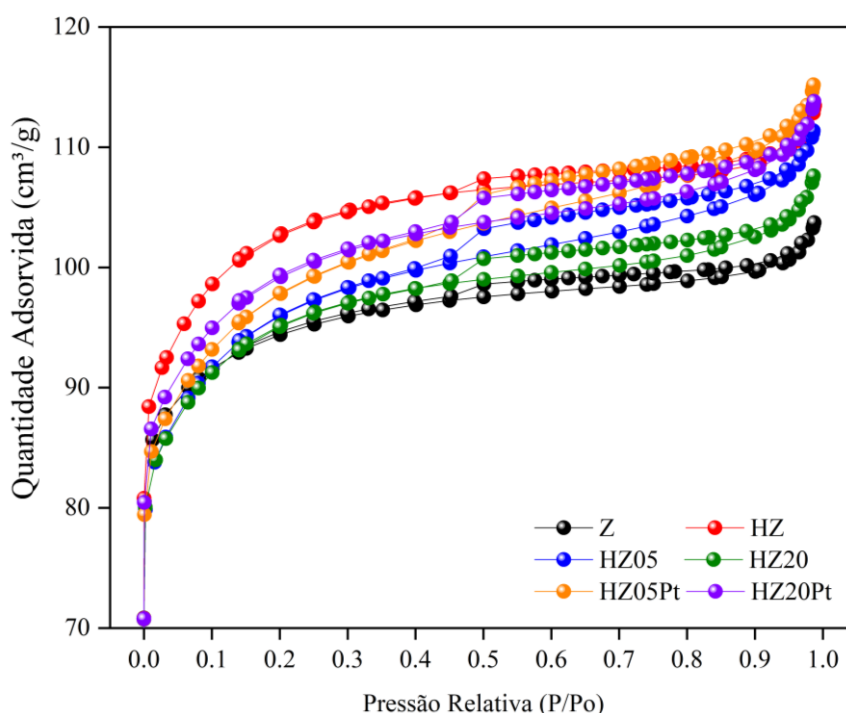
Na análise textural foram identificados os dados apresentados nas Figuras 5.3 a 5.5 e na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. zeólita na forma sódica, ZSM-5 (Z), e na forma ácida após troca iônica, H-ZSM-5 (HZ), hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).

Amostra	$S_{\text{mic/t-plot}}$ (m^2g^{-1})	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{Langmuir} (m^2g^{-1})	V_t (cm^3g^{-1})	$V_{\text{mic/tplot}}$ (cm^3g^{-1})	\emptyset_{BET} (nm)	\emptyset_{BJH} (nm)
SEA	-	428	-	-	-	-	-
Z	260	319	396	0.16	0.12	2.01	3.82
HZ	260	348	425	0.18	0.12	2.01	3.69
HZ05	238	328	395	0.17	0.11	2.10	4.22
HZ20	242	329	402	0.17	0.11	2.08	4.13
HZ05Pt	237	334	402	0.18	0.11	2.13	4.15
HZ20Pt	248	337	410	0.18	0.11	2.08	4.14

Na Tabela 5.2 são exibidas as áreas de microporos pelo método t-plot ($S_{\text{mic/t-plot}}$), áreas superficiais por Langmuir (S_{Langmuir}), Brunauer-Emmet-Teller (S_{BET}), bem como os volumes de poros total (V_t), de microporos pelo método t-plot ($V_{\text{mic/t-plot}}$) e diâmetro médio de poros por BET ($\bar{\phi}_{\text{BET}}$) e diâmetro médio de poro por BJH ($\bar{\phi}_{\text{BJH}}$). As isotermas de adsorção mostradas na Figura 5.3. das amostras Z e HZ exibiram um perfil do Tipo 1, característico de materiais microporosos com um discreto laço de histerese. Este perfil sugere adsorção em monocamada e a presença de microestruturas ordenadas dentro dos canais. Quando a troca iônica foi realizada na Z, houve um aumento na quantidade de nitrogênio adsorvido devido à substituição de sódio por hidrogênio na estrutura da zeólita.

Figura 5.3. Isoterma de adsorção de nitrogênio da zeólita Z, e na forma ácida após troca iônica HZ, hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).



A distribuição dos poros manteve características semelhantes à zeólita inicial, refletindo a preservação da estrutura microporosa durante a troca iônica. No entanto, a ligeira mudança na histerese observada pode indicar pequenas modificações na conectividade dos poros ou na estrutura interna da zeólita, que não comprometem significativamente sua capacidade de adsorção. A análise sugere que a troca iônica resultou em uma leve melhoria na adsorção de nitrogênio, sem alterar drasticamente a estrutura e a distribuição dos poros da zeólita. A análise da distribuição do tamanho de

poros nas Figuras 5.4 e 5.5 revela as modificações estruturais causadas pela dessilicação e pela impregnação com platina nas amostras.

Figura 5.4. Distribuição de poros por adsorção da zeólita Z, e na forma ácida após troca iônica HZ, hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).

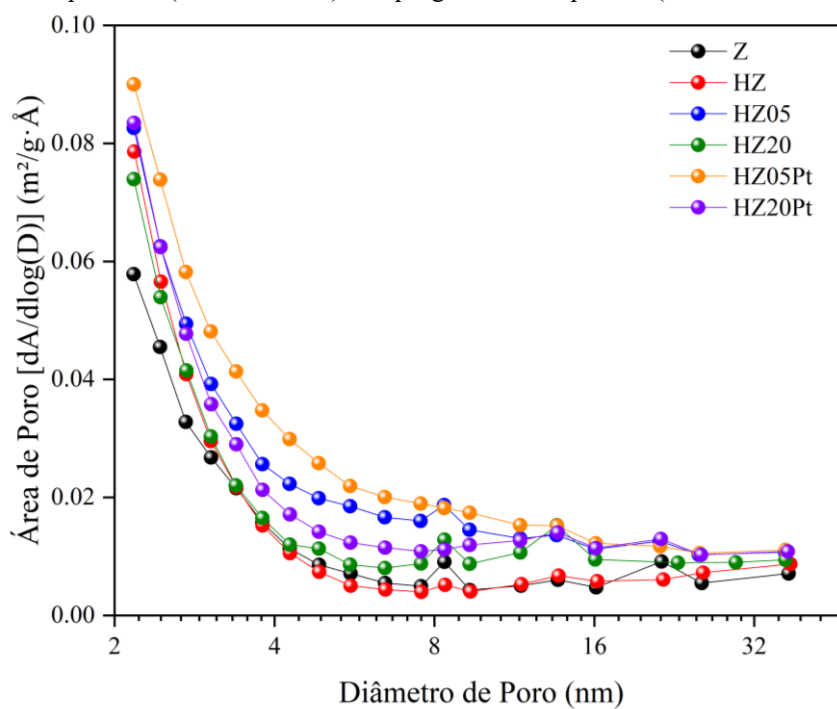
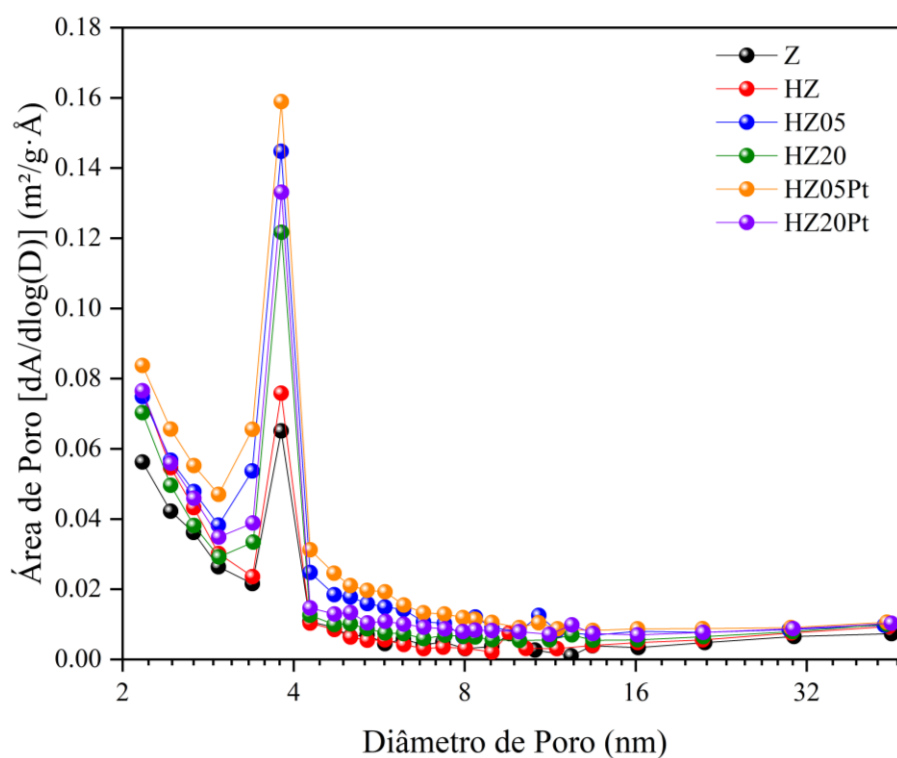


Figura 5.5. Distribuição de poros a partir da dessorção de nitrogênio da zeólita Z, e na forma ácida após troca iônica HZ, hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).



A troca iônica de Na^+ por H^+ , que ocorre na transição de Z para HZ, resulta em um leve aumento na adsorção de nitrogênio, indicando mudanças estruturais decorrentes da protonação ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$). Modificações mais significativas são observadas nas amostras HZ05 e HZ20, submetidas ao processo de dessilicação com NaOH a 0,05 M e 0,20 M, respectivamente. A amostra HZ05 apresenta aumento na adsorção devido à formação de novos mesoporos em razão da dessilicação moderada. Por outro lado, a HZ20 exibe menor adsorção que a HZ05, mesmo em pressões relativas mais elevadas, refletindo a criação de macroporos associada à dessilicação intensa, o que leva à percolação dos cristais e à exposição de canais internos (GRECCO *et al.*, 2013; ZHANG & OSTRAT, 2016; PERON *et al.*, 2019, PACHECO *et al.*, 2025)

As amostras impregnadas com platina, HZ05Pt e HZ20Pt (ambas com 1% de platina), mostram uma redução na adsorção de nitrogênio em comparação com suas respectivas versões não impregnadas. Esse comportamento é atribuído à ocupação dos canais microporosos e mesoporosos pela platina, que possivelmente bloqueia parcialmente o acesso à estrutura interna. Ainda assim, a estrutura hierarquizada das zeólitas é preservada, conforme indicado pelos perfis das isothermas.

Na amostra HZ05, a dessilicação moderada com NaOH 0,05 M promove a formação de mesoporos, aumentando o volume de poros e criando uma estrutura hierarquizada. Por outro lado, a amostra HZ20, submetida à dessilicação intensa com NaOH 0,20 M, apresenta um volume significativo de macroporos, indicando maior percolação dos cristais e uma hierarquização estrutural mais acentuada. Após a impregnação com 1% de platina, as amostras HZ05Pt e HZ20Pt apresentam redução no volume de poros em todas as faixas de tamanho, atribuída à ocupação e obstrução dos poros pela platina, embora as características hierarquizadas sejam preservadas. Esses resultados demonstram que a dessilicação leva à formação de poros hierárquicos, enquanto a platina influencia a acessibilidade aos poros sem alterar a estrutura geral (PACHECO *et al.*, 2025).

Os resultados de dessorção corroboram os dados de adsorção, confirmando que a dessilicação intensifica a porosidade hierárquica, enquanto a impregnação com platina reduz a acessibilidade aos poros sem comprometer totalmente a hierarquização. Isso reforça a eficácia dos tratamentos na modulação das propriedades estruturais e funcionais das zeólitas. Assim a dessilicação das amostras com NaOH em diferentes concentrações

(HZ05 e HZ20) resultou em modificações significativas nas propriedades texturais, como indicado pelos valores de área superficial e volume de poros. Em comparação com a amostra Z, a HZ apresenta um aumento na área superficial específica BET (de 319 para 348 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e no volume total de poros (de 0,16 para 0,18 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), mantendo a microporosidade ($S_{\text{mic}}/t\text{-plot} = 260 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

A amostra HZ05, submetida à dessilicação moderada com NaOH 0,05 M, apresenta uma leve redução na área de microporos (238 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) em relação à Z, mas exibe aumento nos diâmetros médios dos poros ($\text{ØBET} = 2,10 \text{ nm}$ e $\text{ØBJH} = 4,22 \text{ nm}$), indicando a formação de mesoporos e uma estrutura hierarquizada. Em contraste, a amostra HZ20, submetida à dessilicação intensa com NaOH 0,20 M, mostra comportamento semelhante, com leve aumento nos diâmetros médios dos poros ($\text{ØBET} = 2,08 \text{ nm}$ e $\text{ØBJH} = 4,13 \text{ nm}$) e valores de área de microporos (242 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) próximos aos da amostra Z. Apesar disso, a estrutura hierarquizada é evidente, com formação de macroporos e retenção do volume total de poros (0,17 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$).

As amostras HZ05Pt e HZ20Pt mantêm a microporosidade (237 e 248 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente) e a estrutura hierarquizada, com leve aumento nos diâmetros médios dos poros ($\text{ØBJH} = 4,15 \text{ nm}$ para HZ05Pt e 4,14 nm para HZ20Pt). A redução observada no volume de microporos foi compensada por um aumento proporcional na fração de mesoporos, resultando na manutenção do volume total de poros em 0,18 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

5.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A caracterização morfológica dos catalisadores foi realizada por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), com o intuito de investigar diretamente as alterações estruturais promovidas pelos tratamentos de dessilicação e impregnação com platina. As micrografias apresentadas nas Figuras 5.6. a 5.10 permitem visualizar a morfologia das partículas, a distribuição e o tamanho dos poros, bem como a presença e dispersão de partículas metálicas na matriz zeolítica. A amostra HZ05Pt apresentou área de microporos de 237, da preservação da cristalinidade e da adequada incorporação da platina. Esses resultados corroboram os dados texturais obtidos por adsorção de nitrogênio e as alterações estruturais discutidas anteriormente.

Figura 5.6. Micrografia eletrônica de transmissão das amostras Z com ampliação de referência a (a) 500 nm (b) 100 nm, (c) 20 nm, (d) 5 nm e o mapa espectroscópico de difração eletrônica de (e) alumínio, (f) sódio, (G) silício e (H) oxigênio.

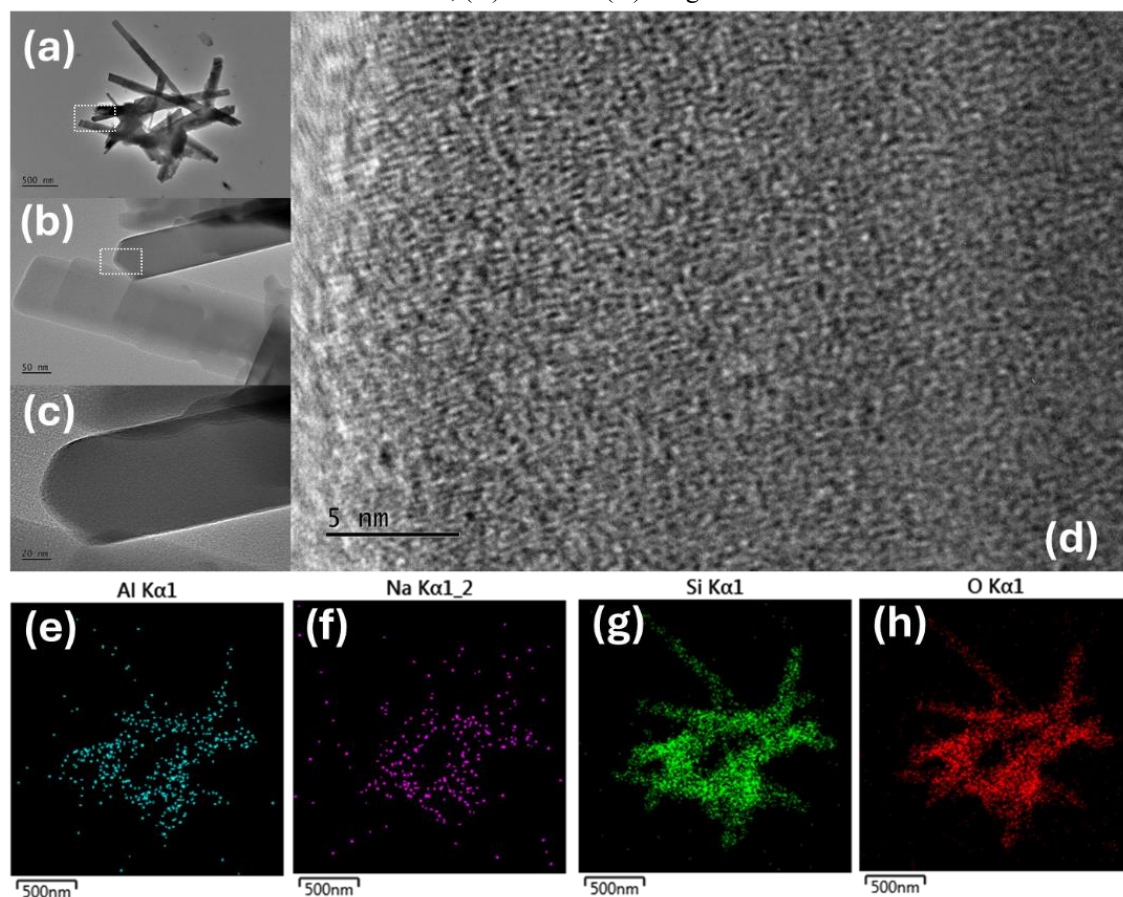


Figura 5.7. Micrografia eletrônica de transmissão das amostras HZ com ampliação de referência a (A) 0,5 μ m, (B) 100 nm, (C) 20 nm e o mapa espectroscópico de difração eletrônica de (D) alumínio, (E) silício, (F) oxigênio e (G) sódio.

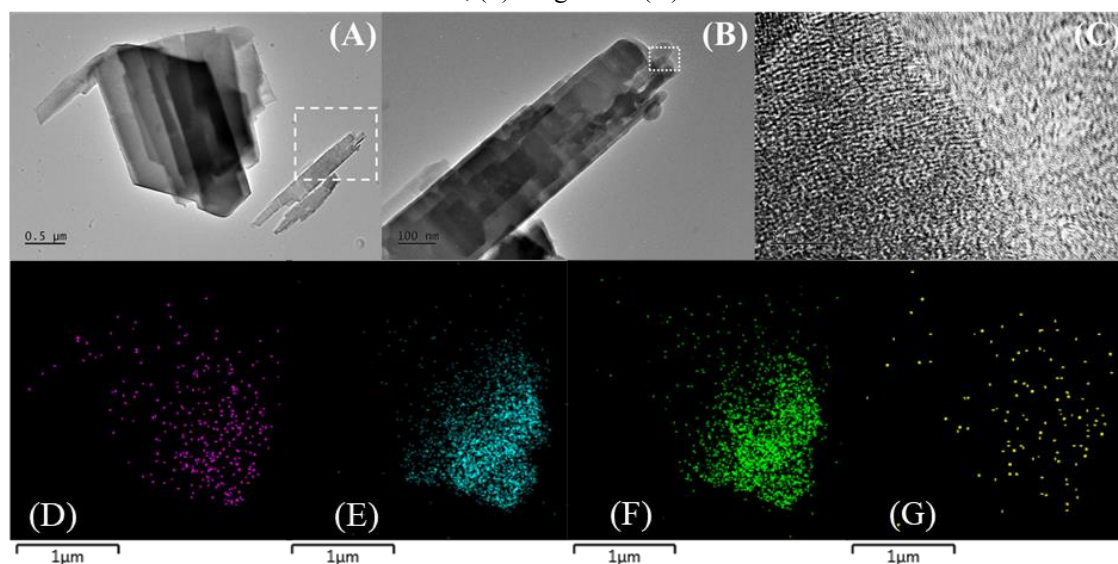


Figura 5.8. Micrografia eletrônica de transmissão das amostras HZ05 com ampliação de (a) 2.0 μm , (b) 100 nm, (c) 50 nm, (d) 20 nm, (e) 10 nm e o mapa elemental por TEM-EDS (f) sódio, (g) silício, (h) alumínio, (i) oxigênio.

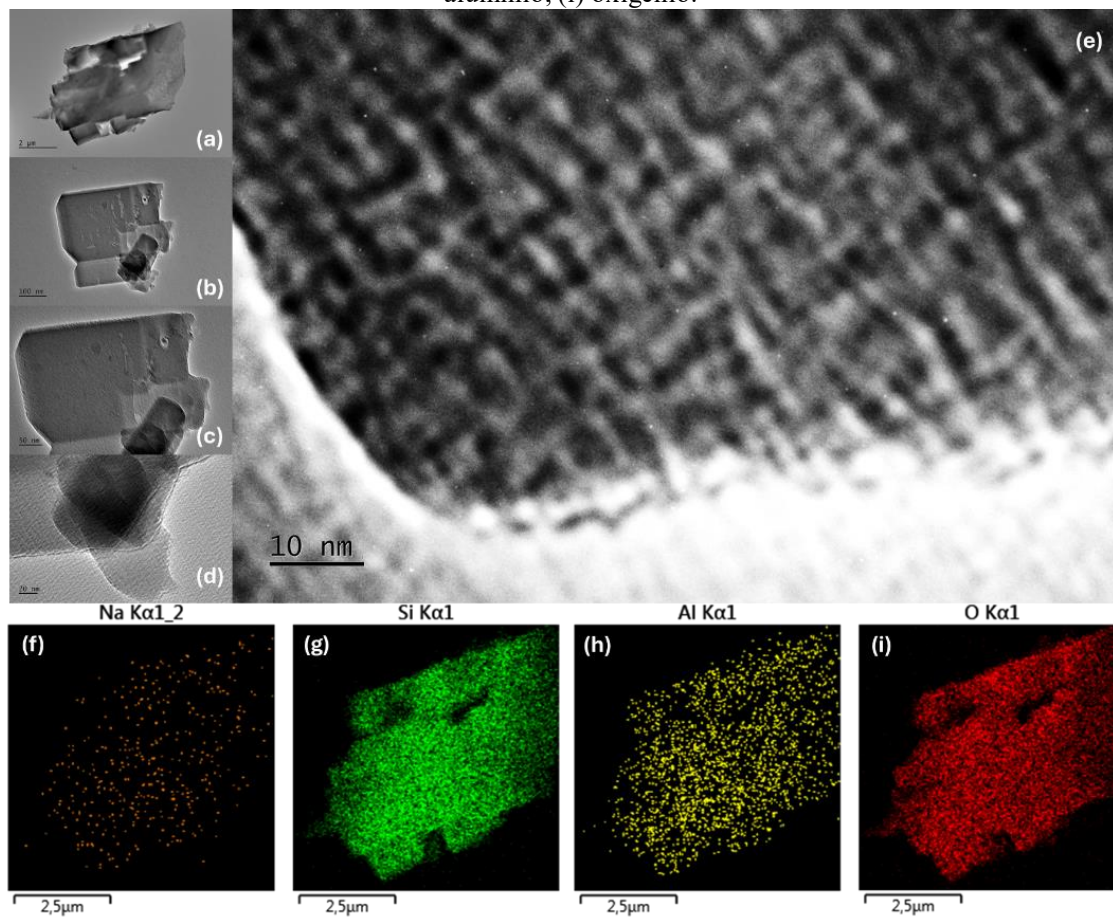


Figura 5.9. Micrografia eletrônica de transmissão das amostras HZ05Pt com ampliação de referência a (A) 1.0 μm , (B) 100 nm, (C) 20 nm e o mapa espectroscópico de difração eletrônica de (D) alumínio, (E) silício, (F) oxigênio, (G) sódio e (H) platina.

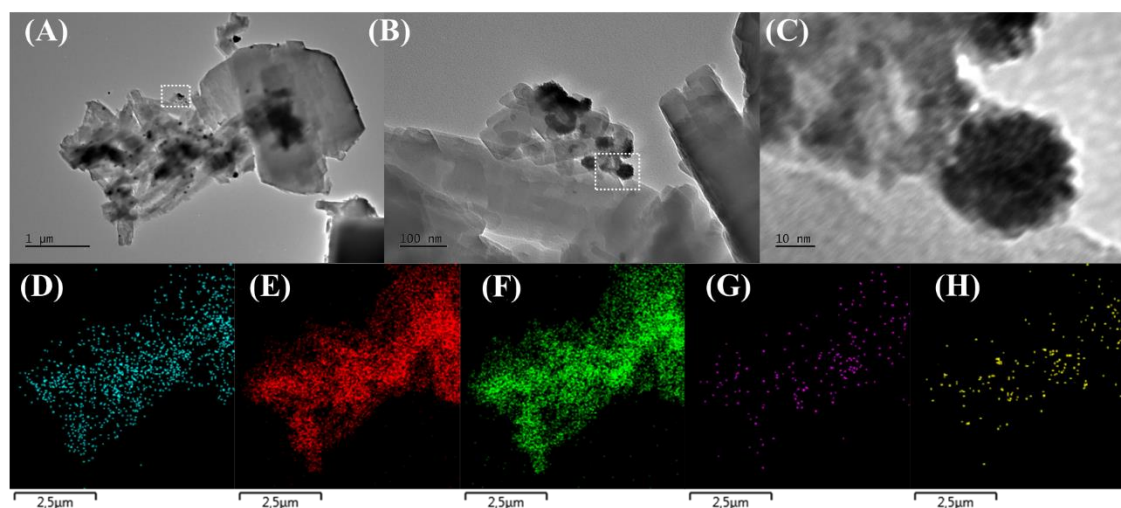
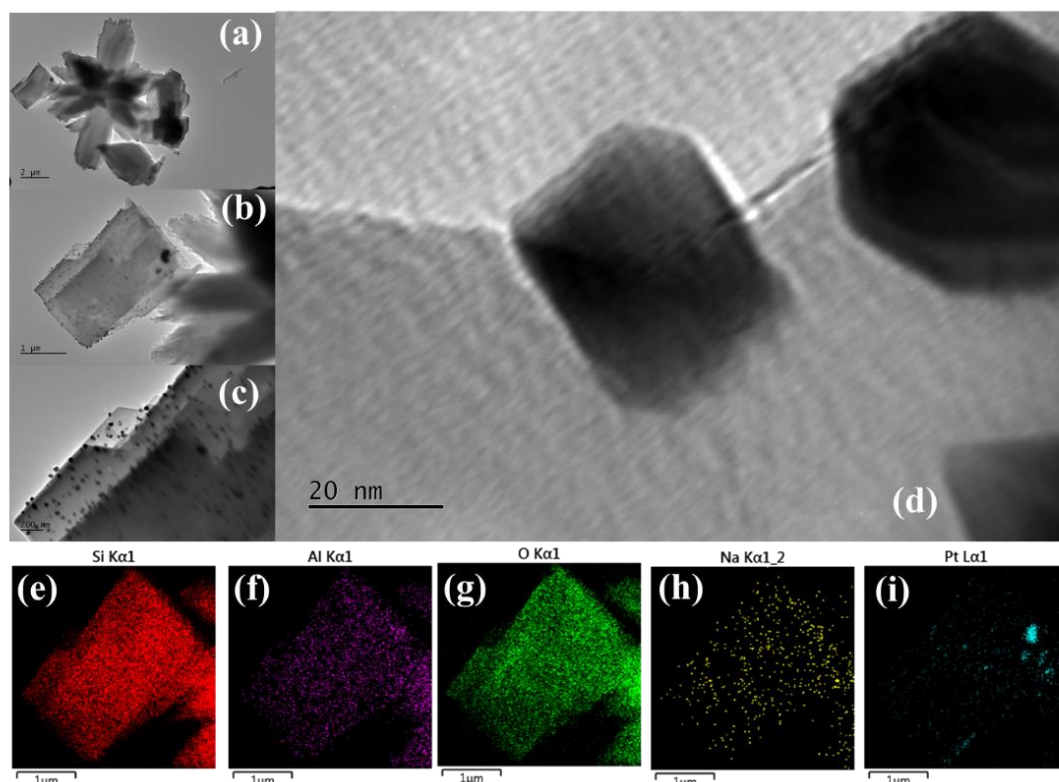


Figura 5.10. Micrografia eletrônica de transmissão HZ20Pt com ampliação de (a) 2.0 μm , (b) 1.0 μm , (c) 200 nm, (d) 20 nm e o mapa elementar por TEM-EDS (e) silício (f) alumínio, (g) oxigênio (h) sódio e (i) platina.



As análises de microscopia das amostras Z e HZ mostram que as partículas de zeólita apresentam formas alongadas e hexagonais, agregadas em escala nanométrica (<100 nm) típico de zeólitas (GROEN et al., 2005; BENSAFI et al, 2023). A troca iônica não causou alterações morfológicas visíveis, mas a diminuição na concentração de sódio é evidente nas imagens de EDS, das Figuras 5.6(f) e 5.7(g). O sinal de sódio foi inferior a 1% tanto em Z quanto em HZ. Complementando os dados de área superficial e porosidade, as micrografias revelam a presença de um arranjo cristalino com canais de padrão regular dentro dos cristais. Na ampliação máxima de todas as micrografias observa-se um padrão periódico da estrutura porosa da zeólita, confirmando a preservação da estrutura cristalina típica do tipo MFI, conforme padrões previamente estabelecidos pela IZA (SHEN et al., 2020; ASTM, 2021; BENSAFI et al, 2023). O mesmo padrão foi observado nas amostras de zeólita modificadas hierarquicamente e impregnadas com nanopartículas de platina (HZ05Pt e HZ20Pt), conforme mostrado nas Figuras 5.8 a 5.10.

5.5. Acidez de Bronsted e de Lewis dos catalisadores

Os resultados da acidez por FTIR/TG por adsorção de piridina estão apresentados na Tabela 5.11 e Tabela 5.12.

Figura 5.11. Análise térmica da decomposição de piridina da zeólita na forma sódica, ZSM-5 (Z), na forma ácida após troca iônica, H-ZSM-5 (HZ), hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).

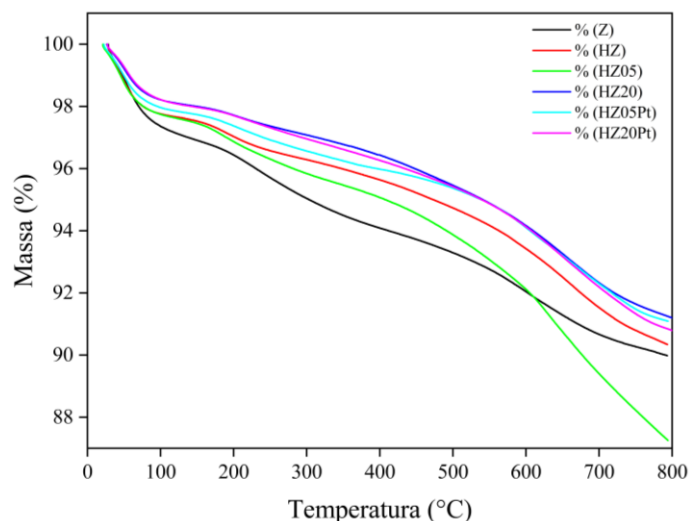
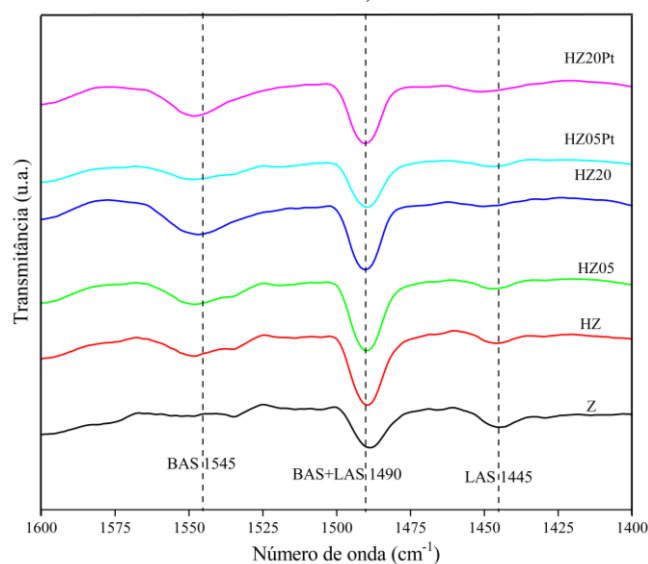


Figura 5.12. Espectros de FTIR de piridina da zeólita na forma sódica, ZSM-5 (Z), na forma ácida após troca iônica, H-ZSM-5 (HZ), hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).



Após a deconvolução e integração das áreas das bandas no espectro de FTIR, foram determinados os valores correspondentes ao teor de sítios ácidos totais (TAS) mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Sítios ácidos totais (TAS) e razão entre sítios ácidos de Brønsted e de Lewis (A_B/A_L) da zeólita na forma sódica, ZSM-5 (Z), na forma ácida após troca iônica, H-ZSM-5 (HZ), hierarquizadas (HZ05 e HZ20) e impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt).

Amostra	TAS (u.a.)	A_B/A_L
Z	2,55	0,61
HZ	3,18	2,18
HZ05	4,72	2,79
HZ20	3,67	8,69
HZ05Pt	3,87	2,67
HZ20Pt	4,36	3,80

A amostra Z apresentou mais baixa acidez (2,55) e uma predominância relativa de sítios ácidos de Lewis ($AB/AL = 0,61$), devido à ausência de prótons na estrutura e mais alto teor de sódio e alumínio. Com a troca iônica para a forma ácida (HZ), houve um aumento na acidez total (3,18) e um predomínio de sítios de Brønsted ($AB/AL = 2,18$), evidenciando a introdução bem-sucedida dos prótons ácidos. A dessilicação moderada (HZ05) resultou em um aumento expressivo da acidez total (4,72) e na relação AB/AL (2,79). A dessilicação intensa (HZ20) resultou em uma menor acidez total (3,67), mas em um aumento expressivo da razão AB/AL (8,69), indicando uma maior predominância de sítios de Brønsted em relação aos de Lewis, possivelmente devido à exposição de novos sítios ácidos após a remoção de silício. As amostras impregnadas com platina (HZ05Pt e HZ20Pt) mantiveram acidez total elevada (3,87 e 4,36, respectivamente) e relações AB/AL compatíveis com o comportamento geral das amostras não impregnadas, indicando que a presença de platina não comprometeu significativamente os sítios ácidos, preservando a funcionalidade catalítica essencial (COUMANS et al., 2024; KOBKEATTHAWIN et al., 2024; TIAN et al., 2025).

5.6. Composição elementar dos catalisadores

A composição elementar semiquantitativa por espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) e está apresentada na Tabela 5.13.

Figura 5.13. Análise elementar dos catalisadores por EDX/FRX.

Amostra	Si %	SiO ₂ %	Al %	Al ₂ O ₃ %	Si/Al %	Ca %	Pt %	Fe %
Z	93,075		3,929		23,689	0,103	-	0,718
HZ	96,085		3,183		30,187	0,030	-	0,124
HZ05	93,559		4,024		23,250	0,091	-	0,698
HZ20	89,984		4,401		20,446	0,153	-	0,667
HZ05Pt	89,617	94,438*	3,858	4,745*	23,229	0,190	1,701*	0,692
HZ20Pt	89,531	94,125*	3,790	4,326*	23,623	0,101	1,453*	0,671

*Confirmado por FRX

A tabela mostra que o teor de silício varia em cada procedimento, confirmando a dessilicação, especialmente na amostra HZ20, um mecanismo de hierarquização já descrito em Grecco et al. (2013). Os teores de Pt apresentaram com teor superior a 1%, mas dentro da faixa de erro instrumental, considerando a análise semiquantitativa, confirmando sua presença nos catalisadores. Os elementos ferro e cálcio foram identificados como elementos traço que não foram removidos completamente após o tratamento meticuloso das cinzas volantes, mas não detectados nas redes cristalográficas por difração de raios X. O teor de platina foi determinado por XRF, considerando as limitações da técnica EDX e a calibração do equipamento.

Capítulo 6 – RESULTADOS PARTE III – HIDRODESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DO BIO-ÓLEO DO RESÍDUO DE SISAL

6.1. Desempenho catalítico e análises dos produtos da hidrodesoxigenação

Os catalisadores obtidos neste trabalho foram empregados nas reações de hidrodesoxigenação do bio-óleo do resíduo do sisal, cujo desempenho foi evidenciado a seguir. Os produtos da reação apresentaram características texturais levemente distintas do bio-óleo cru, isto é, uma pasta de coloração escura com tons amarronzados, com maior viscosidade que a matriz precursora. O bio-óleo cru obtido da pirólise do resíduo do sisal foi nomeado como SRBO (Sisal Residue Bio-Oil), a amostra de bio-óleo tratada termicamente, isto é, sem catalisador foi nomeado como SRBONC (Sisal Residue Bio-Oil Non Catalytic), já as amostras catalisadas receberam as nomenclaturas de seus respectivos catalisadores.

As transformações químicas resultantes do processo de hidrodesoxigenação catalítica foram identificadas e analisadas por meio de técnicas espectroanalíticas. A análise elementar (C, H, N e O por diferença), apresentada na Tabela 6.1, forneceu informações sobre a composição elementar dos produtos, evidenciando alterações na razão O/C associadas à eficiência de desoxigenação. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), mostrada na Figura 6.2 e detalhada na Tabela 6.2, permitiu a identificação de grupos funcionais característicos, como hidroxilas, carbonilas e ligações C—H, indicando mudanças estruturais relevantes. A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), também apresentada na Figura 6.3, possibilitou a caracterização molecular dos compostos voláteis, revelando a formação de hidrocarbonetos e a redução de compostos oxigenados. Além disso, foram determinadas a conversão mássica e a seletividade dos produtos, parâmetros essenciais para avaliar a eficiência catalítica e o direcionamento reacional.

6.1.1. Análise elementar

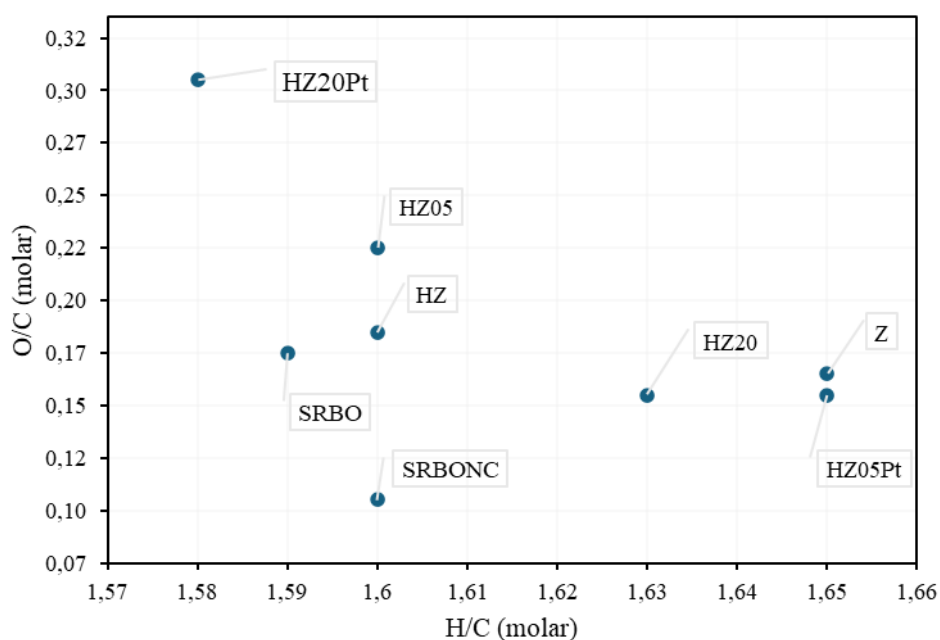
A análise imediata apresentada na Tabela 6.1 e na Figura 6.1 mostra que o SRBONC possui um maior teor de carbono (76,65%) e menor teor de oxigênio (10,58%)

em comparação ao SRBO, indicando uma desoxigenação aprimorada via desidratação em condições não catalíticas. A menor razão O/C (0,10 vs. 0,17) reforça essa tendência.

Tabela 6.1. Composição elemental (C, H, N e O¹⁰) e as razões atômicas molares (O/C and H/C) das amostras de bio-óleo (SRBO), bio-óleo não catalizado (SRBONC) e os produtos obtidos após a hidrodesoxigenação conduzida por diferentes catalisadores a base de H-ZSM-5 (Z, HZ, HZ05Pt, HZ20Pt).

Composição Elemental (%)	SRBO	SRBONC	Z	HZ	HZ05	HZ20	HZ05Pt	HZ20Pt
C	72,16	76,65	72,57	70,52	71,00	69,70	73,58	63,08
H	9,58	10,21	9,96	9,39	9,75	9,00	10,12	8,28
N	2,04	2,56	2,30	2,74	2,04	3,00	2,04	3,61
O ³⁰	16,22	10,58	15,17	17,35	15,00	18,30	14,26	25,03
O/C (molar)	0,17	0,10	0,16	0,18	0,16	0,19	0,15	0,30
H/C (molar)	1,59	1,60	1,65	1,60	1,65	1,60	1,65	1,58

Figura 6.1. Diagrama de van-krevelen com as razões molares de oxigênio/carbono (O/C) e hidrogênio/carbono (H/C) do bio-óleo cru (SRBO), do bio-óleo não catalizado (SRBONC) e dos produtos obtidos com diferentes catalisadores (Z, HZ, HZ05Pt, HZ20Pt).



A análise elemental dos produtos da hidrodesoxigenação (HDO) do bio-óleo de sisal empregando diferentes catalisadores revelou tendências distintas na eficiência de remoção de oxigênio e seletividade a hidrocarbonetos. O teor de oxigênio nos produtos

¹⁰ Obtido por diferença em relação a C, H, N.

varia de forma significativa. O bio-óleo catalisado por HZ20Pt apresentou a maior retenção de oxigênio (25,03% em massa) e a maior razão O/C (0,30), o que indica uma eficiência limitada no processo de desoxigenação. Por outro lado, o material SRBONC possui o menor teor de oxigênio (10,58% em massa), evidenciando uma desoxigenação, aparentemente, mais eficiente. Os catalisadores impregnados com platina (HZ05Pt e HZ20Pt) apresentaram maior eficiência no aumento no teor de hidrogênio nos produtos em comparação com suas respectivas formas não modificadas, indicando que as reações de hidrogenação são favoráveis. Por outro lado, observa-se uma maior retenção de nitrogênio nas amostras com zeólitas hierarquizadas (HZ05 e HZ20), possivelmente em função das alterações na acidez e na estrutura porosa, que afetam os mecanismos de adsorção e conversão de compostos nitrogenados, sendo menos eficientes na hidrodesnitrogenação (HDN).

A razão H/C permaneceu relativamente estável entre as amostras, com variações discretas indicando pequenas diferenças na aromaticidade e saturação. Notavelmente, o HZ05Pt alcança um equilíbrio favorável entre a remoção de oxigênio e a retenção de carbono, destacando a sinergia entre a estruturação hierárquica e a impregnação metálica na otimização da melhoria do bio-óleo. A persistência desses elementos no produto sugere que vias de condensação secundária influenciam sua retenção.

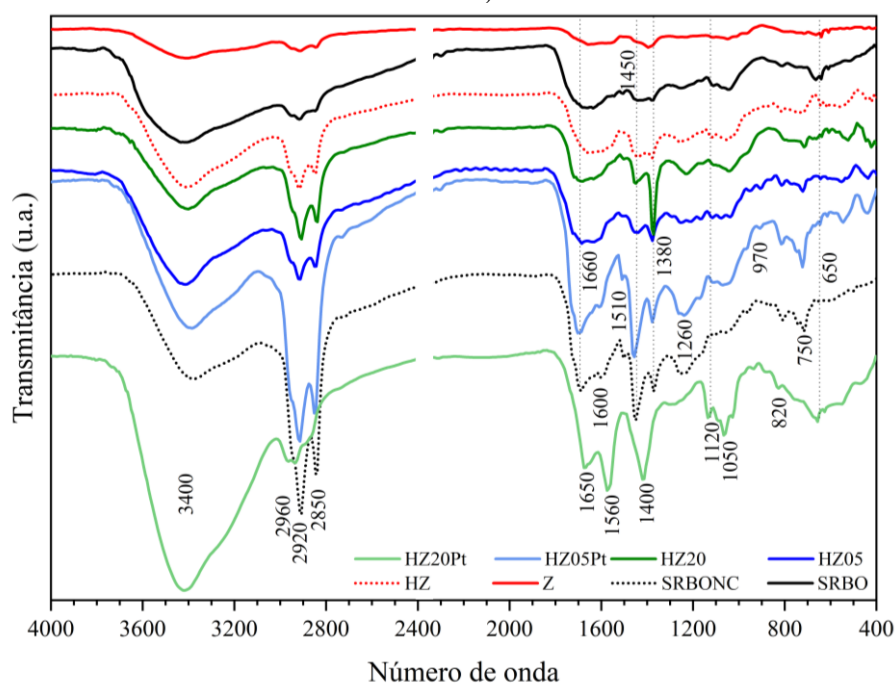
Embora o oxigênio possa ser eliminado na forma de água, a remoção de nitrogênio via formação molecular de N₂ pareceu improvável. Estudos anteriores indicam que as espécies nitrogenadas passam por transformação em vez de eliminação completa, potencialmente levando à recombinação dentro da matriz do bio-óleo produzindo aminas e amidas ligadas a radicais hidrocarbônicos. Esse comportamento pode explicar o aumento do teor de nitrogênio ao empregar certos catalisadores hierárquicos, como HZ20, no qual a acidez e a porosidade orientam os mecanismos de reação (PEREIRA & PIRES, 2017; PEREIRA, *et al.*, 2024; VERKAMA *et al.*, 2024).

6.1.2. Análise espectroscópica no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para investigar as alterações nos grupos funcionais presentes nos bio-óleos antes e após a reação catalítica. Os espectros obtidos (Figura 6.2 e Tabela 6.2) permitiram correlacionar a eficiência dos catalisadores com a presença ou remoção de

funcionalidades oxigenadas. O catalisador HZ05Pt, que combina sítios ácidos de Lewis gerados pela impregnação de platina com a acessibilidade proporcionada por uma hierarquização moderada, demonstrou maior eficiência na desoxigenação, resultando em um bio-óleo com maior densidade energética. Por outro lado, o catalisador HZ20Pt, submetido à dessilicação excessiva, favoreceu reações secundárias como a oxidação de compostos carbonáceos, contribuindo para uma maior retenção de oxigênio. As diferenças observadas entre os sistemas catalíticos foram refletidas nas intensidades relativas das bandas associadas a grupos hidroxila, carbonila, fenóis e éteres, destacando o papel da estrutura do catalisador nas transformações moleculares do bio-óleo (HOLLAS, 2013; PAVIA *et al.*, 2015, ARAÚJO *et. al.*, 2023; SAMPAIO *et. al.*, 2024, SANTANA *et. al.*, 2024).

Figura 6.2. Modos vibracionais no FTIR do bio-óleo com e sem tratamento térmico e catalítico. Na-ZSM-5(Z), H-ZSM-5 (HZ), com dessilicação (HZ05 e HZ20) e com platina impregnada (HZ05Pt e HZ20Pt).



A banda larga centrada em torno de 3400 cm^{-1} ($3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) corresponde às vibrações dos grupos hidroxila (OH), provenientes da hidratação e dos grupos funcionais álcool e fenol presentes no bio-óleo, tanto com quanto sem tratamento térmico. Essa banda também reflete a presença de água residual da condensação após a reação, destacando o papel das interações intermoleculares, como as ligações de hidrogênio.

Além disso, as vibrações em 2960 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} indicam o estiramento das ligações C—H em grupos metil e metileno, confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos.

Tabela 6.2. Modos vibracionais dos perfis identificados em todas as amostras de bio-óleo ou produtos de HDO.¹¹

ν^{12}	Modo vibracional	Description/Designation
3400	Banda, larga (intensa).	—OH, água livre, fenol, álcool
2960	estiramento, ν_3 (simétrico), axial	C—H, metil sp^3
2920	estiramento, ν_3 (assimétrico), axial	=C—H, metileno sp^2 / C—H, metil sp^3
2850	estiramento, ν_3 (assimétrico), axial	C—H, metil sp^3
1700	Deformação simétrica axial	C=O, carbonila
1660	Deformação angular, δ	H—O—H, água livre
1600	estiramento, ν	C=C, anéis aromáticos
1560	estiramento, ν	C=C, anéis aromáticos
1510	estiramento, ν	C=C, anéis aromáticos
1450	Deformação angular δ	C—H, metil/metileno
1380	estiramento ν_3 (assimétrico)	C—H, metil
1260	estiramento ν_3 (assimétrico)	C—O, fenóis e éteres
1050	estiramento ν_3 (assimétrico)	C—O—C, éteres
970	estiramento ν_2 out-of-plane bending	Grupos substituintes do anel aromático
820	estiramento ν_2 / flexão fora do plano	Grupos substituintes do anel aromático
750	estiramento ν_1 (simétrica)	Grupos substituintes do anel aromático
650	flexão, δ	Grupos orgânicos de cadeia longa

A banda em 1700 cm^{-1} está associada aos grupos carbonila (C=O), incluindo ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e ésteres, além de múltiplas substituições em anéis aromáticos. As vibrações entre 1600 cm^{-1} e 1510 cm^{-1} são atribuídas às ligações duplas carbono-carbono sp^2 (C=C), principalmente oriundas de anéis aromáticos. Essas bandas evidenciam a presença de compostos aromáticos derivados da lignina, como guaiacóis e siringóis. Adicionalmente, as vibrações em 1450 cm^{-1} e 750 cm^{-1} correspondem a interações C—H sp^3 , que se tornam mais pronunciadas após o tratamento térmico, provavelmente devido à desidratação/desidroxilação e à formação de grupos alquila lineares.

As vibrações de estiramento em 1260 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} correspondem às ligações C—O em álcoois, fenóis e éteres, também derivados da lignina e hemicelulose, contribuindo para a fração polar do bio-óleo. Na região de frequência mais baixa, bandas entre 970 cm^{-1} e 750 cm^{-1} indicam a presença de grupos substituintes em anéis aromáticos

¹¹ Compilação baseada em HOLLAS (2013), PAVIA *et al.*, (2015), JAMBEIRO *et al.*, (2018), SAMPAIO *et al.*, (2024).

¹² Frequência: $\nu = 1/\lambda$.

e espécies mono e policíclicas, bem como, vibrações dos estiramentos C—H de grupos metil/metileno. A banda em 660 cm^{-1} corresponde a compostos alifáticos de cadeia longa no bio-óleo. Após o tratamento térmico, essas moléculas sofreram decomposição em estruturas menores, evidenciadas pelo desaparecimento dessa banda.

No espectro de FTIR, parte das vibrações na região entre $1550\text{--}1475\text{ cm}^{-1}$ está associada a compostos contendo nitrogênio, como aminas secundárias e terciárias, ou mesmo amidas conjugadas com anéis aromáticos. Essas vibrações são atribuídas principalmente a deformações angulares (N-H) ou ao alongamento de ligações C-N em estruturas nitrogenadas. Enquanto isso, outros eventos na região entre $1250\text{--}1345\text{ cm}^{-1}$ correspondem a vibrações características de aminas aromáticas, resultantes do alongamento de C-N.

A análise dos grupos funcionais orgânicos em diferentes amostras de bio-óleo revelou um padrão claro de transformação química durante a hidrodessoxigenação (HDO), influenciado pela natureza do catalisador. A amostra tratada com zeólita Z) exibiu maior retenção de grupos oxigenados, como hidroxilas e carbonilas, evidenciada pelas bandas intensas em 3400 cm^{-1} e 1660 cm^{-1} , indicando conversão limitada desses compostos. Essa limitação pode estar associada à baixa densidade de sítios ácidos e à predominância de microporos, restringindo a acessibilidade de moléculas volumosas. Com a zeólita HZ, observou-se um processo de desoxigenação mais eficiente, refletido pela atenuação das bandas em 1260 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , demonstrando a conversão parcial de fenóis e éteres em hidrocarbonetos. A impregnação da platina (HZ05Pt/HZ20Pt) intensificou esse efeito, favorecendo a remoção seletiva de grupos oxigenados e promovendo um aumento da fração de hidrocarbonetos, evidenciado pela amplificação das bandas em 2960 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , associadas ao alongamento de C—H em grupos metil e metileno.

Além da remoção de oxigênio, a estabilidade da fração aromática variou entre as amostras. A persistência de bandas entre 1600 e 1510 cm^{-1} em todas as amostras sugere que a estrutura aromática é preservada, embora com modificações sutis dependendo do catalisador. Na amostra Z, a manutenção dessas bandas indicou a conversão sutil dos compostos derivados da lignina. Em contraste, a amostra HZ apresentou leve atenuação, sugerindo que reações de hidrogenólise e desmetoxilação ocorrem seletivamente, modificando parcialmente as substituições nos anéis aromáticos.

Na amostra HZ05Pt, observa-se um leve deslocamento e redução parcial dessas bandas, o que pode estar relacionado à hidrogenação seletiva dos anéis aromáticos ou à

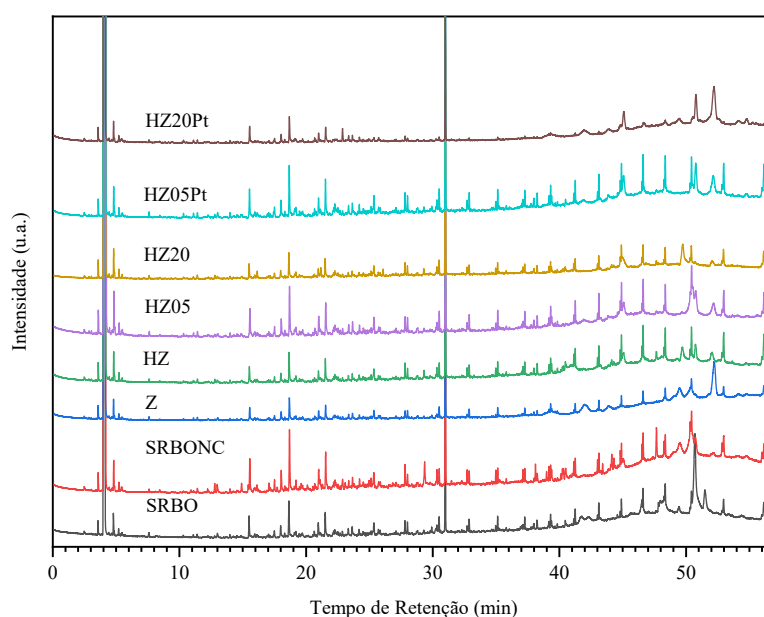
conversão parcial de hidrocarbonetos policíclicos. Na faixa de 750 a 660 cm^{-1} , a diminuição da intensidade dessas bandas sugere que o tratamento catalítico promove a fragmentação de cadeias alifáticas longas e sua conversão em compostos menores e mais apolares, reforçando o impacto da acidez e da impregnação metálica na eficiência da hidrodesoxigenação.

Na amostra HZ20Pt a desoxigenação se apresentou menos eficiente, com o aumento das bandas de hidroxila (3400 cm^{-1}) e carbonila ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$), indicando uma hidrogenólise e descarboxilação, mas permanência dos produtos no meio pode ter implicado na produção de ácidos carboxílicos. A atenuação das ligações C—O (1260 – 1050 cm^{-1}) sugere uma clivagem extensiva de fenóis e éteres, enquanto os deslocamentos na região de 1600 – 1510 cm^{-1} refletem modificações seletivas nas estruturas aromáticas. A menor intensidade na faixa de 750 – 660 cm^{-1} apontou para a fragmentação de cadeias alifáticas longas, favorecendo hidrocarbonetos e radicais mais leves.

6.1.3. Análise cromatográfica gasosa acoplada à espectrometria de massas

Os variados compostos orgânicos identificados nos produtos do processo de hidrodesoxigenação foram categorizados em grupos funcionais orgânicos, conforme mostrado na Figuras 6.3 e 6.4.

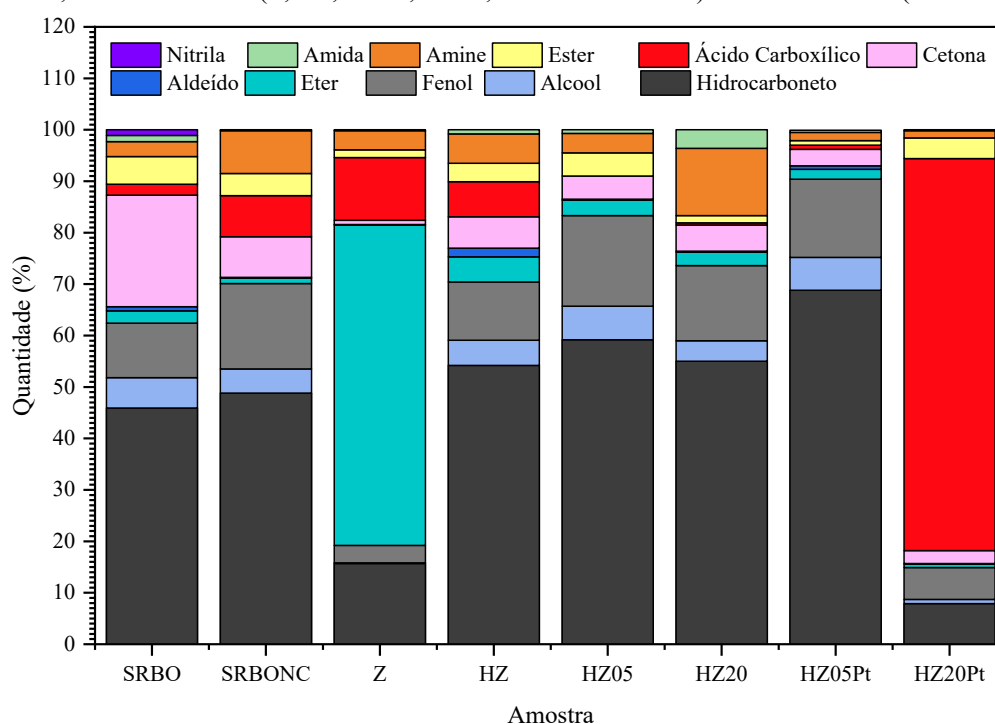
Figura 6.3. Cromatogramas de GC-MS das amostras de bio-óleo antes da reação (SRBO) e após as reações de HDO, com catalisador (Z, HZ, HZ05, HZ20, HZ05Pt e HZ20Pt) e não catalisada (SRBONC).



Na Figura 6.4 se nota que a reação não catalisada (SRBONC) foi utilizada como referência para avaliar o efeito térmico e a influência do hidrogênio na conversão do bio-

óleo de sisal. Embora algumas modificações químicas tenham ocorrido, a conversão foi limitada e pouco seletiva. O teor de hidrocarbonetos apresentou apenas um leve aumento, de 45,9% (SRBO) para 48,8% (SRBONC), enquanto fenóis (10,6% para 16,6%) e ácidos carboxílicos (1,0% para 8,0%) se acumularam, comprometendo a estabilidade do bio-óleo. O aumento nas aminas (8,3%) sugere que a degradação térmica de compostos nitrogenados intensificou sua formação. Esses resultados indicam que, na ausência de catalisador, o processo de hidrodesoxigenação (HDO) permanece limitado, reforçando a necessidade de materiais catalíticos adequados para melhorar a conversão e a seletividade.

Figura 6.4. Funções e compostos das amostras de bio-óleo antes da reação (SRBO) e após as reações de HDO, com catalisador (Z, HZ, HZ05, HZ20, HZ05Pt e HZ20Pt) e não catalisada (SRBONC).

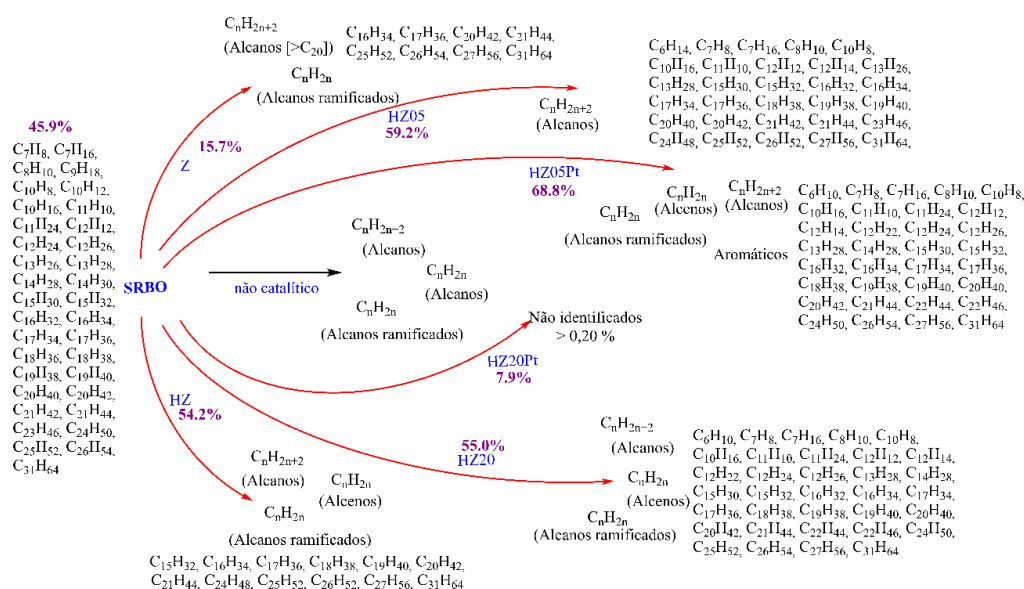


A reação não catalisada (SRBONC) foi utilizada como referência para avaliar o efeito térmico e a influência do hidrogênio na conversão do bio-óleo de sisal. Embora algumas modificações químicas tenham ocorrido, a conversão foi limitada e pouco seletiva. O teor de hidrocarbonetos apresentou apenas um leve aumento, de 45,9% (SRBO) para 48,8% (SRBONC), enquanto fenóis (de 10,6% para 16,6%) e ácidos carboxílicos (de 1,0% para 8,0%) se acumularam, comprometendo a estabilidade do bio-óleo. O aumento nas aminas (8,3%) sugere que a degradação térmica de compostos

nitrogenados intensificou sua formação. Esses resultados indicam que, na ausência de catalisador, o processo de hidrodesoxigenação (HDO) permanece limitado, reforçando a necessidade de catalisadores e condições reacionais suficientemente controlados para se alcançar satisfatória conversão e a seletividade.

O perfil dos hidrocarbonetos observados na reação catalítica com a amostra Z (teor de 15,7%) revela uma diminuição significativa de hidrocarbonetos de cadeia curta. Esse comportamento está provavelmente associado ao craqueamento inicial dessas moléculas, que favoreceu a formação de produtos gasosos e a posterior oxidação de intermediários mais leves em éteres, identificados como a fração predominante nesta amostra. Em contraste, os outros catalisadores demonstraram maior eficiência na produção de hidrocarbonetos, evidenciada pela distribuição mais ampla de espécies intermediárias e de cadeia longa, abrangendo números de carbono mais elevados, como ilustrado na Figura 6.5. Destaca-se também que o catalisador HZ05Pt alcançou o maior teor de hidrocarbonetos (68,8%), particularmente enriquecendo a faixa C₉–C₂₀. Por outro lado, a amostra HZ20Pt apresentou uma redução significativa no rendimento de hidrocarbonetos (7,9%), acompanhada por um acúmulo de ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados, indicando uma perda de eficiência catalítica, provavelmente devido à dessilicação excessiva e à degradação estrutural.

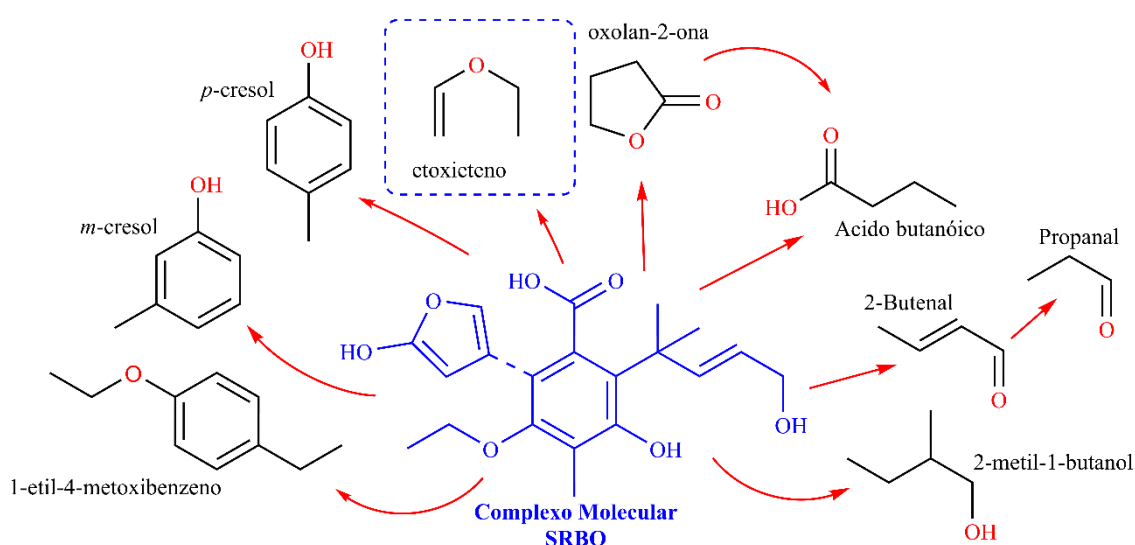
Figura 6.5. Diagrama esquemático dos principais produtos formados durante a HDO do SRBO.



A reação com a amostra Z apresentou o menor desempenho catalítico, destacando a necessidade da acidez no catalisador para a conversão do bio-óleo. O teor de

hidrocarbonetos alterou de 45,9% para 15,7%, enquanto os éteres se acumularam (de 8% para 62,3%), principalmente formando etoxieteno, conforme ilustrado na Figura 6.6, mostrando que a baixa densidade de sítios ácidos dificultou a conversão eficiente na remoção de compostos oxigenados. A alta retenção de ácidos carboxílicos (12,1%) destaca ainda mais essa limitação, indicando que a estrutura de Z, que é microporosa não modificada é insuficiente para a HDO, mesmo com algumas reações intermediárias descritas na Figura 6.6. Esses resultados demonstram que a microporosidade, por si só, não garante uma atividade catalítica significativa, sendo necessária a introdução de acidez para facilitar as reações desejadas.

Figura 6.6. Representação esquemática das vias de reação catalítica e dos produtos intermediários formados durante a hidredesoxigenação (HDO) de oxigenados complexos SRBO empregando Z.



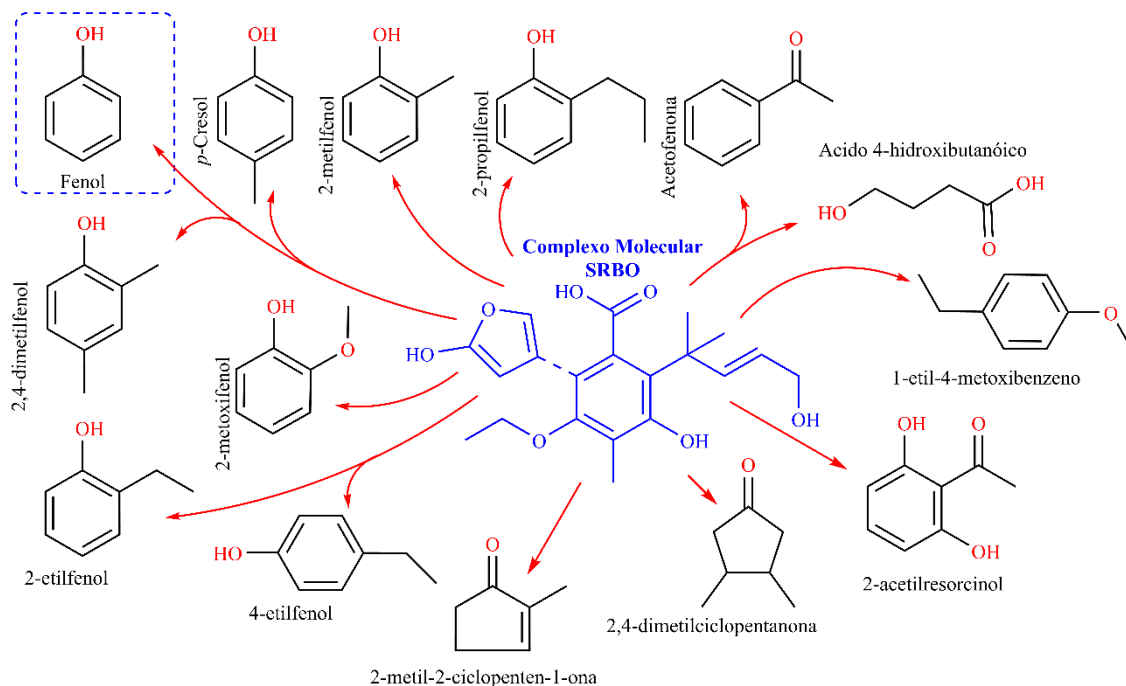
A transformação do catalisador Z em sua forma ácida (HZ) resultou em um aumento expressivo na produção de hidrocarbonetos (54,2%), evidenciando a eficácia dos sítios ácidos de Brønsted na conversão de compostos oxigenados. A diminuição substancial em cetonas (22,9% para 6,1%) sugere que o HZ promove reações de hidrogenação e craqueamento. A manutenção dos teores de fenóis (10,6% para 11,3%) e o aumento de ácidos carboxílicos (1,0% para 6,8%) indicam que, devido à ausência de um metal ativo no catalisador HZ, a conversão completa desses oxigenados foi limitada. A detecção de éteres (4,9%) e aminas (5,7%) sugere a presença de intermediários de hidredesoxigenação que permaneceram na fase líquida, reforçando a necessidade de um catalisador bifuncional para favorecer tanto a hidrogenação quanto a completa remoção de oxigênio.

Como ilustrado na Figura 6.6, os mecanismos catalíticos envolvem várias etapas principais. Entre elas estão a hidrogenação de grupos carbonila, como cetonas e aldeídos, convertendo-os em álcoois (exemplo: ciclohexanona em ciclohexanol). Além disso, ocorrem reações de hidrogenólise de funções fenólicas e etéreas, resultando na formação de hidrocarbonetos lineares e cíclicos. Além disso, ocorre a hidrogenólise de funções fenólicas e etéreas, promovendo a formação de hidrocarbonetos lineares e cíclicos. As reações de desoxigenação desempenham um papel central ao remover átomos de oxigênio na forma de água ou monóxido de carbono, convertendo compostos aromáticos oxigenados em aromáticos puros ou alcanos saturados. Outro processo importante é a fragmentação de estruturas moleculares maiores (craqueamento), que gera hidrocarbonetos mais leves, como pentanos e hexanos.

A hierarquização do ZSM-5 influenciou diretamente o desempenho catalítico, com dessilicação moderada (HZ05) mostrando-se mais eficaz do que dessilicação intensa (HZ20). O teor de hidrocarbonetos aumentou para 59,2% no HZ05, enquanto no HZ20 foi menor (55,0%), possivelmente devido à formação excessiva de macroporos, que pode ter reduzido a seletividade das reações. A conversão de cetonas foi mais eficiente em HZ05 (4,5%) do que em HZ20 (5,1%), e a eliminação completa de ácidos carboxílicos ocorreu apenas em HZ05. Aminas foram significativamente mais elevadas em HZ20 (13,1%) do que em HZ05 (3,8%), indicando que a estrutura mais porosa favoreceu a estabilização, permanência e difusão de compostos nitrogenados, mostrando menor eficiência em HDO.

A introdução de platina no HZ05 (HZ05Pt) aprimorou ainda mais a conversão de oxigenados, aumentando a fração de hidrocarbonetos para 68,8% enquanto reduz o teor de cetonas (3,2%), éteres (1,9%) e aldeídos (0,7%). Além disso, aminas e amidas foram minimizadas (1,6% e 0,4%, respectivamente), demonstrando que a platina atuou como um promotor na estabilização do bio-óleo. Por outro lado, a amostra HZ20Pt apresentou desempenho inferior, com uma queda drástica no teor de hidrocarbonetos (7,9%) e acúmulo excessivo de ácidos carboxílicos (76,2%). Esse comportamento sugere que a dessilicação excessiva comprometeu a seletividade das reações, favorecendo reações secundárias e reduzindo a eficiência catalítica na produção de hidrocarbonetos (Figura 6.7).

Figura 6.7. Representação esquemática das vias de reação catalítica e dos produtos intermediários formados durante a hidrodesoxigenação (HDO) de oxigenados complexos do bio-óleo utilizando HZ05Pt.



Na amostra HZ05Pt, as reações catalíticas envolveram várias vias de transformação chave. Estas incluem a hidrogenação de grupos funcionais insaturados, como C=C e C=O, formando álcoois e alcanos. Também ocorre a hidrogenólise de ligações C–O em compostos fenólicos e éteres, produzindo hidrocarbonetos e água como subprodutos. As reações de desoxigenação direta contribuíram ainda mais, eliminando átomos de oxigênio e gerando compostos mais estáveis e apolares. Além disso, rearranjos estruturais por meio da formação de ciclanos e isomerização, que transformaram intermediários oxigenados em cadeias lineares e anéis alifáticos mais termodinamicamente estáveis. O craqueamento parcial de anéis aromáticos e cadeias laterais também desempenharam um papel significativo, facilitando a geração de hidrocarbonetos mais leves com pesos moleculares mais baixos (SATO, 1997; PEREIRA et al., 2024; FELICZAK-GUZIŁ et al., 2024).

A análise de compostos contendo nitrogênio (aminas, amidas e nitrilos) nos diferentes produtos das reações catalíticas revelou baixa eficiência de hidrodesnitrogenação (HDN) nas condições testadas. Embora os compostos oxigenados tenham sido removidos de forma relativamente eficiente e a formação de hidrocarbonetos tenha aumentado, especialmente com o catalisador HZ05Pt, a conversão dos compostos

contendo nitrogênio foi limitada, provavelmente devido à baixa temperatura de reação, efeitos de viscosidade e outros fatores termoquímicos. Conforme indicado na Figura 6.4, os nitrocompostos permaneceram detectáveis em todas as amostras, mesmo após o tratamento catalítico, particularmente em HZ20, onde a dispersão de nitrogênio atingiu 18,1% dos compostos, enquanto a análise elementar mostrou apenas 3%. Este resultado sugere que, embora os catalisadores, particularmente o HZ05Pt, tenham favorecido fortemente a via de hidrodesoxigenação (HDO), os compostos contendo nitrogênio demonstraram resistência à conversão. Esses resultados destacam a necessidade de uma maior otimização dos sistemas catalíticos para possibilitar HDO e HDN simultaneamente, possivelmente envolvendo catalisadores bimetálicos como Ni e Mo, bem como o emprego de promotores específicos que atuem sobre as funções nitrogenadas, aumentando a carga de platina ou aumento da temperatura do sistema para condições próximas a 400 °C (PEREZ-ESTRADA et al., 2024; TIAN et al., 2024).

Os resultados mostram que o HZ05Pt foi o catalisador mais eficiente, promovendo maior conversão de compostos oxigenados e um aumento significativo na fração de hidrocarbonetos. A hierarquização moderada e a impregnação de metal mostraram-se essenciais para otimizar o HDO do bio-óleo de sisal, garantindo maior seletividade e estabilidade do produto. Como observado no HZ20Pt, a dessilicação excessiva comprometeu o desempenho catalítico, reforçando que a criação de mesoporos deve ser controlada para evitar a perda de sítios ativos e a formação de subprodutos indesejados.

6.1.4. Rendimento mássico de líquido

Os valores do rendimento mássico líquido se encontram na Tabela 6.3.

Tabela 6.3. Rendimento percentual do bio-óleo com: Na-ZSM-5(Z), H-ZSM-5 (HZ), dessilicação (HZ05 e HZ20) e platina impregnada (HZ05Pt e HZ20Pt).

Amostra	SRBONC	Z	HZ	HZ05	HZ20	HZ05Pt	HZ20Pt
X_i , SRBO (g)	15,01	15,10	15,20	15,10	15,00	15,00	15,00
X_f , oleosa (g)	14,25	14,30	14,05	12,80	13,90	12,60	13,10
aquosa (g)	0,00	0,20	0,00	1,00	0,40	0,20	1,30
Gasosa (g) ¹	0,75	0,60	1,15	1,30	0,70	2,20	0,60
X (%)	94,94	96,03	92,43	91,39	95,33	85,33	96,00

¹ Diferença entre massa de bio-óleo cru e bio-óleo tratado.

A análise dos resultados de conversão destaca a alta eficiência de catalisadores hierárquicos impregnados com platina na transformação de compostos oxigenados presentes no bio-óleo derivado do resíduo de sisal. O catalisador HZ20Pt obteve o maior desempenho no rendimento líquido, favorecendo reações alternativas hidrogenólise, descarboxilação, descarbonilação, craqueamento e reforma. Os menores valores de rendimento indicam a maior formação de frações gasosas, provavelmente pela formação de compostos de menor massa molecular como metano, etano, propano, butano e seus respectivos isômeros, além de monóxido e dióxido de carbonos das espécies químicas carboniladas e carboxiladas. Enquanto a amostra HZ20Pt apresentou a mais alta concentração de aquoso e alto valor de ácido carboxílico não reduzido.

O maior desempenho catalítico é principalmente atribuído à maior acessibilidade dos sítios ativos proporcionado pela arquitetura mesoporosa das zeólitas dessilicadas, além da acidez de Lewis da platina, que promove hidrogenação e remoção seletiva de oxigênio. A combinação sinérgica de acidez apropriada e atividade metálica garantiram mais elevadas taxas de conversão e também a formação de produtos com maior valor energético e estabilidade química aprimorada. Esses resultados confirmam a relevância das estratégias de hierarquização de poros e incorporação de metais na otimização do desempenho catalítico para o aprimoramento de bio-óleos.

6.1.5. Seletividade

Os valores de seletividade para hidrocarbonetos estão resumidos na Tabela 6.4, que categoriza os compostos identificados com base no comprimento da cadeia carbônica: C1–C5, C6–C8, C13–C20, C20–C30 e >C30. A zeólita em sua forma sódica (Z), caracterizada por baixa acidez de Brønsted, apresentou eficiência limitada na produção de hidrocarbonetos, com predominância de compostos na faixa de C₁₃–C₂₀. Os dados de seletividade relativa revelaram uma concentração de 53,67% nessa fração, que está compreendida na faixa típica do biodiesel, que é um fator desejável em HDO. Esse resultado indica que, na ausência de sítios ácidos suficientes, as reações de desoxigenação e craqueamento são significativamente restringidas.

Com a introdução de acidez de Brønsted via troca iônica (HZ), observou-se um aumento expressivo no rendimento global de hidrocarbonetos, especialmente na faixa de C₂₀–C₃₀, que atingiu uma concentração de 27,79% e seletividade relativa de 51,78%.

Esses resultados sugerem que os sítios ácidos de Brønsted favorecem reações de oligomerização e remoção de oxigênio. No entanto, a predominância de hidrocarbonetos mais pesados implica que o craqueamento permanece limitado em catalisadores com estrutura exclusivamente microporosa.

Tabela 6.4. Seletividade percentual a hidrocarbonetos (C_1 - C_5 , C_6 - C_8 , C_{13} - C_{20} , C_{20} - C_{30} e $>C_{30}$) do bio-óleo com e sem tratamento térmico e catalítico. Na-ZSM-5(Z), H-ZSM-5 (HZ), com dessilicação (HZ05 e HZ20) e com platina impregnada (HZ05Pt e HZ20Pt).

Teor de hidrocarbonetos identificados						
Cat./C(%)	C_1 - C_5	C_6 - C_8	C_9 - C_{12}	C_{13} - C_{20}	C_{20} - C_{30}	$>C_{30}$
Z	0,21	0,87	1,61	8,45	3,58	1,24
HZ	0,22	1,93	3,61	13,22	27,79	6,90
HZ05	ND	1,75	6,63	15,09	24,68	11,02
HZ20	ND	3,38	6,49	26,72	20,56	3,92
HZ05Pt	ND	2,09	10,94	21,23	27,15	7,40
HZ20Pt	ND	0,65	1,07	0,93	5,29	ND
Seletividade						
Z	1,33	5,54	10,20	53,67	22,71	7,88
HZ	0,40	3,60	6,73	24,64	51,78	12,85
HZ05	ND	2,95	11,20	25,51	41,72	18,63
HZ20	ND	6,14	11,80	48,58	37,39	7,14
HZ05Pt	ND	3,04	15,89	30,86	39,45	10,76
HZ20Pt	ND	8,22	13,52	11,70	66,56	ND

As modificações estruturais promovidas pela dessilicação controlada resultaram em diferentes comportamentos catalíticos. O catalisador HZ05 (dessilicação moderada) apresentou desempenho aprimorado na formação de frações intermediárias, especialmente nas faixas C_9 - C_{12} (6,63%) e C_{13} - C_{20} (15,09%), favorecendo uma distribuição mais ampla e eficiente dos produtos. Essa melhora está associada ao aumento da mesoporosidade, que facilita a difusão de moléculas maiores e melhora o acesso aos sítios ativos. No entanto, a dessilicação excessiva observada no catalisador HZ20 comprometeu a seletividade, resultando em uma distribuição mais restrita, com alta proporção de compostos nas faixas C_{13} - C_{20} (26,72%) e C_{20} - C_{30} (20,56%), porém com menor eficiência global. A perda da estrutura microporosa e a possível redução da força ácida explicam esse comportamento (FELICZAK-GUZIŁ et al., 2024).

O catalisador HZ05Pt apresentou o melhor desempenho entre todos os sistemas estudados, com elevada seletividade relativa nas faixas C_9 - C_{12} (15,89%) e C_{13} - C_{20} (30,86%), além de maior concentração total de hidrocarbonetos. Esse desempenho é atribuído à ação sinérgica entre os sítios ácidos e metálicos, que promovem simultaneamente a hidrogenação dos compostos oxigenados e o craqueamento de cadeias

mais longas. Em contraste, o catalisador HZ20Pt, embora contenha platina, apresentou baixa eficiência e seletividade relativa restrita à faixa C_{20} – C_{30} (66,56%), em razão da severa degradação estrutural causada pela dessilicação intensa, que reduziu a efetividade dos sítios catalíticos (GROEN et al., 2005; FELICZAK-GUZIŁ, 2018; PERON et al., 2019; PACHECO et al., 2025).

Capítulo 7 – CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou, de forma integrada, que resíduos industriais podem ser transformados em insumos de alto valor agregado para a produção de catalisadores capazes de promover a melhoria seletiva de bio-óleos lignocelulósicos oriundos da pirólise rápida. A sílica, extraída das cinzas leves de carvão mineral por meio de tratamento alcalino-hidrotérmico, apresentou rendimento em torno de 40% e pureza superior a 96%, o que confirmou a viabilidade técnica de uma rota que integra a mitigação de impactos ambientais aos princípios da economia circular. A conversão de um passivo ambiental abundante em matéria-prima reduz a dependência de precursores comerciais e os custos associados ao descarte inadequado das cinzas volantes.

Essa sílica alternativa foi empregada com sucesso como fonte de silício na síntese da zeólita ZSM-5, possibilitando tempos de cristalização mais curtos e condições de processo mais brandas. As análises de DRX, adsorção de N₂ e microscopia eletrônica comprovaram a formação da estrutura MFI com cristalinidade similar aos padrões de referência do IZA evidenciando que a substituição da sílica comercial por um precursor derivado de resíduo não compromete o desempenho do material.

A dessilicação controlada promoveu a geração de mesoporos nas amostras HZ05 e HZ20, aumentando a difusão interna e a acessibilidade aos sítios ácidos. Essa hierarquização textural mostrou-se fundamental para reações envolvendo moléculas oxigenadas volumosas presentes no bio-óleo de sisal, criando uma rede de poros bifuncionais que conciliou microporos seletivos com mesoporos facilitadores de transporte.

A impregnação de platina conferiu aos catalisadores uma dupla funcionalidade ácido-metálica (Brønsted /Lewis) aos catalisadores. O sistema HZ05Pt apresentou o melhor desempenho, convertendo seletivamente compostos oxigenados em frações de hidrocarbonetos C₁₃–C₂₀ e C₂₀–C₃₀, graças à forte interação entre sítios ácidos de Brønsted/Lewis e as nanopartículas de Pt uniformemente dispersas na superfície das zeólitas. As análises por GC-MS e FTIR confirmaram a diminuição de compostos fenólicos e ácidos carboxílicos, resultando em bio-óleos de maior estabilidade e valor energético. Em contraste, o catalisador HZ20Pt, apesar do teor de platina, exibiu menor atividade e seletividade restrita a C₂₀–C₃₀, consequência direta da degradação estrutural

imposta pela dessilicação excessiva, que comprometeu a eficiência dos sítios ativos, produzindo predominantemente moléculas de menor tamanho, com elevada concentração de compostos carbonílicos.

A integração dessas etapas, isto é, valorização de resíduos, síntese de zeólitas hierarquizadas, metalização controlada e testes em reator permanente, constitui uma contribuição relevante para o avanço de tecnologias de refino de bioprodutos. Além de comprovar a viabilidade técnica, o estudo reforça conceitos fundamentais de biorrefinaria, transição energética e descarbonização. Os resultados apontam caminhos concretos para a produção de combustíveis renováveis, em consonância com os princípios da química verde e do desenvolvimento sustentável. Dessa forma, os catalisadores desenvolvidos não apenas cumpriram os objetivos estabelecidos, mas também evidenciaram o potencial de estratégias baseadas em resíduos para promover processos catalíticos mais eficientes, economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis.

Capítulo 8 – PERSPECTIVAS

A continuidade deste trabalho poderá abranger investigações mais amplas sobre a extração e aplicação de sílica a partir de resíduos, bem como o aprimoramento dos sistemas catalíticos empregados na melhoria de bio-óleos lignocelulósicos. Propõe-se, em particular, avaliar a influência de variáveis operacionais, como a concentração da solução alcalina, a temperatura e o tempo de extração sobre o rendimento e a pureza da sílica obtida a partir da cinza de carvão mineral. Além disso, recomenda-se a investigação da viabilidade do aproveitamento de diferentes fontes de cinzas, tais como biomassa, carvão vegetal e resíduos industriais. Outras matrizes a base de silício residual provenientes de processos agroindustriais também devem ser consideradas. Essa abordagem visa ampliar o escopo de valorização de subprodutos abundantes na natureza e consolidar a integração das práticas de economia circular.

Outra linha de pesquisa envolve o estudo do impacto da variação da razão Si/Al na estrutura da zeólita ZSM-5, com foco nas alterações na densidade e na força dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. A análise dessas modificações deverá ser correlacionada ao desempenho catalítico em reações de hidrodesoxigenação, com ênfase na melhoria qualitativa do bio-óleo de pirólise, considerando parâmetros como seletividade, conversão e estabilidade térmica dos produtos obtidos.

Propõe-se, ainda, o desenvolvimento e a comparação de diferentes estratégias de hierarquização da zeólita ZSM-5, incluindo a dessilicação controlada, o emprego de agentes direcionadores de mesoporos e a síntese assistida por moldes orgânicos. Essas rotas deverão ser avaliadas quanto à sua capacidade de otimizar a difusividade e a acessibilidade aos sítios ativos, visando a redução de reagentes de alto custo e ao aumento da eficiência catalítica na conversão do bio-óleo em frações de maior valor agregado.

Por fim, recomenda-se investigar a influência de distintos métodos de impregnação, como as rotas via úmida, incipiente e fotoquímica, bem como a incorporação de diferentes metais (Pt, Pd, Ni, Co, Mo, entre outros), isoladamente ou em sistemas bimetálicos ou trimetálicos. A modificação da superfície das zeólitas por meio dessas estratégias poderá conferir múltiplas funcionalidades catalíticas, tais como caráter ácido-metálico, redox e hidrogenante, contribuindo para o aprimoramento do desempenho dos catalisadores na conversão do bio-óleo, especialmente em termos de seletividade, estabilidade e resistência à desativação.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; UMAR, R.; JUAHIR, H.; KHATOON, H.; ENDUT, A. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1040–1051, 2017. [<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008>].

ADILINA, I. B.; RINALDI, N.; SIMANUNGKALIT, S. P.; AULIA, F.; OEMRY, F.; STENNING, G. B.; SILVERWOOD, I. P.; PARKER, S. F. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a bio-oil model compound over pillared clay-supported nickel–molybdenum catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 35, p. 21429–21439, 2019. [<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01890>].

ADJAYE, J. D.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons: effect of mixtures of HZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution. **Fuel Processing Technology**, v. 48, n. 2, p. 115–143, 1996. [[https://doi.org/10.1016/0378-3820\(95\)00088-7](https://doi.org/10.1016/0378-3820(95)00088-7)].

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; RODRÍGUEZ, J. M. Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. **Microporous and mesoporous materials**, v. 75, n. 1-2, p. 41–49, 2004.

AHMADI, S.; YUAN, Z.; ROHANI, S.; XU, C. Effects of nano-structured CoMo catalysts on hydrodeoxygenation of fast pyrolysis oil in supercritical ethanol. **Catalysis Today**, v. 269, p. 182–194, 2016. [<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.040>].

ALEXANDRI, M.; SCHNEIDER, R.; PAPAPOSTOULOU, H.; LADAKIS, D.; KOUTINAS, A.; VENUS, J. Restructuring the conventional sugar beet industry into a novel biorefinery: fractionation and bioconversion of sugar beet pulp into succinic acid and value-added coproducts. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 7, p. 6569–6579, 2019. [<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06536>].

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Ministério de Minas e Energia. **Anuário Estatístico 2024 - Dados Abertos**. Rio de Janeiro: ANP, 2025. Disponível em: [<http://www.anp.gov.br>].

ARAÚJO, L. M.; SANTOS, M. A.; BRANDÃO, S. T.; LIMA, S. B.; PIRES, C. A. M. Study of the pectin influence on bio-oil produced from sisal residue pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 170, p. 105906, 2023.

ARDIYANTI, A. R.; BYKOVA, M. V.; KHROMOVA, S. A.; YIN, W.; VENDERBOSCH, R. H.; YAKOVLEV, V. A.; HEERES, H. J. Ni-based catalysts for the hydrotreatment of fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 3, p. 1544–1554, 2016. [<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02223>].

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. **U.S. Patent**, n. 3,702,886, 14 nov. 1972.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BIOGÁS E METANO (ABBM). **RenovaBio – Biocombustíveis 2030**. Santa Cruz do Sul (RS): ABBM, 2016.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.

BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. New York: Freeman & Company, 2012.

BAKER, E. G.; ELLIOT, D. C. Catalytic hydrotreating of biomass-derived oils. In: SOLTES, E. J.; MILNE, T. A. (ed.). **Pyrolysis oils from biomass**. Washington, DC: American Chemical Society, 1988.

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

BAN, T.; OKADA, K. Structure refinement of mullite by the Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 1, p. 227-230, 1992.

BAN, Takayuki; OKADA, Kiyoshi. Structure refinement of mullite by the Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 1, p. 227-230, 1992. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05473.x>.

BARANAK, M.; GÜRÜNLÜ, B.; SARIOĞLAN, A.; ATAÇ, Ö.; ATAĞÜL, H. Low acidity ZSM-5 supported iron catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 207, p. 57-64, 2013. [<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.002>].

BARRER, R. M. Measurement of diffusion and thermal conductivity "constants" in non-homogeneous media, and in media where these "constants" depend respectively on concentration or temperature. **Proceedings of the Physical Society**, v. 58, n. 3, p. 321-331, 1946. [<https://doi.org/10.1088/0959-5309/58/3/304>].

BARROSO-MARTÍN, I.; ROLDÁN, M. A.; YUSTE, M. A.; LOURENÇO, J. M.; AZEVEDO, J. L.; MARTÍNEZ, C. E. An overview of catalysts for the hydrodeoxygenation reaction of model compounds from lignocellulosic biomass. **IET Renewable Power Generation**, v. 16, n. 14, p. 3009–3022, 2022.

BENÉS, M.; BILBAO, R.; SANTOS, J. M.; MELO, J. A.; WISNIEWSKI, A. J.; FONTS, I. Hydrodeoxygenation of lignocellulosic fast pyrolysis bio-oil: Characterization of the products and effect of the catalyst loading ratio. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 5, p. 4272–4286, 2019. [<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00265>].

BEZERGIANI, S.; DIMITRIADIS, A.; KIKHTYANIN, O.; KUBIČKA, D. Refinery co-processing of renewable feeds. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 68, p. 29-64, 2018. [<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.03.001>].

BJELIĆ, A.; GRILC, M.; HUŠ, M.; LIKOZAR, B. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C, and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modeling and quantitative structure-activity relationships. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 305–320, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.107>].

BRASIL. Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 27 dez. 2017.

BRIDGWATER, Anthony V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012. [<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>].

BRINKER, J. C.; SCHERER, G. W. **Sol–Gel Science: The physics and chemistry of sol–gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990.

BUGGE, M. M.; HANSEN, T.; KLITKOU, A. What is the bioeconomy? A review of the literature. **Sustainability**, v. 8, n. 7, p. 691, 2016. [<https://doi.org/10.3390/su8070691>].

BUI, V. N.; LAURENTI, D.; AFANASIEV, P.; GEANTET, C. 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. [<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.006>].

BURKETT, S. L.; DAVIS, M. E. Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: an investigation by intermolecular ¹H-29Si CP MAS NMR. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 17, p. 4647-4653, 1994.

BYARO, Mwoya. Impacts of climate change and non-renewable energy consumption on health in sub-Saharan Africa: transmission channels and policy response. **Next Research**, p. 100385, 2025. DOI: [<https://doi.org/10.1016/j.nexres.2025.100385>]

CAMPOS, A. F.; CAROLINO, J.; PAGEL, U. R. Análise dos desdobramentos da política nacional de biocombustíveis (RenovaBio) no cenário brasileiro. In: CARLOS DA SILVA, H. **Meio ambiente, recursos hídricos e saneamento ambiental**. Ponta Grossa, PR: Atena, 2020. p. 388–416.

CARDOSO, A. M.; HORN, M. B.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M.; PIRES, M. Integrated synthesis of zeolites 4A and Na–P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 69-77, 2015. [<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.018>].

CARMONA, H. D. P.; HORÁČEK, J.; TIŠLER, Z.; AKHMETZYANOVA, U. Sulfur free supported MoCx and MoNx catalysts for the hydrotreatment of atmospheric gasoil and its blends with rapeseed oil. **Fuel**, v. 254, p. 115582, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115582>].

CARRIER, M.; JOUBERT, J. E.; DANJE, S.; HUGO, T.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J. H. Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality.

Bioresource technology, v. 150, p. 129-138, 2013. [https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.134].

ČEJKA, J.; MORRIS, R. E.; NACHTIGALL, P. **Zeolites in Catalysis: Properties and Applications**. Croydon: Royal Society Chemistry, 2017.

CHAIHAD, N.; SITUMORANG, Y. A.; ANNIWAER, A.; KURNIA, I.; KARNJANAKOM, S.; KASAI, Y.; ABUDULA, A.; REUBROYCHAROEN, P.; GUAN, G. Preparation of various hierarchical HZSM-5 based catalysts for in-situ fast upgrading of bio-oil. *Renewable Energy*, v. 169, p. 283-292, 2021. [https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.01.013].

CHAO, K. J.; LIN, J. C.; WANG, Y.; LEE, G. H. Single crystal structure refinement of TPA ZSM-5 zeolite. *Zeolites*, v. 6, n. 1, p. 35-38, 1986. [https://doi.org/10.1016/0144-2449(86)90034-3].

CHE, Q.; YANG, M.; WANG, X.; YANG, Q.; CHEN, Y.; CHEN, X.; CHEN, W.; HU, J.; ZENG, K.; YANG, H.; CHEN, H. Preparation of mesoporous ZSM-5 catalysts using green templates and their performance in biomass catalytic pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 289, p. 121729, 2019. [https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121729].

CHEN, L.; LI, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, Q.; WANG, T.; MA, L. Mechanistic insights into the effects of support on the reaction pathway for aqueous-phase hydrogenation of carboxylic acid over the supported Ru catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 478, p. 117–128, 2014. [https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.025].

CHENG, Y.; LIAO, R. H.; LI, J. S.; SUN, X. Y.; WANG, L. J. J. Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. *Journal of materials processing technology*, v. 206, n. 1-3, p. 445-452, 2008.

CHENG, Y.; SHAN, H.; GUO, P.; LI, H. Review and outlook on regulation of catalyst activity, selectivity, and stability for biomass hydrodeoxygenation reaction in an aqueous environment. *Energy & Fuels*, v. 38, n. 8, p. 6644–6658, 2024.

CHIODO, V.; ZAFARANA, G.; MAISANO, S.; FRENI, S.; URBANI, F. Pyrolysis of different biomass: direct comparison among Posidonia Oceanica, Lacustrine Alga and White-Pine. *Fuel*, v. 164, p. 220-227, 2016.

CHOI, J.-S.; ZACHER, A. H.; WANG, H.; OLARTE, M. V.; ARMSTRONG, B. L.; MEYER, H. M.; SOYKAL, I. I.; SCHWARTZ, V. Molybdenum carbides, active and in situ regenerable catalysts in hydroprocessing of fast pyrolysis bio-oil. *Energy & Fuels*, v. 30, p. 5016–5026, 2016. [https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00937].

CHOI, Y. S.; JOHNSTON, P. A.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H.; LEE, K.-H. Detailed characterization of red oak-derived pyrolysis oil: Integrated use of GC, HPLC, IC, GPC, and Karl-Fischer. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 110, p. 147-154, 2014. [https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.004].

CORDERO-LANZAC, T.; PALOS, R.; ARANDES, J. M.; CASTAÑO, P.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T.; BILBAO, J. Stability of an acid-activated

carbon-based bifunctional catalyst for the raw bio-oil hydrodeoxygenation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 389–399, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.018>.

COSTA, M. C. S.; SILVA, R. B.; VASCONCELOS, T. R.; FARIAS, T. L.; ALMEIDA, J. M. A. Thermal and catalytic pyrolysis of coconut residues for bio-oil production. **Renewable Energy**, v. 191, p. 439-446, 2022.

COUMANS, F. J. A. G.; MEZARI, B.; HENSEN, E. J. M. Identifying the Role of Brønsted and Lewis Acid Sites in the Diels-Alder Cycloaddition of 2, 5-DMF and Ethylene. **ChemCatChem**, v. 16, n. 2, p. e202301216, 2024.

CUI, M.; MU, Y.; ZHANG, S.; WANG, L.; MENG, C. Mechanistic study on the synthesis of ZSM-5 from a layered silicate magadiite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 265, p. 63-69, 2018. [<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.01.036>].

CULLITY, Bernard Dennis. **Elements of X-ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing, 1956.

CUNHA, S. G.; LIMA, S. B.; PIRES, C. A.; RANGEL, M. C. Degradação fotocatalítica de fenol sobre óxidos de ferro suportados em carvões ativados oriundos do sisal. **Congresso Brasileiro de Catálise**, São Paulo, 1-5 setembro, 2019.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & fuels**, v. 18, n. 2, p. 590-598, 2004. [<https://doi.org/10.1021/ef034067u>].

DAMIÃO XAVIER, F.; SANTOS BEZERRA, G.; FLORENTINO MELO SANTOS, S.; SOUSA CONRADO OLIVEIRA, L.; SILVA, F. L. H.; SILVA, A. J. O.; MARIA CONCEIÇÃO, M. Evaluation of the simultaneous production of xylitol and ethanol from sisal fiber. **Biomolecules**, v. 8, n. 1, p. 2, 2018. [<https://doi.org/10.3390/biom8010002>].

DEMIRAL, I.; KUL, S. Ç. Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: characterization of bio-oil and char. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 17-24, 2014. [<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.02.020>].

DEMIRBAS, A. Biodiesel from oilgae, biofixation of carbon dioxide by microalgae: a solution to pollution problems. **Applied Energy**, v. 88, p. 3541-3547, 2010 . [<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.050>].

DEVANEY, L.; HENCHION, M. Consensus, caveats and conditions: International learnings for bioeconomy development. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 1400-1411, 2018. [<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.047>]

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695-716, 2018. [<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>].

DOKANIA, A.; DUTTA CHOWDHURY, A.; RAMIREZ, A.; TELALOVIC, S.; ABOU-HAMAD, E.; GEVERS, L.; RUIZ-MARTINEZ, J.; GASCON, J. Acidity

modification of ZSM-5 for enhanced production of light olefins from CO₂. **Journal of Catalysis**, v. 381, p. 347-354, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.021>].

DUAN, H.; DONG, J.; GU, X.; PENG, Y. K.; CHEN, W.; ISSARIYAKUL, T.; MYERS, W. K.; LI, M. J.; YI, N.; KILPATRICK, A. F. R.; WANG, Y.; ZHENG, X.; JI, S.; WANG, Q.; FENG, J.; CHEN, D.; LI, Y.; BUFFET, J. C.; LIU, H.; TSANG, S. C. E.; O'HARE, D. Hydrodeoxygenation of water-insoluble bio-oil to alkanes using a highly dispersed Pd–Mo catalyst. **Nature Communications**, v. 8, art. 591, 2017.

DUAN, P.; ZHANG, C.; WANG, F.; FU, J.; LU, X.; XU, Y.; SHI, T. Activated carbons for the hydrothermal upgrading of crude duckweed bio-oil. *Catalysis Today*, v. 274, p. 73–81, 2016. [<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.046>].

DUSSELIER, M.; DEIMUND, M. A.; SCHMIDT, J. E.; DAVIS, M. E. Methanol-to-olefins catalysis with hydrothermally treated zeolite SSZ-39. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 10, p. 6078-6085, 2015. [<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01133>].

DWIATMOKO, A. A.; KIM, I.; JAE, J.; HA, J.-M.; SUH, D. J. Hydrodeoxygenation of bio-oil using ruthenium catalysts supported on activated carbon. **Catalysis Today**, v. 265, p. 192–198, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.030> .

EKARDT, F. Foundations in Natural Science, Economics and Epistemology: Problems, Categories, Strategies, and the Issue of Growth. In: **Sustainability**. Cham: Springer, 2020. [<https://doi.org/10.1007/978-3-030-55628-1>].

ELKASABI, Y.; MULLEN, C. A.; PIGHINELLI, A. L. M. T.; BOATENG, A. A. Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 123, p. 11–18, 2014. [<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.039>].

ELLIOT, D. C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. **Energy and Fuels**, v.21, n.3, p.1792-1815, 2007. [<https://doi.org/10.1021/ef070044u>].

ELLIOTT, Douglas C. Biofuel from fast pyrolysis and catalytic hydrodeoxygenation. **Current opinion in chemical engineering**, v. 9, p. 59-65, 2015. [<https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.08.008>].

ENGTRAKUL, C.; MUKARAKATE, C.; STARACE, A. K.; MAGRINI, K. A.; ROGERS, A. K.; YUNG, M. M. Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors. **Catalysis Today**, v. 269, p. 175-181, 2016. [<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.046>].

ENRIQUEZ, J. Genomics and the world's economy. **Science**, v. 281, n. 5379, p. 925–926, 1998. [<https://doi.org/10.1126/science.281.5379.925>].

FABA, L.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Role of the support on the performance and stability of Pt-based catalysts for furfural-acetone adduct hydrodeoxygenation. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 1473–1484, 2015. [<https://doi.org/10.1039/c4cy01360c>].

FANGKOCH, S.; BOONKUM, S.; RATCHAHAT, S.; KOO-AMORNPATTANA, W.; EIAD-UA, A.; KIATKITTIPONG, W.; KLYSUBUN, W.; SRIFA, A.; FAUNGNAWAKIJ, K.; ASSABUMRUNGRAT, S. Solvent-free hydrodeoxygenation of triglycerides to diesel-like hydrocarbons over Pt-decorated MoO₂ catalysts. **ACS Omega**, v. 5, p. 6956-6966, 2020. [<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00326>].

FELICZAK-GUZIŁ, A. *Hierarchical zeolites: synthesis and catalytic properties*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 33–45, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.030>.

FELICZAK-GUZIŁ, A. Hierarchical zeolites: synthesis and catalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 33-45, 2018. [<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.049>].

FERMOSO, J.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Advanced biofuels production by upgrading of pyrolysis bio-oil. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 6, n. 4, p. e245, 2017. [<https://doi.org/10.1002/wene.245>].

FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v. 46, p. 210-213, 2000.

GANS, P. **Vibrational molecules an introduction to the interpretation of infrared and Raman spectra**. London: William Clowes & Sons Limited, 1971.

GATES, B. C. **Catalytic chemistry**. New York: Wiley, 1992. 458 p.

GAYUBO, A. G.; AGUAYO, A. T.; ATUTXA, A.; AGUADO, R.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. II. Aldehydes, ketones, and acids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 11, p. 2619-2626, 2004. [<https://doi.org/10.1021/ie034085p>].

GAYUBO, A. G.; AGUAYO, A. T.; ATUTXA, A.; VALLE, B.; BILBAO, J. Undesired components in the transformation of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite catalyst. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, p. 1244-1251, 2005.

GHORBANNEZHAD, P.; KOOL, F.; RUDI, H.; CEYLAN, S. Sustainable production of value-added products from fast pyrolysis of palm shell residue in tandem micro-reactor and pilot plant. **Renewable Energy**, v. 145, p. 663-670, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.063>].

GOLLAKOTA, A. R.; REDDY, M.; SUBRAMANYAM, M. D.; KISHORE, N. A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1543-1568, 2016. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.180>].

GRAÇA, I.; CARMO, A. M.; LOPES, J. M.; RIBEIRO, M. F. Improving HZSM-5 resistance to phenolic compounds for the bio-oils/FCC feedstocks co-processing. **Fuel**, v. 140, p. 484-494, 2015. [<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.087>].

GRECCO, S. T. F.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; RANGEL, M. C. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, p. 131-142, 2013. [<https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100023>].

GRIER, D.; MCCARTHY, G. **ICDD Grant-in-Aid**. Fargo: North Dakota State University, 1991.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; MOULIJN, J. A.; PEREZ-RAMIREZ, J. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent. **Chemistry—A European Journal**, v. 11, n. 17, p. 4983-4994, 2005. [<https://doi.org/10.1002/chem.200401066>].

GUO, C.; RAO, K. T. V.; YUAN, Z.; HE, S.; ROHANI, S.; XU, C. Hydrodeoxygenation of fast pyrolysis oil with novel activated carbon-supported NiP and CoP catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 178, p. 248–259, 2018. [<https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.12.048>].

HAN, X.; GUO, Y.; LIU, X.; XIA, Q.; WANG, Y. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: A mini review. *Catalysis Today*, v. 319, p. 2-13, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.013>].

HAN, Y.; GHOLIZADEH, M.; TRAN, C. C.; KALIAGUINE, S.; LI, C. Z.; OLARTE, M.; GARCIA-PEREZ, M. Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 195, p. 106140, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106140>].

HITA, I.; CORDERO-LANZAC, T.; BONURA, G.; CANNILLA, C.; ARANDES, J. M.; FRUSTERI, F.; BILBAO, J. Hydrodeoxygenation of raw bio-oil towards platform chemicals over FeMoP/zeolite catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 80, p. 392-400, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.019>].

HITA, I.; FABÁ, L.; DÍEZ, M. A.; ORDÓÑEZ, S. Hydrodeoxygenation of raw bio-oil over catalysts based on Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 80, p. 392-400, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.019>].

HO, S.; LEE, J. H.; CHOI, I. G.; CHOI, J. W. Enhancement of bio-oil hydrodeoxygenation activity over Ni-based bimetallic catalysts supported on SBA-15. **Renewable Energy**, v. 149, p. 1-10, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.027>].

HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. John Wiley & Sons, 2013.

HOLLMAN, G. G.; STEENBRUGGEN, G.; JANSSEN-JURKOVIČOVÁ, M. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. **Fuel**, v. 78, n. 10, p. 1225-1230, 1999. [[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00010-9)].

HONG, Do-Young et al. Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts. **Chemical Communications**, v. 46, n. 7, p. 1038-1040, 2010.

HU, J.; CADHAM, W. J. Will biomass be used for bioenergy or transportation biofuels? What drivers will influence biomass allocation. **Frontiers of Agricultural Science and Engineering**, v. 4, n. 4, p. 473-481, 2017. [<https://doi.org/10.15302/J-FASE-2017162>].

HUANG, L.; WEI, L.; ZHAO, X.; CHENG, S.; JULSON, J.; CAO, Y.; GU, Z. Advanced catalytic bio-oil upgrading methods. *Energy Conversion and Management*, v. 115, p. 8–16, 2016. [<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.018>].

HUANG, Y.; WEI, L.; ZHAO, X.; CHENG, S.; JULSON, J.; CAO, Y.; GU, Z. Upgrading pine sawdust pyrolysis oil to green biofuels by HDO over zinc-assisted Pd/C catalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 115, p. 8-16, 2016. [<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.049>].

HUYNH, Thuan Minh et al. Hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil on non-noble bimetallic nickel-based catalysts. **ChemCatChem**, v. 6, n. 7, p. 1940-1951, 2014.

HYVÄKKÖ, U.; MALTARI, R.; KAKKO, T.; KONTRO, J.; MIKKILÄ, J.; KILPELÄINEN, P.; ENQVIST, E.; TIKKA, P.; HILDEN, K.; NOUSIAINEN, P.; SIPIÄ, J. On the effect of hot-water pretreatment in sulfur-free pulping of aspen and wheat straw. **ACS Omega**, v. 5, n. 1, p. 265-273, 2020. [<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03027>].

INGRAO, C.; BACENETTI, J.; BEZAMA, A.; BLOK, V.; GELDERMANN, J.; GOGGIO, P.; KOUKIOS, E. G.; LINDNER, M.; NEMECEK, T.; SIRACUSA, V.; ZABANIOTOU, A.; HUISINGH, D. Agricultural and forest biomass for food, materials and energy: bio-economy as the cornerstone to cleaner production and more sustainable consumption patterns for accelerating the transition towards equitable, sustainable, post fossil-carbon societies. **Journal of Cleaner Production**, v. 117, p. 4-6, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.066>.

IZA: International Zeolite Association. www.iza-structure.org, acessado em 23/11/2019.

JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; DALAI, A. K. Bio-oil valorization: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 91-106, 2013. [<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.036>].

JAMBEIRO, T. A.; SILVA, M. F. S.; PEREIRA, L. G. G.; VASCONCELOS, D. da S.; SILVA, G. B.; FIGUEIREDO, M. B.; LIMA, S. B.; PIRES, C. A. M. Fast pyrolysis of sisal residue in a pilot fluidized bed reactor. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 9, p. 9478-9492, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01718>.

JIANG, B.; ZHU, T.; SONG, H.; LI, F. Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization over Fe-promoted Ni₂P/SBA-15 catalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 806, p. 254–262, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.242>].

JIANG, H.; CHENG, Z.; ZHAO, T.; LIU, M.; ZHANG, M.; LI, J.; HU, M.; ZHANG, L.; LI, J. Pyrolysis kinetics of spent lark mushroom substrate and characterization of bio-oil obtained from the substrate **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 259-266, 2014. [<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.08.006>].

JIN, W.; PASTOR-PÉREZ, L.; SHEN, D.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; GU, S.; RAMIREZ, R. T. Catalytic upgrading of biomass model compounds: novel approaches and lessons learnt from traditional hydrodeoxygenation—a review. **ChemCatChem**, v. 11, n. 3, p. 924-960, 2019. [<https://doi.org/10.1002/cctc.201801722>].

JIN, W.; PASTOR-PÉREZ, L.; VILLORA-PICO, J. J.; PASTOR-BLAS, M. M.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; GU, S.; CHARISIOU, N. D.; PAPAGERIDIS, K.; GOULA, M. A.; REINA, T. R. Catalytic conversion of palm oil to bio-hydrogenated diesel over novel N-doped activated carbon supported Pt nanoparticles. **Energies**, v. 13, n. 132, 2020. [<https://doi.org/10.3390/en13010132>].

KAGEL, R. O.; NYQUIST, R. A. **Infrared Spectra of Inorganic Compounds**; Academic Press: New York, 1971.

KALUZA, L.; KARBAN, J.; GULKOVA, D. Activity and selectivity of Co (Ni) Mo sulfides supported on MgO, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, MCM-41 and activated carbon in parallel hydrodeoxygenation of octanoic acid and hydrodesulfurization of 1-benzothiophene. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 127, n. 2, p. 887-902, 2019. [<https://doi.org/10.1007/s11144-019-01630-9>].

KANAUJIA, P. K.; SHARMA, Y. K.; GARG, M. O.; TRIPATHI, D.; SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55-74, 2014. [<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.001>].

KAY LUP, A. N.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Atmospheric hydrodeoxygenation of phenol as pyrolytic-oil model compound for hydrocarbon production using Ag/TiO₂ catalyst. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 6, e2392, 2019. [<https://doi.org/10.1002/apj.2293>]

KIHARA, Kuniaki. An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure. **European Journal of Mineralogy**, v. 2, n. 1, p. 63-77, 1990.

KIHARA, Kuniaki. An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure. **European Journal of Mineralogy**, v. 2, n. 1, p. 63-77, 1990.

KIM, I.; DWATMOKO, A. A.; JAE, J.; HA, J.-M.; SUH, D. J.; CHOI, J.-K. Upgrading of sawdust pyrolysis oil to hydrocarbon fuels using tungstate-zirconia-supported Ru catalysts with less formation of cokes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 74–81, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.013>.

KIM, J. H.; JUNG, J. M.; CHO, S. H.; TSANG, Y. F.; WANG, C. H.; LEE, J.; KWON, E. E. Upgrading bio-heavy oil via esterification of fatty acids and glycerol. **Journal of Cleaner Production**, v. 217, p. 633-638, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.178>].

KIM, S. D.; NOH, S. H.; SEONG, K. H.; KIM, W. J. Compositional and kinetic study on the rapid crystallization of ZSM-5 in the absence of organic template under stirring. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 72, p. 185-192, 2004. [<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.05.006>].

KIVAISI, A.; MSHANDETE, A. Exploring technological strategies for valorization of solid sisal waste: A research review. **Tanzania Journal of Science**, v. 43, n. 1, p. 47-62, 2017. [<https://doi.org/10.4314/tjs.v43i1.5>].

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. New York: Wiley-Interscience, 1974.

KOIKE, N.; HOSOKAI, S.; TAKAGAKI, A.; NISHIMURA, S.; KIKUCHI, R.; EBITANI, K.; SUZUKI, Y.; OYAMA, S. T. Upgrading of pyrolysis bio-oil using nickel phosphide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 333, p. 115–126, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.022>.

KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H.; MEIER, W. M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. **Nature**, v. 272, p. 437-438, 1978. [<https://doi.org/10.1038/272437a0>].

KON, K.; ONODERA, W.; SHIMIZU, K. Selective hydrogenation of levulinic acid to valeric acid and valeric biofuels by a Pt/HMFI catalyst. *Catalysis Science & Technology*, v. 4, n. 9, p. 3227-3234, 2014. [<https://doi.org/10.1039/C4CY00504J>].

KONG, D.; GAO, Y.; SONG, S.; JIANG, R. Kinetics and Mechanism of SiO₂ Extraction from Acid-Leached Coal Gangue Residue by Alkaline Hydrothermal Treatment. **Materials**, v. 17, n. 17, p. 4168, 2024.

LAOUGÉ, Z. B.; ÇİĞGIN, A. S.; MERDUN, H. Optimization and characterization of bio-oil from fast pyrolysis of Pearl Millet and Sida cordifolia L. by using response surface methodology. **Fuel**, v. 276, p. 117842, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117842>.

LAU, L. Y. **Processo de preparação de zeólito tipo ZSM-5**. Depositante: Petróleo Brasileiro S/A – Petrobrás (BR/RJ). Procurador: Affonso Celso M. de Paula. BR PI n. 8506248, Depósito: 13 mar. 1985. Concessão: 30 jun. 1987.

LE, T. S.; LE VAN MAO, R. Preparation of fluorinated-desilicated ZSM-5 zeolites with high surface acidity properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 34, n. 1, p. 93-97, 2000. [[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00233-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00233-8)].

LI, S.; ZHANG, S.; FENG, Z.; YAN, Y. Coke formation in the catalytic cracking of bio-oil model compounds. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, n. 1, p. 240-247, 2015. [<https://doi.org/10.1002/ep.12038>].

LI, W.; CAO, J.; YANG, J.; WANG, Z.; YANG, Y. Production and characterization of lignocellulosic fractions from sisal waste. **Industrial Crops and Products**, v. 160, p. 113109, 2021. [<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113109>].

LI, W.; WANG, H.; WU, X.; BETANCOURT, L. E.; TU, C.; LIAO, M.; CUI, X.; LI, F.; ZHENG, J.; LI, R. Ni/hierarchical ZSM-5 zeolites as promising systems for phenolic bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation. **Fuel**, v. 274, p. 117859, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117859>].

LI, Z.; JIANG, E.; XU, X.; SUN, Y.; TU, R. Hydrodeoxygenation of phenols, acids, and ketones as model bio-oil for hydrocarbon fuel over Ni-based catalysts modified by Al, La and Ga. **Renewable Energy**, v. 146, p. 1991-2007, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.012>].

LI, Z.; XU, X.; JIANG, E.; HAN, P.; SUN, Y.; ZHOU, L.; ZHONG, P.; FAN, X. Alkane from hydrodeoxygenation (HDO) combined with in-situ multistage condensation of biomass continuous pyrolysis bio-oil via mixed supports catalyst Ni/HZSM-5- γ -Al₂O₃. **Renewable Energy**, v. 149, p. 535-548, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.035>].

LIAO, H.; YE, X.; LU, Q.; DONG, C. Overview of bio-oil upgrading via catalytic cracking. **Advanced Materials Research**, v. 827, p. 25-29, 2014. [<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.827.25>].

LIU, M.; YOKOI, T.; YOSHIOKA, M.; IMAI, H.; KONDO, J. N.; TATSUMI, T. Differences in Al distribution and acidic properties between RTH-type zeolites synthesized with OSDAs and without OSDAs. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 9, p. 4155-4164, 2014. [<https://doi.org/10.1039/C3CP54858A>].

LIU, Z.-H.; LIU, H.; XU, T.; ZHAO, Z.-M.; RAGAUSKAS, A. J.; LI, B.-Z.; YUAN, J. S.; YUAN, Y.-J. Lignin valorization reshapes sustainable biomass refining. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 211, p. 115296, 2025. [<https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.115296>].

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001. [<https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600017>].

LUO, W.; BRUIJNINCX, P. C.; WECKHUYSEN, B. M. Selective, one-pot catalytic conversion of levulinic acid to pentanoic acid over Ru/H-ZSM5. *Journal of Catalysis*, v. 320, p. 33-41, 2014. [<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.09.014>].

MA, T.; ZHANG, L.; SONG, Y.; SHANG, Y.; ZHAI, Y.; GONG, Y. A comparative synthesis of ZSM-5 with ethanol or TPABr template: Distinction of Brønsted/Lewis acidity ratio and its impact on n-hexane cracking. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 7, p. 1923-1935, 2018. [<https://doi.org/10.1039/C7CY02316E>].

MAJED AL-SALEM, S.; CONSTANTINOU, A.; LEEKE, G. A.; HAFEEZ, S.; SAFDAR, T.; KARAM, H. J.; AL-QASSIMI, M.; AL-DHAFFERI, A. T.; MANOS, G.; ARENA, U. A review of the valorization and management of industrial spent catalyst waste in the context of sustainable practice: The case of the State of Kuwait in parallel to European industry. **Waste Management & Research**, v. 37, n. 11, p. 1127-1141, 2019. [<https://doi.org/10.1177/0734242X19863724>].

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 11 ed. Boca Raton: CRC Press, 2024.

MARAN, J. P.; PRIYA, B. Ultrasound-assisted extraction of pectin from sisal waste. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 732-738, 2015. [<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.064>].

MARQUES, J.; GUILLAUME, D.; MERDRIGNAC, I.; ESPINAT, D.; BRUNET, S. Effect of catalyst acidity on residues hydrotreatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 727-737, 2011. [<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.029>].

MASLEN, E. N.; STRELTSOV, V. A.; STRELTSOVA, N. R.; ISHIZAWA, N.; SATOW, Y. Synchrotron X-ray study of the electron density in α -Al₂O₃. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 49, n. 6, p. 973-980, 1993.

MATOS, M.; MATTOS, B. D.; DE CADEMARTORI, P. H. G.; LOURENÇON, T. V.; HANSEL, F. A.; ZANONI, P. R. S.; YAMAMOTO, C. I.; MAGALHÃES, W. L. E. Pilot-scaled fast-pyrolysis conversion of eucalyptus wood fines into products: Discussion toward possible applications in biofuels, materials, and precursors. **BioEnergy Research**, v. 13, p. 194-208, 2020. [<https://doi.org/10.1007/s12155-019-10072-8>].

MELO, K. M.; SANTOS, T. F.; SILVA SANTOS, C. M.; FONSECA, R. T.; LUCENA, N. D.; MEDEIROS, J. I.; AQUINO, M. S. Study of the reuse potential of the sisal fibers powder as a particulate material in polymer composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, p. 4019-4025, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.007>].

MENDONÇA, T.; SANTOS, J.; SARMENTO, L.; SILVA, D.; CYSNEIROS, O.; SILVA, A. S. Synthesis of high-silica ZSM-5 with seeds in the presence of ethanol and amine. **Cerâmica**, v. 65, n. 375, p. 378-387, 2019. [<https://doi.org/10.1590/0366-69132019653752678>].

MENG, Q.; DUAN, A.; XU, C.; ZHAO, Z.; LI, J.; WANG, B.; LI, Y. Synthesis of novel hierarchically porous NiMo/ZSM-5-KIT-5 catalysts and their superior performance in hydrodenitrogenation of quinoline. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 19, p. 5062-5072, 2018. [<https://doi.org/10.1039/C8CY01142H>].

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 45-48, 2007.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystals, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 1272-1276, 2011. [<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>].

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009. [<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200041>].

MORTENSEN, P. M.; GRUNWALD, J.-D.; JENSEN, P. A.; JENSEN, A. D. Influence of nickel particle size on the hydrodeoxygenation of phenol over Ni/SiO₂. **Catalysis Today**, v. 259, p. 277-284, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.022>.

MORTENSEN, P. M.; GRUNWALD, J.-D.; JENSEN, P. A.; JENSEN, A. D. Investigations on nickel catalyst stability during bio-oil hydroprocessing. **Catalysis Today**, v. 259, p. 277-284, 2016. [<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.010>].

MUKARAKATE, C.; ZHANG, X.; STANTON, A. R.; ROBICHAUD, D. J.; CIESIELSKI, P. N.; MALHOTRA, K.; DONOHOE, B. S.; GJERSING, E.; EVANS, R. J.; HEROUX, D. S.; RICHARDS, R.; IISA, K.; NIMLOS, M. R. Real-time monitoring of the deactivation of HZSM-5 during upgrading of pine pyrolysis vapors. **Green Chemistry**, v. 16, p. 1444-1461, 2014. [<https://doi.org/10.1039/C3GC42088F>].

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. New York: John Wiley & Sons, 2009.

NASA – National Aeronautics and Space Administration. **Global Climate Change: Vital Signs of the Planet**. Washington, DC: NASA, 2024. Disponível em: <https://climate.nasa.gov/>. Acesso em: 24 maio 2025.

NGOYE, F.; LAKISS, L.; QIN, Z.; LAFORGE, S.; CANAFF, C.; TARIGHI, M.; VALTCHEV, V.; THOMAS, K.; VICENTE, A.; GILSON, J. P.; POUILLOUX, Y.; FERNANDEZ, C.; PINARD, L. Mitigating coking during methylcyclohexane transformation on HZSM-5 zeolites with additional porosity. **Journal of Catalysis**, v. 320, p. 118-126, 2014. [<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.09.024>].

NIE, X.; REN, X.; TU, C.; SONG, C.; GUO, X.; CHEN, J. G. Computational and experimental identification of strong synergy of the Fe/ZnO catalyst in promoting acetic acid synthesis from CH₄ and CO₂. **Chemical Communications**, v. 56, n. 28, p. 3983–3986, 2020. [<https://doi.org/10.1039/c9cc10055e>]

NIE, X.; WANG, H.; JANIK, M. J.; GUO, X.; SONG, C. Computational investigation of Fe-Cu bimetallic catalysts for CO₂ hydrogenation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 17, p. 9364–9373, 2016. [<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03461>]

NISHU, L. R.; RAHMAN, M. M.; SARKER, M.; CHAI, M.; LI, C.; CAI, J. A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure. **Fuel Processing Technology**, v. 199, p. 106301, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106301>].

NIU, X.; FENG, F.; YUAN, G.; ZHANG, X.; WANG, Q. Hollow MFI zeolite supported Pt catalysts for highly selective and stable hydrodeoxygenation of guaiacol to cycloalkanes. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, p. 362, 2019. [<https://doi.org/10.3390/nano9030362>].

NYQUIST, R. A.; KAGEL, R. O. **Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts: infrared spectra of inorganic compounds**. Academic press, 2012.

OASMAA, A.; ELLIOTT, D. C.; KORHONEN, J. Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 12, p. 6548-6554, 2010b. [<https://doi.org/10.1021/ef100935r>].

OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; ARPIAINEN, V.; KUOPPALA, E.; SIPILA, K. Fast pyrolysis bio-oils from wood and agricultural residues. **Energy & fuels**, v. 24, n. 2, p. 1380-1388, 2010a. [<https://doi.org/10.1021/ef901107f>].

OH, S.; CHOI, H. S.; CHOI, I.-G.; CHOI, J. W. Evaluation of hydrodeoxygenation reactivity of pyrolysis bio-oil with various Ni-based catalysts for improvement of fuel properties. **RSC Advances**, v. 7, p. 15116–15126, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra01166k>.

OH, S.; KIM, U.-J.; CHOI, I.-G.; CHOI, J. W. Analysis of bio-oil hydrodeoxygenation over Ru catalysts. **Energy**, v. 113, p. 116–123, 2016. [<https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.041>].

OH, S.; KIM, U.-J.; CHOI, I.-G.; CHOI, J. W. Solvent effects on improvement of fuel properties during hydrodeoxygenation process of bio-oil in the presence of Pt/C. **Energy**, v. 113, p. 116–123, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.027>.

OH, S.; LEE, J. H.; CHOI, I.-G.; CHOI, J. W. Enhancement of bio-oil hydrodeoxygenation activity over Ni-based bimetallic catalysts supported on SBA-15. **Renewable Energy**, v. 149, p. 1–10, 2020a. [<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.027>].

OH, S.; LEE, J. H.; CHOI, J. W. Hydrodeoxygenation of crude bio-oil with various metal catalysts in a continuous-flow reactor and evaluation of emulsion properties of upgraded bio-oil with petroleum fuel. **Renewable Energy**, v. 160, p. 1160–1167, 2020b. [<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.051>].

OH, Y.; CHOI, H. S.; CHOI, I.-G.; CHOI, J. W. Ru-based catalysts for hydroprocessing of bio-oil. **RSC Advances**, v. 7, p. 15116–15126, 2017. [<https://doi.org/10.1039/C6RA25678H>].

OHTA, Hidetoshi et al. Low temperature hydrodeoxygenation of phenols under ambient hydrogen pressure to form cyclohexanes catalysed by Pt nanoparticles supported on H-ZSM-5. **Chemical Communications**, v. 51, n. 95, p. 17000-17003, 2015.

OLCESE, A.; HAJJAR, R.; HAUCK, S.; VUORILEHTO, K.; GADE, S. K. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over iron-based catalysts: Effect of gases composition, iron load and supports (silica and activated carbon). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 528–538, 2013. Disponível em: [<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.043>].

OLCESE, R. N.; BETTAHAR, M.; PETITJEAN, D.; MALAMAN, B.; GIOVANELLA, F.; DUFOUR, A. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115, p. 63-73, 2012. [<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.005>]

OLCESE, R.; BETTAHAR, M. M.; MALAMAN, B.; GHANBAJA, J.; TIBAVIZCO, L.; PETITJEAN, D.; DUFOUR, A. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over iron-based catalysts. Effect of gases composition, iron load and supports (silica and activated carbon). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 528-538, 2013. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.043>]

OLIVEIRA, K. C.; ZANIN, V. A. Bioeconomia e os Biocombustíveis no cenário Brasileiro. **Revista iPecege**, v. 1, n. 2, p. 23-43, 2015. [https://doi.org/10.22167/r.ipecege.2015.2.23]

OLSON, D. H.; KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; MEIER, W. M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 15, p. 2238-2243, 1981. [https://doi.org/10.1021/j150616a053].

PANDEY, M. P.; KIM, C. S. Lignin depolymerization and conversion: A review of thermochemical methods. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, p. 29-41, 2011. [https://doi.org/10.1002/ceat.201000270].

PASSOTH, V.; SANDGREN, M. Biofuel production from straw hydrolysates: Current achievements and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, p. 5105-5116, 2019. [https://doi.org/10.1007/s00253-019-09907-4].

PATIL, M. L.; LALI, A. M.; DALAI, A. K. Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds for production of fuel-grade oil. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 4, e2317, 2019. [https://doi.org/10.1002/apj.2317].

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy**. 5. ed. Boston: Cengage Learning, 2015.

PEREGO, C.; BOSETTI, A. Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 144, n. 1-3, p. 28-39, 2011. [https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.016].

PEREIRA, L. G. G.; PIRES, C. A. M. Bio-oil viscosity of sisal residue: Process and temperature influence. **Energy & Fuels**, v. 32, p. 5115-5124, 2018. [https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00411].

PEREIRA, L. G. G.; PIRES, C. A. M. The effect of temperature on the flow profile of the bio-oil produced from the fast pyrolysis of sisal residue. **Energy & Fuels**, v. 31, p. 2871-2878, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02799>.

PEREIRA, L. G. G.; PIRES, C. A. M. The effect of temperature on the flow profile of the bio-oil produced from the fast pyrolysis of sisal residue. **Energy & Fuels**, v. 31, p. 2871-2878, 2017. [https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03512].

PEREIRA, L. G.; YUAN, Q.; HEERES, H. J.; LIMA, S. B.; PIRES, C. A. M. *Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oils using Ni-Cu/Al-MCM-41 catalysts*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2024. Artigo n. 106593. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106593>.

PEREIRA, L. G.; YUAN, Q.; HEERES, H. J.; LIMA, S. B.; PIRES, C. A. M. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oils using Ni-Cu/Al-MCM-41 catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2024. p. 106593. [https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106593].

PEREIRA, T. O.; PIRES, C. A. M.; SANTOS, D. B. P. Modeling and simulation of pyrolysis of sisal residue in transient regime. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 3, pág. E121932647-e121932647, 2020. [<https://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i3.2647>].

PERON, D. V.; ZHOLOBENKO, V. L.; DE MELO, J. H.; CAPRON, M.; NUNS, N.; DE SOUZA, M. O.; KHODAKOV, A. Y. External surface phenomena in dealumination and desilication of large single crystals of ZSM-5 zeolite synthesized from a sustainable source. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 286, p. 57–64, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.033>].

PINTO, M. N. Contribuição ao estudo da influência da lavoura especulativa do sisal no Estado da Bahia. **Revista Brasileira de Geografia**, Rio de Janeiro, v. 31, n. 3, p. 3-102, jul./set. 1969.

PITTMAN JR, C. U.; MOHAN, D.; ESEYIN, A.; LI, Q.; INGRAM, L.; HASSAN, E. B. M.; MITCHELL, B.; GUO, H.; STEELE, P. H. Characterization of bio-oils produced from fast pyrolysis of corn stalks in an auger reactor. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 6, p. 3816-3825, 2012. [<https://doi.org/10.1021/ef3003922>].

PRADHAN, D.; SINGH, R. K.; BENDU, H.; MUND, R. Pyrolysis of Mahua seed (*Madhuca indica*)—Production of biofuel and its characterization. *Energy conversion and management*, v. 108, p. 529-538, 2016. [<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.042>].

PRASAD, S.; YADAV, K. K.; KUMAR, S.; PANDITA, P.; BHUTTO, J. K.; ALRESHIDI, M. A.; RAVINDRAN, B.; YASEEN, Z. M.; OSMAN, S. M.; CABRAL-PINTO, M. M. S. Review on biofuel production: Sustainable development scenario, environment, and climate change perspectives – A sustainable approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 2, p. 111996, 2024. [<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111996>].

PRIHARTO, N.; RONSSE, F.; PRINS, W.; HITA, I.; DEUSS, P. J.; HEERES, H. J. Hydrotreatment of pyrolysis liquids derived from second-generation bioethanol production residues over NiMo and CoMo se catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 126, p. 84-93, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.05.003>].

RAMOS, M.; DIAS, A. P. S.; PUNA, J. F.; GOMES, J.; BORDADO, J. C. Biodiesel production processes and sustainable raw materials. **Energies**, v. 12, n. 23, p. 4408, 2019.

RAMSAYER, K.; RASMUSSEN, C. A Breathing Planet, Off Balance. **NASA**, 2017. Disponível em: [<https://www.nasa.gov>]. Acesso em: 19 jan.. 2025

RASOULI, M.; YAGHOBI, N. Synthesis and characterization of platinum impregnated Zn-ZSM5 nanocatalysts for xylene isomerization reactions. **Catalysis Letters**, v. 148, p. 2325–2336, 2018. [<https://doi.org/10.1007/s10562-018-2439-8>].

RESENDE, K. A.; NORONHA, F. B.; HORI, C. E. Hydrodeoxygenation of phenol over metal supported niobia catalysts. **Renewable Energy**, v. 149, p. 198-207, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.061>]

ROTHENBERG, G. **Catalysis: Concepts and Green Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. [<https://doi.org/10.1002/9783527623355>].

ROY, P.; DIAS, G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 59–69, 2017. [<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.005>].

RUNNEBAUM, R. C.; NIMMANWUDIPONG, T.; BLOCK, D. E.; GATES, B. C. Catalytic conversion of compounds representative of lignin-derived bio-oils: A reaction network for guaiacol, anisole, 4-methylanisole, and cyclohexanone conversion catalysed by Pt/ γ -Al₂O₃. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 1, p. 113-118, 2012. [<https://doi.org/10.1039/C1CY00338C>].

SADYKOV, V.A.; ISUPOVA, L.A.; TSYBULYA, S.V.; CHEREPANOVA, S.V.; LITVAK, G.S.; BURGINA, E.B.; KUSTOVA, G.N.; KOLOMIICHUK, V.N.; IVANOV, V.P.; PAUKSHTIS, E.A.; GOLOVIN, A.V.; AVVAKUMOV, E.G. Effect of mechanical activation on the real structure and reactivity of iron (III) oxide with corundum-type structure. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 123, n. 2, p. 191-202, 1996.

SAMPAIO, T. Q. S.; CUNHA, F. S.; CAMPOS, L. M.; PIRES, C. A. M. Evaluation of the influence of hydrophilic extractives on the formation of bio-oil from the micro-pyrolysis of biomass waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 178, p. 106417, 2024.

SAMPAIO, T. Q. S.; LIMA, Sirlene B.; PIRES, Carlos A. M. Influence of extractives on the composition of bio-oil from biomass pyrolysis – A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 186, p. 106919, mar. 2025.

SAMPAIO, T. Q.; CUNHA, F. S.; CAMPOS, L. M.; PIRES, C. A. M. Evaluation of the influence of hydrophilic extractives on the formation of bio-oil from the micro-pyrolysis of biomass waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 178, p. 106417, 2024. [<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106417>].

SANTANA, A. L. M.; SILVA, M. F. S.; RANGEL, M. C.; LIMA, S. B.; PIRES, C. A. M. Bio-oil collection system of low fluid adhesion that integrates condensation with the separation of chemical species. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14-08, p. 9269-9282, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03008-9>.

SANTOS, D. B. P.; JESUS, M. F.; JUNIOR, J. M. F.; PIRES, C. A. M. Determination of kinetic parameters for the sisal residue pyrolysis through thermal analysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 109, p. 296-305, 2022. [<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.02.013>].

SANTOS, J. D. G.; ESPELETA, A. F.; BRANCO, A.; DE ASSIS, S. A. Aqueous extraction of pectin from sisal waste. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1997-2001, 2013. [<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.065>].

SATO, H. *Acidity control and catalysis of pentasil zeolites*. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 39, n. 4, p. 395–424, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01614949708007101>.

SCHMITT, C. C.; MOREIRA, R.; NEVES, R. C.; RICHTER, D.; FUNKE, A.; RAFFELT, K.; GRUNWALDT, J.; DAHMEN, N. From agriculture residue to upgraded product: The thermochemical conversion of sugarcane bagasse for fuel and chemical products. *Fuel Processing Technology*, v. 197, p. 106199, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106199>].

SCHÜRING, A.; AUERBACH, S. M.; FRITZSCHE, S.; HABERLANDT, R. On entropic barriers for diffusion in zeolites: A molecular dynamics study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 24, p. 10890-10894, 2002. [<https://doi.org/10.1063/1.1473806>].

SELLIN, N.; KROHL, D. R.; MARANGONI, C.; SOUZA, O. Oxidative fast pyrolysis of banana leaves in fluidized bed reactor. *Renewable Energy*, v. 96, p. 56-64, 2016. [<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.04.032>].

SHAFAGHAT, H.; KIM, J. M.; LEE, I. G.; JAE, J.; JUNG, S. C.; PARK, Y. K. Catalytic hydrodeoxygenation of crude bio-oil in supercritical methanol using supported nickel catalysts. **Renewable Energy**, v. 144, p. 159–166, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.096>].

SHAIKH, I. R.; SHAIKH, R. A.; SHAIKH, A. A.; WAR, J. A.; HANGIRGEKAR, S. P.; SHAIKH, A. L.; SHAIKH, P. R.; SHAIKH, R. R. H-ZSM-5 zeolite synthesis by sourcing silica from the wheat husk ash: characterization and application as a versatile heterogeneous catalyst in organic transformations including some multicomponent reactions. **Journal of Catalysts**, v. 2015, p.1-14, 2015.

SHENG, Q.; GUO, S.; LINGA, K.; ZHAO, L. Catalytic dehydration of ethanol to ethylene over alkali-treated HZSM-5 zeolites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 1365-1371, 2014. [<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140147>].

SHU, R.; LI, R.; LIN, B.; WANG, C.; CHENG, Z.; CHEN, Y. A review on the catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds and the conversion of raw lignin to hydrocarbon liquid fuels. **Biomass and bioenergy**, v. 132, p. 105432, 2020a. [<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105432>Get rights and content].

SHU, R.; LIN, B.; WANG, C.; ZHANG, J.; CHENG, Z.; CHEN, Y. Upgrading phenolic compounds and bio-oil through hydrodeoxygenation using highly dispersed Pt/TiO₂ catalyst. *Fuel*, v. 239, p. 1083-1090, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.107>].

SHU, R.; LIN, B.; ZHANG, J.; WANG, C.; YANG, Z.; CHEN, Y. Efficient catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds and bio-oil over highly dispersed Ru/TiO₂. **Fuel Processing Technology**, v. 184, p. 12-18, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.11.006>].

SHU, R.; XU, Y.; MA, L.; ZHANG, Q.; CHEN, P.; WANG, T. Synergistic effects of highly active Ni and acid site on the hydrodeoxygenation of syringol. *Catalysis Communications*, v. 91, p. 1-5, 2017. [<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.12.006>].

SIHOMBING, J. L.; HERLINAWATI, H.; PULUNGAN, A. N.; SIMATUPANG, L.; RAHAYU, R.; WIBOWO, A. A. Effective hydrodeoxygenation bio-oil via natural zeolite

supported transition metal oxide catalyst. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 104707, 2023. [<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104707>]

SIMONELLI, G.; FERREIRA JÚNIOR, J. M.; PIRES, C. A. M.; SANTOS, L. C. L. Biodiesel production using co-solvents: A review. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 1, e99911672, 2020. [<https://doi.org/10.33448/rsd-v9i1.672>].

SINGH, R.; DUTTA, P. K. MFI: a case study of zeolite synthesis. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (ed.). **Handbook of zeolite science and technology**. New York: Marcel Dekker, 2003. cap. 2. [<https://doi.org/10.1201/9780203911167>]

SINHA, A. K.; ANAND, M.; RANA, B. S.; KUMAR, R.; FAROOQUI, S. A.; SIBI, M. G.; JOSHI, R. K. Development of hydroprocessing route to transportation fuels from non-edible plant-oils. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 17, n. 1, p. 1-13, 2013. [<https://doi.org/10.1007/s10563-012-9150-4>].

SONI, B.; KARMEER, S. K. Towards a continuous pilot scale pyrolysis-based biorefinery for production of bio-oil and biochar from sawdust. **Fuel**, v. 271, p. 117570, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117570>].

SOONGPRASIT, K.; SRICHAROENCHAUKUL, V.; ATONG, D. Pyrolysis of Millettia (Pongamia) pinnata waste for bio-oil production using a fly ash-derived ZSM-5 catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 139, p. 239-249, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.01.022>].

SOSA-HERNÁNDEZ, J. E.; ROMERO-CASTILLO, K. D.; PARRA-ARROYO, L.; AGUILAR-AGUILA-ISAÍAS, M. A.; GARCÍA-REYES, I. E.; AHMED, I.; PARRA-SALDIVAR, R.; BILAL, M.; IQBAL, H. M. N. Mexican microalgae biodiversity and state-of-the-art extraction strategies to meet sustainable circular economy challenges: High-value compounds and their applied perspectives. **Marine Drugs**, v. 17, n. 3, p. 174, 2019. [<https://doi.org/10.3390/md17030174>].

STOŠIĆ, D.; AUROUX, A. Characterization of Acid–Base Sites in Zeolites. In: **Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis**, p. 353-384, 2013. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-11957-6_19].

TAIB, R. M.; ABDULLAH, N.; AZIZ, N. S. M. Bio-oil derived from banana pseudo-stem via fast pyrolysis process. **Biomass and Bioenergy**, v. 148, p. 106034, 2021. [<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106034>].

TAILLEUR, R. G. Hydrogenation and hydrodesulfurization in the gas phase of light hydrocarbons from hydrocracking, desulfurization, and delayed coking. I Catalyst deactivation. **Chemical Engineering Science**, v. 210, p. 115195, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115195>].

TAN, Q.; LIU, Y.; SMITH, J. B.; MA, N.; JIANG, J. H.; HOU, K.; LIN, Y.; VU, T.; ROSEN, P. E.; GU, Y.; FAHY, K. A. 21st Century global and regional surface temperature projections. **Earth and Space Science**, v. 9, n. 12, p. e2022EA002662, 2022. [<https://doi.org/10.1029/2022EA002662>].

THOMAS, A.; DAS, S.; ROY, S. B. Recent developments in rare earth element recovery from coal fly ash: Sources, techniques and challenges. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, 2024, p. 112769. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112769>.

TIAN, H.; ZHU, R.; ZHU, G.; WANG, J.; CHENG, Y. *Hierarchical HZSM-5 catalysts enhancing monocyclic aromatics selectivity in co-pyrolysis of wheat straw and polyethylene mixture*. **Renewable Energy**, v. 233, 2024. Artigo n. 121150. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121150>.

UBANDO, A. T.; FELIX, C. B.; CHEN, W. Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. **Bioresource technology**, v. 299, p. 122585, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122585>]

UNITED STATES. US Energy Information Administration. **US Department of Energy**, United States Government Printing Office: Washington, DC, 2013.

VALTCHEV, V.; BALANZAT, E.; MAVRODINOVA, V.; DIAZ, I.; EL FALLAH, J.; GOUPIL, J. M. High energy ion irradiation-induced ordered macropores in zeolite crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 46, p. 18950-18956, 2011. [<https://doi.org/10.1021/ja206719w>].

VAN OERS, C. J.; STEVENS, W. J.; BRUIJN, E.; MERTENS, M.; LEBEDEV, O. I.; VAN TENDELOO, G.; MEYNEN, V.; COOL, P. Formation of a combined micro-and mesoporous material using zeolite Beta nanoparticles. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, n. 1-2, p. 29-34, 2009. [<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.10.001>].

VASCONCELOS, D.; BATALHA, G.; PEREIRA, L. G.; PIRES, C. A. Fluidization of binary mixtures of sisal residue and sand: A new model for deriving the final fluidization velocity. **Particuology**, v. 40, p. 10-22, 2018. [<https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.11.006>].

VERKAMA, E.; ALBERSBERGER, S.; ARANDIA, A.; MEINANDER, K.; TIITTA, M.; KARINEN, R.; PUURUNEN, R. L. Hydrodeoxygenation and hydrodenitrogenation of n-hexadecanamide over Pt catalysts: effect of the support. **Catalysis Science & Technology**, v. 14, n. 2, p. 431-448, 2024.

WANG, C.; WITTREICH, G. R.; LIN, C.; HUANG, R.; VLACHOS, D. G.; GORTE, R. J. Hydrodeoxygenation of m-Cresol Over Pt-WO_x/C Using H₂ Generated In Situ by n-Hexane Dehydrogenation. **Catalysis Letters**, v. 150, n. 4, p. 913–921, 2020. [<https://doi.org/10.1007/s10562-019-03027-8>].

WANG, Hongliang et al. One-pot process for hydrodeoxygenation of lignin to alkanes using Ru-based bimetallic and bifunctional catalysts supported on zeolite Y. **ChemSusChem**, v. 10, n. 8, p. 1846-1856, 2017.

WANG, Yuxin; WU, Jinhu; WANG, Shengnian. Hydrodeoxygenation of bio-oil over Pt-based supported catalysts: importance of mesopores and acidity of the support to compounds with different oxygen contents. **RSC advances**, v. 3, n. 31, p. 12635-12640, 2013.

WEIDENTHALER, C.; FISCHER, R. X.; SHANNON, R. D. Pitfalls in the powder diffraction analysis of zeolites ZSM-5 and ZSM-8. **Powder Diffraction**, v. 9, n. 3, p. 204-212, 1994. [<https://doi.org/10.1017/S0885715600019038>].

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1-2, p. 175-188, 2000. [[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9)].

XIMENES, L. F.; SILVA, M. S. L.; BRITO, L. T. L. Cadeia produtiva do sisal no Nordeste brasileiro. In: SILVA, O. R. R. F.; CARTAXO, W. V.; GONDIM, T. M. S.; ARAÚJO, A. E.; SILVA, C. A. D. **Tecnologias de convivência com o semiárido brasileiro**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, Embrapa Algodão, 2019. p. 913-953.

XING, L.; LI, X.; CAO, P.; LUO, J.; JIANG, H. Stepwise extraction and utilization of silica and alumina from coal fly ash by mild hydrothermal process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 182, p. 918-929, 2024.

XU, S.; ZHI, Y.; HAN, J.; ZHANG, W.; WU, X.; SUN, T.; WEI, Y.; LIU, Z. Advances in catalysis for methanol-to-olefins conversion. In: **Advances in Catalysis**, Academic Press, 2017. p. 37-122. [<https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.05.002>].

XU, X.; ZHANG, C.; ZHAI, Y.; LIU, Y.; ZHANG, R.; TANG, X. Upgrading of bio-oil using supercritical 1-butanol over a Ru/C heterogeneous catalyst: Role of the solvent. **Energy & Fuels**, v. 28, p. 4611-4621, 2014. [<https://doi.org/10.1021/ef500968a>].

XU, Y.; LI, Y.; WANG, C.; WANG, C.; MA, L.; WANG, T.; ZHANG, X.; ZHANG, Q. In-situ hydrogenation of model compounds and raw bio-oil over Ni/CMK-3 catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 161, p. 226-231, 2017. [<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.08.018>].

YADAV, V. K.; FULEKAR, M. H. Advances in methods for recovery of ferrous, alumina, and silica nanoparticles from fly ash waste. **Ceramics**, v. 3, n. 3, p. 384-420, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ceramics3030034>.

YANG, F.; WANG, H.; HAN, J.; GE, Q.; ZHU, X. Enhanced selective deoxygenation of m-cresol to toluene on Ni/SiO₂ catalysts derived from nickel phyllosilicate. **Catalysis Today**, v. 330, p. 149-156, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.007>].

YANG, T.; SHI, L.; LI, R.; LI, B.; KAI, X. Hydrodeoxygenation of crude bio-oil in situ in the bio-oil aqueous phase with addition of zero-valent aluminum. **Fuel Processing Technology**, v. 184, p. 65-72, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.010>].

YANG, Y.; QIAO, L.; HAO, J.; SHI, H.; LV, G. Hydrodeoxygenation upgrading of bio-oil on Ni-based catalysts with low Ni loading. **Chemical Engineering Science**, v. 208, p. 115154, 2019. [<https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115154>].

YAO, G.; WU, G.; DAI, W.; GUAN, N.; LI, L. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds over bi-functional Ru/H-Beta under mild conditions. **Fuel**, v. 150, p. 175-183, 2015 [<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.035>]

YAO, H.; WANG, G.; ZUO, C.; LI, C.; WANG, E.; ZHANG, S. Deep hydrodenitrification of pyridine by solid catalyst coupling with ionic liquids under mild conditions. **Green Chemistry**, v. 19, n. 7, p. 1692-1700, 2017. [<https://doi.org/10.1039/C6GC02872H>].

YIN, W.; VENDERBOSCH, R. H.; HE, S.; BYKOVA, M. V.; KHROMOVA, S. A.; YAKOVLEV, V. A.; HEERES, H. J. Mono-, bi-, and tri-metallic Ni-based catalysts for the catalytic hydrotreatment of pyrolysis liquids. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 7, n. 4, p. 361–376, 2017. [<https://doi.org/10.1007/s13399-017-0267-5>].

YUE, X.; ZHANG, S.; SHANG, N.; GAO, S.; WANG, Z.; WANG, C. Porous organic polymer supported PdAg bimetallic catalyst for the hydrodeoxygenation of lignin-derived species. **Renewable Energy**, v. 149, p. 600–608, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.066>].

ZADEH, Z. E.; ABDULKHANI, A.; SAHA, B. A comparative production and characterisation of fast pyrolysis bio-oil from Populus and Spruce woods. **Energy**, v. 214, p. 118930, 2021. [<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118930>].

ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552-3599, 2010. [<https://doi.org/10.1021/cr900354u>].

ZHANG, J.; ZHAO, C.; LI, C.; LI, S.; TSANG, C.-W.; LIANG, C. The role of oxophilic Mo species in Pt/MgO catalysts as extremely active sites for enhanced hydrodeoxygenation of dibenzofuran. **Catalysis Science & Technology**, v. 10, n. 10, p. 2948–2960, 2020. [<https://doi.org/10.1039/d0cy00341g>].

ZHANG, K.; OSTRAAT, M. L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. **Catalysis Today**, v. 264, p. 3-15, 2016. [<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.06.001>].

ZHANG, Wei et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to alkane fuels over bifunctional zeolite-supported metal catalysts. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 4, p. 683-691, 2014.

ZHANG, X.; TANG, W.; ZHANG, Q.; WANG, T.; MA, L. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbon fuel over supported Ni-based catalysts. **Applied Energy**, v. 227, p. 73-79, 2018. [<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.078>].

ZHANG, X.; WANG, T.; MA, L.; ZHANG, Q.; YU, Y.; LIU, Q. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO₂–SiO₂ for guaiacol hydrodeoxygenation. **Catalysis Communications**, v. 33, p. 15-19, 2013. [<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.12.005>].

ZHANG, Y. P.; SUN, J.; MA, Y. Biomanufacturing: history and perspective. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 44, n. 4-5, p. 773-784, 2017. [<https://doi.org/10.1007/s10295-016-1863-2>].

ZHAO, C., KASAKOV, S., HE, J., & LERCHER, J. A. Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al₂O₃-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation. **Journal of Catalysis**, v. 296, p. 12-23, 2012 [<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.017>].

ZHAO, H.; HU, X.; HAO, J.; LI, N.; ZHI, K.; HE, R.; WANG, Y.; ZHOU, H.; LIU, Q. An efficient bifunctional Ru-NbOPO₄ catalyst for the hydrodeoxygenation of aromatic ethers, phenols, and real bio-oil. **Applied Catalysis A, General**, v. 591, p. 117378, 2020. [<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117378>].

ZHOU, L.; YANG, H.; WU, H.; WANG, M.; CHENG, D. Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 385-391, 2013. [<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.021>].

ZHU, Z.; WANG, C.; LIU, Y.; WANG, Y.; WU, C. Hydrothermal liquefaction of microalgae over transition metal supported TiO₂ catalysts. **Fuel**, v. 326, p. 125018, 2022.

ZOLOTOYABKO, E. **Basic concepts of X-ray diffraction**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2014.

ZOUBIDA, L.; HICHEM, B. The nanostructure zeolites MFI-type ZSM-5. **Nanocrystals and Nanostructures**, p. 43-62, 2018. [<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814533-4.00003-8>].

ANEXO I – Método Padrão de Teste para Determinação da Cristalinidade Relativa da Zeólita ZSM-5 por Difração de Raios X

Título Original: *Standard Test Method for Determination of Relative Crystallinity of Zeolite ZSM-5 by X-Ray Diffraction.*

DOI Code: [10.1520/D5758-01R21](https://doi.org/10.1520/D5758-01R21)

Importância e Uso

- 4.1 A ZSM-5 é uma zeólita silícica que pode ser cristalizada com uma proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 20 até valores superiores a 1000. Após a modificação para a forma H-catiônica (HZSM-5), num processo pós-cristalização, o ZSM-5 tem sido usado desde a década de 1970 como catalisador ácido e seletivo por forma, em processos como alquilação, isomerização, catálise de cracking em fluido (FCC) e conversão de metanol em gasolina.
- 4.2 Este procedimento de raio X é projetado para permitir a análise do grau relativo de cristalização na fabricação do ZSM-5. O número de cristalização relativa/ZSM-5 tem-se mostrado útil em tecnologia, pesquisa e especificações.
- 4.3 O Método de Área de Pico Integrada (Procedimento A) é preferido ao Método de Altura de Pico (Procedimento B) porque calcula a intensidade do DRX como uma soma de vários picos, em vez de utilizar apenas um único pico. Mudanças drásticas na intensidade de picos individuais no padrão DRX do ZSM-5 podem ser resultado de alterações na distribuição de densidade eletrônica dentro da célula unitária da zeólita ZSM-5. A distribuição de densidade eletrônica depende de fatores como:
- 4.3.1 Extensão do preenchimento dos poros com moléculas hospedeiras e a natureza dessas moléculas.
- 4.3.2 Tipo de cátions e extensão de sua presença (estes cátions também podem afetar a absorção de raios X pela amostra de ZSM-5).
- 4.3.3 Neste método DRX, a molécula hospedeira H_2O preenche os poros. Outras moléculas hospedeiras também podem estar presentes, incluindo aminas, diaminas e cátions de amônio quaternário que podem atuar como modelo de cristalização da estrutura ZSM-5.

- 4.4 O ZSM-5 pode existir com simetria ortorrômbica ou monoclinica, dependendo da composição do gel precursor ou das condições de modificação pós-cristalização, ou ambos. Na forma ortorrômbica, os picos DRX centrados em cerca de $23,1^\circ$ e $23,8^\circ$ 2θ geralmente aparecem como duplos, enquanto, na forma monoclinica, esses picos podem se dividir em triplos. A intensidade das áreas dos picos não é afetada pela forma cristalina.
- 4.5 Se fases cristalinas além do ZSM-5 estiverem presentes na amostra, seus picos de difração podem se sobrepor a alguns dos picos selecionados para o Método de Área de Pico Integrada (Procedimento A). Caso se suspeite da presença de tais componentes, recomenda-se o Método de Altura de Pico (Procedimento B), desde que não haja interferência com o pico de $24,3^\circ$ 2θ usado no cálculo.

Escopo

Este método de teste cobre um procedimento para determinação da cristalização relativa da zeólita ZSM-5 usando picos selecionados do padrão de difração de raios X da zeólita.

- 1.2 O método fornece um número que é a razão da intensidade de uma porção do padrão DRX da amostra ZSM-5 para a intensidade da porção correspondente do padrão da referência ZSM-5. Essa razão de intensidade, expressa em porcentagem, é rotulada como porcentagem de cristalização relativa do DRX/ZSM-5.
- 1.3 Este padrão não aborda todas as preocupações de segurança relacionadas ao seu uso. É responsabilidade do usuário estabelecer práticas adequadas de segurança, saúde e meio ambiente e determinar as limitações regulamentares aplicáveis antes de usar.
- 1.4 Este padrão internacional foi desenvolvido de acordo com princípios internacionalmente reconhecidos sobre padronização, estabelecidos na Decisão sobre Princípios para o Desenvolvimento de Normas Internacionais, Guias e Recomendações emitida pelo Comitê de Barreiras Técnicas ao Comércio (TBT) da Organização Mundial do Comércio.

ANEXO II – Padrão estrutural para MFI da International Zeolite Association (IZA)


Disponível em: <https://www.iza-structure.org/>


Reference Material


Material Name: ZSM-5

Chemical Formula: $[\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}]\text{-MFI}$ ($x < 27$)

Unit Cell:[§] orthorhombic P n m a (# 62)
 $a' = 20.0700 \text{ \AA}$ $b' = 19.9200 \text{ \AA}$ $c' = 13.4200 \text{ \AA}$
 $\alpha' = 90.000^\circ$ $\beta' = 90.000^\circ$ $\gamma' = 90.000^\circ$

Framework Density:  17.9 T/1000 \AA^3

Channels:  $\{[100] 10.5.1 \times 5.5 \leftrightarrow [010] 10.5.3 \times 5.6\}^{***}$

Dimensionality 

Sorption (molecular cross section $> 3.4 \text{ \AA}$): 3-dimensional

Topological (pore opening $> 6\text{-ring}$): 3-dimensional


Note:

The straight channels along [010] are connected to one another via the sinusoidal channels along [100], so by navigating alternately along the [010] and [100] channels, a molecule can also diffuse in the [001] direction.

References:

Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Olson, D.H. and Meier, W.M.

"Structure of synthetic zeolite ZSM-5"


Nature, **272**, 437-438 (1978) 

Material name: ZSM-5

Chemical formula: $[\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}]\text{-MFI}$ ($x < 27$)


§ Olson, D.H., Kokotailo, G.T., Lawton, S.L. and Meier, W.M.

"Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5"

J. Phys. Chem., **85**, 2238-2243 (1981) 

van Koningsveld, H., van Bekkum, H. and Jansen, J.C.

"On the location and disorder of the tetrapropylammonium (TPA) ion in zeolite ZSM-5 with improved framework accuracy"

Acta Crystallogr., **B43**, 127-132 (1987) 

Material name: ZSM-5, as-made

Chemical formula: $[\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}]\text{-MFI}$ ($x < 27$)

Name and Code derivation:

Zeolite Socony Mobil - five

→ ZSM-5 (five)

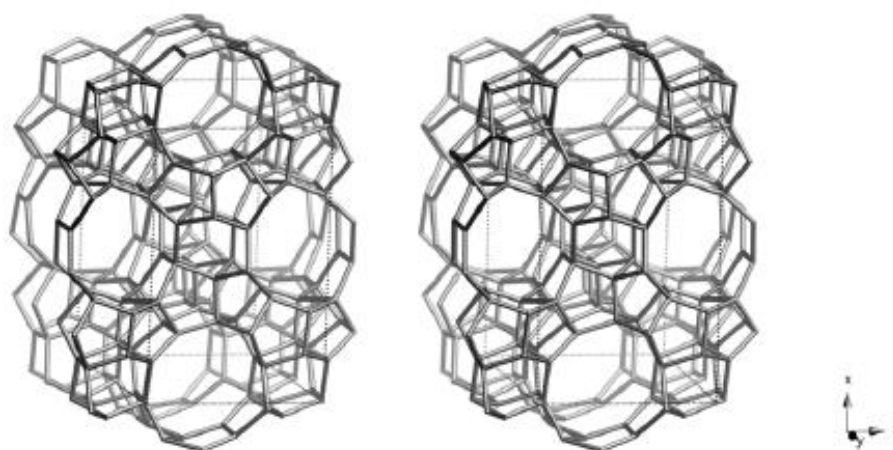
→ MFI

§ Chemical Formula and Unit Cell taken from the reference marked with this sign

212

MFI***Pnma***

Framework Type Data

*framework viewed along [010]*Idealized cell data: orthorhombic, *Pnma*, $a = 20.1\text{\AA}$, $b = 19.7\text{\AA}$, $c = 13.1\text{\AA}$

Coordination sequences and vertex symbols:

see Appendix A for a list of the coordination sequences and vertex symbols for the 12 T-atoms

Secondary building units: 5-1

Composite building units:

mor*cas**mel**mfi*

Materials with this framework type:

*ZSM-5⁽¹⁻³⁾[As-Si-O]-MFI⁽⁴⁾[Fe-Si-O]-MFI⁽⁵⁾[Ga-Si-O]-MFI⁽⁶⁾AMS-1B⁽⁷⁾AZ-1⁽⁸⁾Bor-C⁽⁹⁾Boralite C⁽¹⁰⁾Encilite⁽¹¹⁾FZ-1⁽¹²⁾LZ-105⁽¹³⁾Monoclinic H-ZSM-5⁽¹⁴⁾Mutinaite⁽¹⁵⁾NU-4⁽¹⁶⁾NU-5⁽¹⁷⁾Silicalite⁽¹⁸⁾TS-1⁽¹⁹⁾TSZ⁽²⁰⁾TSZ-III⁽²¹⁾TZ-01⁽²²⁾USC-4⁽²³⁾USI-108⁽²⁴⁾ZBH⁽²⁵⁾ZKQ-1B⁽²⁶⁾ZMQ-TB⁽²⁷⁾organic-free ZSM-5⁽²⁸⁾

Type Material: ZSM-5

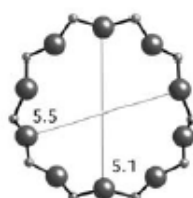
MFI

Type Material Data

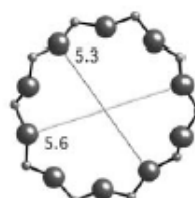
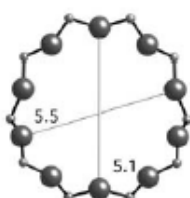
Crystal chemical data: $[\text{Na}_n(\text{H}_2\text{O})_{16}] [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \cdot \text{MFI}$, $n < 27$
orthorhombic, $Pnma$, $a = 20.07\text{\AA}$, $b = 19.92\text{\AA}$, $c = 13.42\text{\AA}$ ⁽²⁾

Framework density: 17.9 T/1000 \AA^3

Channels: $\{[100] 10.5.1 \times 5.5 \leftrightarrow [010] 10.5.3 \times 5.6\}^{***}$



10-ring viewed along [100]



10-ring viewed along [010]

References:

- (1) Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Olson, D.H. and Meier, W.M. *Nature*, **272**, 437-438 (1978)
- (2) Olson, D.H., Kokotailo, G.T., Lawton, S.L. and Meier, W.M. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2238-2243 (1981)
- (3) van Koningsveld, H., van Bekkum, H. and Jansen, J.C. *Acta Crystallogr.*, **B43**, 127-132 (1987)
- (4) Bhaumik, A. and Kumar, R. *Chem. Commun.*, 869-870 (1995)
- (5) Patarin, J., Kessler, H. and Guth, J.L. *Zeolites*, **10**, 674-679 (1990)
- (6) Awate, S.V., Joshi, P.N., Shiralkar, V.P. and Kotasthane, A.N. *J. Incl. Phenom.*, **13**, 207-218 (1992)
- (7) Klotz, M.R. *U.S. Patent 4,269,813* (1981)
- (8) Chono, M. and Ishida, H. *E. Patent B-113,116* (1984)
- (9) Taramasso, M., Perego, G. and Notari, B. *Proc. 5th Int. Zeolite Conf.*, pp. 40-48 (1980)
- (10) Taramasso, M., Manara, G., Fattore, V. and Notari, B. *GB Patent 2,024,790* (1980)
- (11) Ratnasamy, P. and Borade, M.B. *E. Patent A-160,136* (1985)
- (12) Suzuki, T., Hashimoto, S. and Nakano, R. *E. Patent B-31,255* (1981)
- (13) Grose, R.W. and Flanigen, E.M. *U.S. Patent 4,257,885* (1981)
- (14) van Koningsveld, H., Jansen, J.C. and van Bekkum, H. *Zeolites*, **10**, 235-242 (1990)
- (15) Vezzalini, G., Quartieri, S., Galli, E., Alberti, A., Cruciani, G. and Kvik, A. *Zeolites*, **19**, 323-325 (1997)
- (16) Whittam, T.V. *E. Patent B-65,401* (1986)
- (17) Whittam, T.V. *E. Patent B-54,386* (1982)
- (18) Flanigen, E.M., Bennett, J.M., Grose, R.W., Cohen, J.P., Patton, R.L., Kirchner, R.M. and Smith, J.V. *Nature*, **271**, 512-516 (1978)
- (19) Taramasso, M., Perego, G. and Notari, B. *U.S. Patent 4,410,501* (1983)
- (20) Ashibe, K., Kobayashi, W., Maejima, T., Sakurada, S. and Tagaya, N. *E. Patent A-101,232* (1984)
- (21) Sakurada, S., Tagaya, N., Miura, T., Maeshima, T. and Hashimoto, T. *E. Patent A-170,751* (1986)
- (22) Iwayama, K., Kamano, T., Tada, K. and Inoue, T. *E. Patent A-57,016* (1982)
- (23) Young, D.A. *U.S. Patent 4,325,929* (1982)
- (24) Hinnenkamp, J.A. and Walatka, V.V. *U.S. Patent 4,423,020* (1983)
- (25) Holderich, W., Mross, W.D. and Schwartzmann, M. *E. Patent B-77,946* (1986)
- (26) Kee Kwee, L.S.L. *E. Patent A-148,038* (1984)
- (27) Kee Kwee, L.S.L. *E. Patent A-104,107* (1983)
- (28) Kim, S.D., Noh, S.H., Seong, K.H. and Kim, W.J. *Microporous Mesoporous Mat.*, **72**, 185-192 (2004)

APÊNDICE I – TABELAS DOS DADOS OBTIDOS NO CG MS

Tabela A1. 1. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra SRBO, com seus respectivos tempos de retenção do componente “*Component RT*” (min), nome do composto “*Compound Name*”, fórmula “*Formula*”, área “*area*” (%), concentrações “*Conc.*” (%) e classes funcionais “*Function*”.

	Compound Name	Formula	Area %	Conc.	Function
2,8508	Acetone	C ₃ H ₆ O	0,00805	0,0499	Ketones
3,0405	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	0,01022	0,0633	Carboxylic acids
3,0405	Acetic acid, methyl ester	C ₃ H ₆ O ₂	0,01019	0,0631	Esters
3,5710	Ethane, 1,1-dimethoxy-	C ₄ H ₁₀ O ₂	0,14363	0,8900	Ethers
3,6417	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	0,00938	0,0581	Ketones
4,0523	1,2-diacetylhydrazine	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	0,18372	1,1384	Ketones
4,0725	3-Butyn-2-one	C ₄ H ₄ O	0,77568	4,8066	Ketones
4,0821	2-Butanone, 3-methoxy-3-methyl-	C ₆ H ₁₂ O ₂	1,55401	9,6296	Ketones
4,1333	Propane, 1-ethoxy-	C ₅ H ₁₂ O	0,01552	0,0962	Ethers
4,4029	1,3-Dioxolane, 2-methyl-	C ₄ H ₈ O ₂	0,01472	0,0912	Ethers
4,4029	Acetamide, N-methyl-	C ₃ H ₇ NO	0,01239	0,0768	Amides
4,6648	Valeric anhydride	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	0,02517	0,1560	Carboxylic acids
4,6650	Pentane, 2,2-dimethyl-	C ₇ H ₁₆	0,02238	0,1387	Hydrocarbons
4,8554	2-n-Propylaziridine	C ₅ H ₁₁ N	0,02186	0,1355	Amines
5,1833	Ethanol, 2-(2-hydroxyethoxy)-, 1-nitrate	C ₄ H ₉ NO ₅	0,01080	0,0669	Alcohols
5,1959	Azetidine, 1,1'-methylenebis[2-methyl-	C ₉ H ₁₈ N ₂	0,06844	0,4241	Amines
5,4530	Heptane	C ₇ H ₁₆	0,09368	0,5805	Hydrocarbons
5,4561	3-Hexanone	C ₆ H ₁₂ O	0,02783	0,1725	Ketones
7,5847	Toluene	C ₇ H ₈	0,05823	0,3608	Hydrocarbons
8,1267	1-Aziridineethanol	C ₄ H ₉ NO	0,00843	0,0522	Alcohols
8,4351	2-Propenamide, N-methyl-	C ₄ H ₇ NO	0,01071	0,0664	Amides
8,4352	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	0,01050	0,0651	Ketones
10,3094	Cyclopentanone, 2-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	0,03104	0,1924	Ketones
10,5574	Cyclopentanone, 3-methyl-	C ₆ H ₁₀ O	0,00967	0,0599	Hydrocarbons
11,0890	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	0,04257	0,2638	Hydrocarbons
11,3939	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	0,06192	0,3837	Ketones
12,2147	Cyclopentanone, 2,5-dimethyl-	C ₇ H ₁₂ O	0,01293	0,0801	Ketones
12,7897	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C ₆ H ₈ O	0,02908	0,1802	Esters
13,0028	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	0,06539	0,4052	Amines
13,2364	Pyrazine, 2,3-dimethyl-	C ₆ H ₈ N ₂	0,00255	0,0158	Amines
13,6817	Benzenamine, 3-methyl-	C ₇ H ₉ N	0,02416	0,1497	Amines
13,6818	p-Aminotoluene	C ₇ H ₉ N	0,01390	0,0862	Alcohols
13,9853	1-Cyclohexylethanol	C ₈ H ₁₆ O	0,03967	0,2458	Amines
13,9890	1,3-Cyclohexanedione	C ₆ H ₈ O ₂	0,02487	0,1541	Ketones
14,1843	p-Aminotoluene	C ₇ H ₉ N	0,00570	0,0353	Hydrocarbons
14,6361	4-Hexen-3-one, 5-methyl-	C ₇ H ₁₂ O	0,00662	0,0410	Ketones
14,8201	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	C ₉ H ₁₂	0,03784	0,2345	Ketones
14,9219	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O	0,01411	0,0874	Phenols
15,4964	Phenol	C ₆ H ₆ O	0,35906	2,2250	Ketones
15,4969	Carbonic acid, pentyl phenyl ester	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	0,23331	1,4458	Esters

15,6652	1,3-Cyclohexanedione, 2-methyl-	C7H10O2	0,02024	0,1254	Esters
15,6848	Acetic acid, 1-(2-methyltetrazol-5-yl)ethenyl ester	C6H8N4O2	0,00342	0,0212	Hydrocarbons
15,8470	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-1-pentyl-	C10H20	0,01008	0,0625	Alcohols
15,8545	2-Heptanol, 5-methyl-	C8H18O	0,01794	0,1112	Ketones
15,9341	trans,trans-3,5-Heptadien-2-one	C7H10O	0,04383	0,2716	Amines
16,0948	4-Pyridinamine, N,N-dimethyl-	C7H10N2	0,00730	0,0453	Hydrocarbons
16,1464	Undecane, 3,4-dimethyl-	C13H28	0,02237	0,1386	Hydrocarbons
16,2260	Pyrazine, trimethyl-	C7H10N2	0,02281	0,1414	Amines
16,9339	Cyclohexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, benzoate, [1R-(1.alpha.,2.beta.,5.alpha.)]-	C17H24O2	0,04370	0,2708	Alcohols
17,0336	1-Pentanone, 1-(4-methylphenyl)-	C12H16O	0,02844	0,1763	Ketones
17,1721	D-Limonene	C10H16	0,05534	0,3429	Hydrocarbons
17,4190	Indane	C9H10	0,02556	0,1584	Hydrocarbons
17,4913	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,10107	0,6263	Ketones
17,7056	Benzene, 1-ethynyl-4-methyl-	C9H8	0,00267	0,0165	Hydrocarbons
17,9850	4,6-Heptadiyn-3-one	C7H6O	0,03435	0,2129	Ketones
17,9895	Phenol, 2-methyl-	C7H8O	0,18587	1,1518	Phenols
17,9926	Benzenemethanol, .alpha.-2-cyclohexen-1-yl-	C13H16O	0,08863	0,5492	Alcohols
18,0312	2-Azidopropane	C3H7N3	0,00793	0,0491	Amines
18,0314	2-Imidazolidinone, 4-methyl-	C4H8N2O	0,00781	0,0484	Amides
18,0877	Benzene, (2-methylpropyl)-	C10H14	0,01543	0,0956	Hydrocarbons
18,3072	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,5-trimethyl-	C8H12O	0,05011	0,3105	Ketones
18,4383	Acetophenone	C8H8O	0,02012	0,1246	Ketones
18,6400	p-Cresol	C7H8O	0,62041	3,8445	Hydrocarbons
19,0619	1,3-Benzenediol, o-(4-methylbenzoyl)-o'-(2-methoxybenzoyl)-	C22H18O5	0,04227	0,2620	Alcohols
19,1137	Indan, 1-methyl-	C10H12	0,04486	0,2780	Esters
19,1821	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2	0,03024	0,1874	Phenols
19,1864	2,3,5-Trimethylcyclopent-2-enone	C8H12O	0,06348	0,3934	Hydrocarbons
19,1901	2,2-Dimethyl-3-heptene trans	C9H18	0,05320	0,3297	Hydrocarbons
19,1907	Cyclohexanol, 1-ethenyl-	C8H14O	0,03243	0,2009	Alcohols
19,2283	Cyclobutanecarboxylic acid, 2-dimethylaminoethyl ester	C9H17NO2	0,00958	0,0594	Amines
19,4625	Undecane	C11H24	0,03867	0,2396	Hydrocarbons
19,4630	Undecane, 3,7-dimethyl-	C13H28	0,04949	0,3067	Hydrocarbons
19,6585	1H-Benzimidazole, 2-methyl-	C8H8N2	0,00907	0,0562	Amines
20,5294	5-Ethyl-2-furaldehyde	C7H8O2	0,02209	0,1369	Aldehydes
20,6483	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O	0,07934	0,4917	Phenols
20,7756	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	C10H12	0,03475	0,2153	Hydrocarbons
20,9594	Phenol, 2,5-dimethyl-	C8H10O	0,24654	1,5277	Phenols
20,9607	Benzaldehyde, 4-hydroxy-	C7H6O2	0,09913	0,6143	Aldehydes
21,2629	Naphthalene, 1,2-dihydro-	C10H10	0,01837	0,1138	Hydrocarbons
21,5075	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O	0,41919	2,5976	Phenols
22,1755	Azulene	C10H8	0,06800	0,4214	Hydrocarbons
22,2663	3-Dodecene, (Z)-	C12H24	0,04329	0,2683	Hydrocarbons
22,5085	Dodecane	C12H26	0,05211	0,3229	Hydrocarbons

22,5842	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1-dimethyl-	C11H14	0,02731	0,1692	Hydrocarbons
22,6809	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C9H12O	0,02600	0,1611	Phenols
22,8611	2-Pentanone	C5H10O	0,03053	0,1892	Ketones
22,8611	1,3-Dioxol-2-one	C3H2O3	0,03054	0,1892	Esters
23,1476	Phenol, 4-propyl-	C9H12O	0,01485	0,0920	Phenols
23,3315	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-	C9H12O	0,11181	0,6928	Phenols
23,3316	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-	C9H12O	0,08957	0,5550	Hydrocarbons
23,6351	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	C9H12O	0,14443	0,8950	Phenols
24,1766	Phenol, 4-propyl-	C9H12O	0,09055	0,5611	Phenols
24,1775	Phenol, 2-propyl-	C9H12O	0,08174	0,5065	Phenols
24,3101	Benzene, hexyl-	C12H18	0,00973	0,0603	Hydrocarbons
24,5024	2-Phenyl-4-penten-2-ol	C11H14O	0,10137	0,6281	Alcohols
24,8147	Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	C10H14O	0,06024	0,3733	Phenols
24,9670	Benzoic acid, 2,6-dimethyl-	C9H10O2	0,01930	0,1196	Carboxylic acids
25,1263	1-Tridecene	C13H26	0,05358	0,3320	Hydrocarbons
25,2963	m-Aminophenylacetylene	C8H7N	0,06790	0,4208	Amines
25,3452	Tridecane	C13H28	0,10170	0,6302	Hydrocarbons
25,3770	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,07484	0,4637	Hydrocarbons
25,6149	Benzene, 1-methoxy-4-propyl-	C10H14O	0,01744	0,1081	Ethers
25,7127	2,6-Diethylphenol	C10H14O	0,09208	0,5706	Phenols
25,7140	o-Isopropylanisole	C10H14O	0,07030	0,4356	Ethers
25,8541	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,06649	0,4120	Hydrocarbons
26,1332	Benzene, 1-methoxy-4-propyl-	C10H14O	0,01834	0,1136	Ethers
26,3112	Dibenzo[a,i]biphenylene, 5,6,6a,6b,7,8,12b,12c-octahydro-2,11- dimethoxy-	C22H24O2	0,04249	0,2633	Ethers
27,0901	Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl-	C11H16O	0,08238	0,5105	Phenols
27,1403	Benzeneacetic acid, 2-propenyl ester	C11H12O2	0,02119	0,1313	Esters
27,8061	Cyclotetradecane	C14H28	0,12871	0,7975	Hydrocarbons
27,8121	1H-Indole, 4-methyl-	C9H9N	0,08175	0,5066	Amines
28,0024	Tetradecane	C14H30	0,13861	0,8589	Hydrocarbons
28,1329	6-Tridecene, 7-methyl-	C14H28	0,01173	0,0727	Hydrocarbons
28,1329	7-Tetradecene	C14H28	0,01232	0,0763	Hydrocarbons
28,7184	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,03280	0,2033	Hydrocarbons
28,7186	Naphthalene, 1,2-dimethyl-	C12H12	0,03258	0,2019	Hydrocarbons
28,8092	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,05919	0,3668	Hydrocarbons
28,8109	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,04701	0,2913	Hydrocarbons
29,3104	Phenol, 2-butyl-	C10H14O	0,03258	0,2019	Phenols
29,5870	Hexane, 3,3-dimethyl-	C8H18	0,01583	0,0981	Hydrocarbons
30,3225	Cetene	C16H32	0,08039	0,4982	Hydrocarbons
30,5056	2,3-Nonanedione	C9H16O2	0,08440	0,5230	Ketones
30,5064	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	C15H32	0,18063	1,1193	Hydrocarbons
32,7088	Cetene	C16H32	0,08375	0,5190	Hydrocarbons
32,7569	Fluorene	C13H10	0,02486	0,1540	Hydrocarbons
32,8744	Hexadecane	C16H34	0,16005	0,9918	Hydrocarbons
32,9866	Cetene	C16H32	0,02127	0,1318	Hydrocarbons

32,9876	Cyclopropane, 1-methyl-1-(1-methylethyl)-2-nonyl-	C16H32	0,01529	0,0947	Hydrocarbons
34,6085	6-methyl-2-pentylpyridine	C11H17N	0,00345	0,0214	Amines
34,9692	1-Heptadecene	C17H34	0,07167	0,4441	Hydrocarbons
35,1259	Heptadecane	C17H36	0,18635	1,1548	Hydrocarbons
35,2266	Cycloheptane, methyl-	C8H16	0,01360	0,0843	Hydrocarbons
35,3962	4',6'-Dihydroxy-2',3'-dimethylacetophenone	C10H12O3	0,02445	0,1515	Ethers
35,5378	9H-Fluorene, 9-methyl-	C14H12	0,01472	0,0912	Hydrocarbons
35,8116	3,5,5-Trimethylhexyl acetate	C11H22O2	0,01981	0,0000	Esters
37,0361	Hydratropic acid, undec-2-en-1-yl ester	C20H30O2	0,02974	0,1843	Esters
37,1218	3-Octadecene, (E)-	C18H36	0,05643	0,3497	Hydrocarbons
37,1221	1-Octadecanol	C18H38O	0,05645	0,3498	Alcohols
37,1282	1,3-Cyclohexanedione, 2,2-dimethyl-	C8H12O2	0,02067	0,1281	Ethers
37,1678	9H-Fluorene, 9-methylene-	C14H10	0,02613	0,1619	Hydrocarbons
37,2626	Octadecane	C18H38	0,15690	0,9723	Hydrocarbons
37,7538	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,02067	0,1281	Hydrocarbons
37,9686	3,3-Diethoxy-1-propyne	C7H12O2	0,02399	0,1487	Ethers
37,9819	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,12261	0,7598	Hydrocarbons
38,2410	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,11271	0,6984	Hydrocarbons
39,1741	1-Nonadecene	C19H38	0,06159	0,3816	Hydrocarbons
39,1745	Oxalic acid, allyl octadecyl ester	C23H42O4	0,05665	0,3511	Esters
39,3010	Nonadecane	C19H40	0,16575	1,0271	Hydrocarbons
39,3763	Pentadecanenitrile	C15H29N	0,08921	0,5528	Nitriles
39,3767	Hexadecanenitrile	C16H31N	0,09098	0,5637	Nitriles
39,6452	1H-Indene, 2-phenyl-	C15H12	0,01787	0,1107	Hydrocarbons
39,8303	Hexadecanoic acid, methyl ester	C17H34O2	0,04737	0,2936	Esters
40,4623	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2	0,07603	0,4712	Carboxylic acids
41,1342	1,7-Dimethyl-4-(1-methylethyl)cyclodecane	C15H30	0,05493	0,3404	Hydrocarbons
41,1375	3-Eicosene, (E)-	C20H40	0,08955	0,5549	Hydrocarbons
41,2482	Eicosane	C20H42	0,18822	1,1663	Hydrocarbons
41,6611	dl- α -Tocopherol	C29H50O2	0,31344	1,9423	Alcohols
41,7065	dl- α -Tocopherol	C29H50O2	0,05334	0,3305	Alcohols
43,0054	1-Hexadecanol	C16H34O	0,06128	0,3798	Alcohols
43,0055	10-Heneicosene (c,t)	C21H42	0,05978	0,3704	Hydrocarbons
43,1101	Heneicosane	C21H44	0,20260	1,2555	Hydrocarbons
44,5727	Octanamide	C8H17NO	0,04261	0,2640	Amides
44,8006	1-Tricosene	C23H46	0,06541	0,4053	Hydrocarbons
44,8955	Heneicosane	C21H44	0,22948	1,4220	Hydrocarbons
46,5175	1H-Tetrazol-5-amine	CH3N5	0,10347	0,6412	Hydrocarbons
46,5183	Oxalic acid, allyl octadecyl ester	C23H42O4	0,24813	1,5376	Esters
46,6097	Heneicosane	C21H44	0,29414	1,8227	Hydrocarbons
47,8100	1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	C24H38O4	0,07839	0,4857	Hydrocarbons
48,2603	N-Vinylacetamide	C4H7NO	0,11227	0,6957	Amides
48,3477	3-Pentanone, 2,4-dimethyl-	C7H14O	0,06127	0,3797	Ketones
48,3542	Tetracosane	C24H50	0,39889	2,4718	Hydrocarbons

49,4168	4-Nitrophenol, pentafluoropropionate	C9H4F5NO4	0,01999	0,0000	Esters
49,4674	D-Friedoolean-14-en-3-one	C30H48O	0,15770	0,9772	Ketones
50,3193	Oxalic acid, allyl octadecyl ester	C23H42O4	0,04248	0,2632	Esters
50,4203	Pentacosane	C25H52	0,29843	1,8492	Hydrocarbons
50,4207	Heneicosane	C21H44	0,25964	1,6089	Hydrocarbons
52,8339	1,2-Octadecanediol	C18H38O2	0,06911	0,4283	Alcohols
52,9604	Hexacosane	C26H54	0,32553	2,0172	Hydrocarbons
54,5737	.gamma.-Tocopherol	C28H48O2	0,04083	0,2530	Alcohols
56,1424	Pentacosane	C25H52	0,38637	2,3942	Hydrocarbons
56,5712	Hentriacontane	C31H64	0,47649	2,9527	Hydrocarbons
56,5781	Methyl 2-butynoate	C5H6O2	0,06250	0,3873	Esters

Tabela A1. 2. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra SRBONC, com seus respectivos tempos de retenção do componente “*Component RT*” (min), nome do composto “*Compound Name*”, fórmula “*Formula*”, área “*area*” (%), concentrações “*Conc.*” (%) e classes funcionais “*Function*”.

Component RT	Compound Name	Formula	Area %	Conc.	Function
2,8619	Diazene, dimethyl-	C2H6N2	0,00726	0,0332	Amines
3,0466	Acetic acid, methyl ester	C3H6O2	0,01166	0,0533	Esters
3,2538	Ethene, ethoxy-	C4H8O	0,00375	0,0171	Ethers
3,5828	Ethane, 1,1-dimethoxy-	C4H10O2	0,20606	0,9417	Ethers
4,0893	Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	C8H14O3	0,90373	4,1302	Carboxylic acids
4,0899	Butanoic acid, anhydride	C8H14O3	0,64738	2,9586	Carboxylic acids
4,1253	2,2'-Bi-1,3-dioxolane	C6H10O4	0,01060	0,0484	Ethers
4,1514	1-Butanamine	C4H11N	0,80973	3,7006	Amines
4,4233	1,3-Dioxolane, 2-methyl-	C4H8O2	0,01625	0,0742	Ethers
4,4590	Cyclopentene, 1-methyl-	C6H10	0,03292	0,1504	Hydrocarbons
4,6450	Cyclobutanone, 2-methyl-	C5H8O	0,01361	0,0622	Ketones
4,6917	Valeric anhydride	C10H18O3	0,02152	0,0984	Hydrocarbons
4,7471	Aziridine, 2-methyl-	C3H7N	0,00639	0,0292	Ketones
4,8831	1-Butanol, 2-methyl-, (S)-	C5H12O	0,03367	0,1539	Carboxylic acids
5,2003	Propane, 1,1-dimethoxy-	C5H12O2	0,00894	0,0409	Amines
5,4809	3-Hexanone	C6H12O	0,03288	0,1503	Alcohols
5,6905	Tetrahydropyran	C5H10O	0,00572	0,0261	Ethers
7,6030	Toluene	C7H8	0,04506	0,2059	Ketones
8,3488	Butanoic acid	C4H8O2	0,00856	0,0391	Ethers
8,4397	Piperazine, 1,4-dinitro-	C4H8N4O4	0,03847	0,1758	Hydrocarbons
8,4402	Cyclopentanone	C5H8O	0,02854	0,1304	Carboxylic acids
9,4270	Aniline	C6H7N	0,01170	0,0535	Amines
9,4273	Pyridine, 2-methyl-	C6H7N	0,01338	0,0612	Amines
10,0650	1,2,4,5-Tetrazine	C2H2N4	0,00850	0,0388	Amines
10,3196	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	C5H6O2	0,01850	0,0845	Ketones
10,3218	Cyclopentanone, 2-methyl-	C6H10O	0,01787	0,0817	Ketones
10,5608	Cyclopentanone, 3-methyl-	C6H10O	0,01059	0,0484	Ketones
11,4160	o-Xylene	C8H10	0,06449	0,2947	Hydrocarbons

11,4612	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	C5H8O3	0,00543	0,0248	Ketones
12,2151	Styrene	C8H8	0,04862	0,2222	Hydrocarbons
12,7851	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O	0,14726	0,6730	Ketones
13,0256	Butyrolactone	C4H6O2	0,04440	0,2029	Esters
13,2346	Pyrazine, 2,3-dimethyl-	C6H8N2	0,00323	0,0148	Amines
13,6482	Pyridine, 2,5-dimethyl-	C7H9N	0,02194	0,1003	Amines
13,9887	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,05627	0,2572	Ketones
13,9887	1-Cyclohexylethanol	C8H16O	0,05642	0,2579	Alcohols
13,9988	Cyclopentanone, 2-ethyl-	C7H12O	0,01867	0,0853	Ketones
14,2436	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	C7H10O	0,01727	0,0789	Ketones
14,4011	Succinic anhydride	C4H4O3	0,00892	0,0407	Carboxylic acids
14,8881	2,3-Pentanedione	C5H8O2	0,01011	0,0462	Ketones
14,9037	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O	0,13314	0,6085	Ketones
15,5539	Phenol	C6H6O	0,57111	2,6101	Phenols
15,8651	2-Decanol	C10H22O	0,02783	0,1272	Alcohols
15,9661	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C9H12	0,03694	0,1688	Hydrocarbons
15,9969	Benzeneethanol, .beta.-ethenyl-	C10H12O	0,01461	0,0668	Alcohols
16,1152	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,07708	0,3523	Ketones
16,1578	Undecane, 3,4-dimethyl-	C13H28	0,02156	0,0985	Hydrocarbons
16,9721	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C9H12	0,01164	0,0532	Hydrocarbons
17,0675	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	C6H8O2	0,12814	0,5856	Ketones
17,0684	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	C6H8O2	0,12939	0,5913	Ketones
17,1824	D-Limonene	C10H16	0,03749	0,1713	Hydrocarbons
17,2666	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,5-trimethyl-	C8H12O	0,01186	0,0542	Ketones
17,2703	5-Ethyl-2-furaldehyde	C7H8O2	0,01501	0,0686	Aldehydes
17,5063	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,17152	0,7839	Ketones
17,7204	3-Methylphenylacetylene	C9H8	0,06329	0,2892	Hydrocarbons
17,7224	Benzene, 1-propynyl-	C9H8	0,06076	0,2777	Hydrocarbons
18,0353	Phenol, 2-methyl-	C7H8O	0,30538	1,3957	Phenols
18,1967	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	C6H7NO	0,00832	0,0380	Ketones
18,3161	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	C8H12O	0,05532	0,2528	Ketones
18,4422	Acetophenone	C8H8O	0,04328	0,1978	Ketones
18,6880	p-Cresol	C7H8O	1,00769	4,6053	Phenols
19,1924	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2	0,06328	0,2892	Phenols
19,2394	2-Propanamine	C3H9N	0,01152	0,0527	Amines
19,3710	1H-Pyrazole, 4,5-dihydro-3-methyl-1-propyl-	C7H14N2	0,01217	0,0556	Amines
19,4703	Undecane	C11H24	0,03819	0,1745	Hydrocarbons
19,6131	Spirohexan-4-one, 5,5-dimethyl-	C8H12O	0,10172	0,4649	Ketones
19,6710	1H-Benzimidazole, 2-methyl-	C8H8N2	0,01180	0,0539	Amines
19,7236	Phenol, 2,5-dimethyl-	C8H10O	0,07004	0,3201	Phenols
19,7236	Phenol, 2,5-dimethyl-	C8H10O	0,06966	0,3184	Phenols
19,8376	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2	0,00401	0,0183	Phenols
19,8727	4-Hexen-3-one, 5-methyl-	C7H12O	0,01000	0,0457	Ketones
20,0998	3H-Pyrazol-3-one, 2,4-dihydro-2,4,5-trimethyl-	C6H10N2O	0,04888	0,2234	Amines

20,1009	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	C7H10O2	0,07851	0,3588	Ketones
20,4439	Benzene, (2-methylpropyl)-	C10H14	0,00485	0,0222	Hydrocarbons
20,6867	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O	0,09261	0,4232	Phenols
20,9949	Phenol, 2,4-dimethyl-	C8H10O	0,31318	1,4313	Phenols
21,1007	Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro-	C10H10	0,11144	0,5093	Hydrocarbons
21,2812	2-Methylindene	C10H10	0,08377	0,3829	Hydrocarbons
21,5459	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O	0,62136	2,8397	Phenols
21,8179	Ethanone, 1-(4-methylphenyl)-	C9H10O	0,02512	0,1148	Ketones
21,8179	Ethanone, 1-(3-methylphenyl)-	C9H10O	0,02597	0,1187	Ketones
22,1872	Naphthalene	C10H8	0,09087	0,4153	Hydrocarbons
22,1877	Naphthalene	C10H8	0,09088	0,4153	Hydrocarbons
22,2779	Cyclododecane	C12H24	0,11775	0,5381	Hydrocarbons
22,5196	Undecane, 4,7-dimethyl-	C13H28	0,05628	0,2572	Hydrocarbons
22,5199	Dodecane	C12H26	0,06006	0,2745	Hydrocarbons
22,7054	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C9H12O	0,04126	0,1886	Phenols
22,8815	1,3-Dioxol-2-one	C3H2O3	0,09875	0,4513	Esters
23,1826	Phenol, 2-propyl-	C9H12O	0,01793	0,0819	Phenols
23,3633	Phenol, 2-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	C11H15NO2	0,11075	0,5062	Phenols
23,3633	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	C9H12O	0,12355	0,5647	Phenols
23,4211	2-Methylbutanoic anhydride	C10H18O3	0,00902	0,0412	Carboxylic acids
23,4212	1H-Tetrazol-5-amine	CH3N5	0,00903	0,0413	Amines
23,6630	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-	C9H12O	0,17508	0,8001	Hydrocarbons
24,2150	Phenol, 4-propyl-	C9H12O	0,09751	0,4456	Phenols
24,6719	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	C11H12	0,04530	0,2070	Hydrocarbons
24,8848	Resorcinol, 2-acetyl-	C8H8O3	0,00987	0,0451	Phenols
24,9693	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C9H8O	0,08251	0,3771	Hydrocarbons
25,1325	1-Tridecene	C13H26	0,11613	0,5307	Phenols
25,2091	Carbonic acid, 2-dimethylaminoethyl 2-methoxyethyl ester	C8H17NO4	0,01647	0,0753	Ketones
25,3169	Indole	C8H7N	0,13825	0,6318	Hydrocarbons
25,3496	Tridecane	C13H28	0,14651	0,6696	Esters
25,3512	Tridecane	C13H28	0,13379	0,6114	Amines
25,3850	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,06821	0,3117	Hydrocarbons
25,6360	ortho-Hydroxypropiophenone	C9H10O2	0,01349	0,0616	Hydrocarbons
25,7311	Pentandioic acid, (p-t-butylphenyl) ester	C15H20O4	0,05222	0,2386	Hydrocarbons
25,8642	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,06636	0,3033	Ketones
26,3283	3-(Hydroxyimino)-6-methylindolin-2-one	C9H8N2O2	0,01360	0,0622	Esters
27,5245	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C12H14	0,03115	0,1424	Hydrocarbons
27,6573	Acenaphthene	C12H10	0,01625	0,0743	Hydrocarbons
27,8099	1-Tetradecene	C14H28	0,17787	0,8129	Hydrocarbons
27,8248	Indole, 3-methyl-	C9H9N	0,16886	0,7717	Amines
27,8268	1H-Indole, 6-methyl-	C9H9N	0,12339	0,5639	Amines
28,0082	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	C15H32	0,13130	0,6001	Hydrocarbons
28,0085	Decane, 2,4-dimethyl-	C12H26	0,11579	0,5292	Hydrocarbons
28,2215	4-Propoxybenzaldehyde	C10H12O2	0,00424	0,0194	Aldehydes

28,8137	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,03741	0,1710	Hydrocarbons
28,8448	5-Amino-2-methoxybenzonitrile	C8H8N2O	0,00420	0,0192	Amines
29,2404	Naphthalene, 1,2-dimethyl-	C12H12	0,01360	0,0622	Hydrocarbons
29,3585	p-Hydroxyphenylacetone	C9H10O2	0,37628	1,7197	Amines
30,3293	1-Pentadecene	C15H30	0,16580	0,7577	Hydrocarbons
30,3961	Acenaphthene	C12H10	0,01595	0,0729	Hydrocarbons
30,4760	1H-Indole, 2,5-dimethyl-	C10H11N	0,01753	0,0801	Amines
30,5142	Pentadecane	C15H32	0,17761	0,8117	Hydrocarbons
32,5396	1,3,5-Triazine	C3H3N3	0,00403	0,0184	Amines
32,7148	Cetene	C16H32	0,17409	0,7956	Hydrocarbons
32,8791	Hexadecane	C16H34	0,16097	0,7357	Hydrocarbons
32,9899	Cyclopropane, 1-methyl-1-(1-methylethyl)-2-nonyl-	C16H32	0,01016	0,0464	Hydrocarbons
34,9778	1-Heptadecene	C17H34	0,15228	0,6959	Hydrocarbons
35,1298	Heptadecane	C17H36	0,19525	0,8923	Hydrocarbons
35,5434	9H-Fluorene, 3-methyl-	C14H12	0,01931	0,0882	Hydrocarbons
35,5438	9H-Fluorene, 9-methyl-	C14H12	0,01881	0,0860	Hydrocarbons
37,1285	3-Octadecene, (E)-	C18H36	0,14471	0,6613	Hydrocarbons
37,1287	1-Octadecanol	C18H38O	0,14391	0,6577	Alcohols
37,1824	9H-Fluorene, 9-methylene-	C14H10	0,02574	0,1176	Hydrocarbons
37,2677	Octadecane	C18H38	0,16096	0,7356	Hydrocarbons
38,0061	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,04274	0,1953	Hydrocarbons
38,1106	Neophytadiene	C20H38	0,21215	0,9696	Hydrocarbons
38,2483	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,09078	0,4149	Hydrocarbons
38,9867	Neophytadiene	C20H38	0,12865	0,5879	Hydrocarbons
39,1803	1-Nonadecene	C19H38	0,14895	0,6807	Hydrocarbons
39,3064	Nonadecane	C19H40	0,18652	0,8524	Hydrocarbons
39,3850	2-Heptadecanone	C17H34O	0,11383	0,5202	Ketones
39,6565	1H-Indene, 1-phenyl-	C15H12	0,01935	0,0884	Hydrocarbons
39,6570	1H-Indene, 2-phenyl-	C15H12	0,02038	0,0932	Hydrocarbons
40,1189	Oxacycloheptadec-7-en-2-one	C16H28O2	0,06544	0,2991	Ketones
40,2391	cis-7,cis-11-Hexadecadien-1-yl acetate	C18H32O2	0,10939	0,4999	Esters
40,2392	Oxacycloheptadec-8-en-2-one, (8Z)-	C16H28O2	0,10790	0,4931	Ketones
40,3199	11-Tetradecyn-1-ol acetate	C16H28O2	0,17801	0,8135	Esters
40,3216	1,13-Tetradecadiene	C14H26	0,11260	0,5146	Hydrocarbons
40,4974	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2	0,12841	0,5869	Carboxylic acids
41,1387	1-Nonadecene	C19H38	0,17015	0,7776	Hydrocarbons
41,2515	Eicosane	C20H42	0,21052	0,9621	Hydrocarbons
43,0118	10-Heneicosene (c,t)	C21H42	0,15695	0,7173	Hydrocarbons
43,0122	1-Tricosene	C23H46	0,15506	0,7087	Hydrocarbons
43,1175	Heneicosane	C21H44	0,23368	1,0680	Hydrocarbons
43,4104	Phytol	C20H40O	0,11951	0,5462	Alcohols
44,1352	(Z)-18-Octadec-9-enolide	C18H32O2	0,19451	0,8890	Esters
44,2996	(Z)-18-Octadec-9-enolide	C18H32O2	0,13501	0,6170	Esters
44,8060	1-Nonadecene	C19H38	0,18092	0,8268	Hydrocarbons
44,9025	Heneicosane	C21H44	0,24524	1,1208	Hydrocarbons

44,9025	Docosane	C22H46	0,26096	1,1926	Hydrocarbons
45,0590	N-Vinylformamide	C3H5NO	0,04794	0,2191	Amides
46,5306	1-Nonadecene	C19H38	0,19912	0,9100	Hydrocarbons
46,6150	Heneicosane	C21H44	0,31250	1,4282	Hydrocarbons
48,2682	1-Nonadecene	C19H38	0,19517	0,8920	Hydrocarbons
48,3620	Heneicosane	C21H44	0,27853	1,2729	Hydrocarbons
48,3627	Tetracosane	C24H50	0,31317	1,4312	Hydrocarbons
50,3251	Octacosanol	C28H58O	0,38026	1,7379	Alcohols
50,4352	Hentriacontane	C31H64	0,91704	4,1911	Hydrocarbons
52,8466	1-Tetracosene	C24H48	0,28759	1,3143	Hydrocarbons
52,8498	1-Nonadecene	C19H38	0,28752	1,3140	Hydrocarbons
52,9707	Hentriacontane	C31H64	0,46659	2,1324	Hydrocarbons
55,9972	Octacosanol	C28H58O	0,24484	1,1190	Alcohols
55,9976	1-Nonadecene	C19H38	0,21877	0,9998	Hydrocarbons
56,1520	Pentacosane	C25H52	0,50505	2,3082	Hydrocarbons
56,1522	Hentriacontane	C31H64	0,50461	2,3062	Hydrocarbons

Tabela A1. 3. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra Z, com seus respectivos tempos de retenção do componente “*Component RT*” (min), nome do composto “*Compound Name*”, fórmula “*Formula*”, área “*area*” (%), concentrações “*Conc.*” (%) e classes funcionais “*Function*”.

Component RT	Compound Name	Formula	Area %	Conc.	Function
2,86	Propanal	C3H6O	0,0185	0,0239	Aldehydes
2,86	Acetone	C3H6O	0,0171	0,0220	Ketones
3,05	Acetic acid, hydrazide	C2H6N2O	0,0188	0,0242	Amides
3,25	2-Butanone	C4H8O	0,0059	0,0077	Ketones
3,25	1-Propene, 2-methoxy-	C4H8O	0,0071	0,0092	Ethers
3,42	2-Butenal, (Z)-	C4H6O	0,0201	0,0260	Aldehydes
3,58	Ethane, 1,1-dimethoxy-	C4H10O2	0,2683	0,3463	Ethers
3,64	2-Butanone	C4H8O	0,0172	0,0222	Ketones
4,06	Ethene, ethoxy-	C4H8O	34,7201	44,8155	Ethers
4,09	Ethene, ethoxy-	C4H8O	13,0652	16,8641	Ethers
4,12	2-Propenoic acid, ethenyl ester	C5H6O2	1,0066	1,2993	Esters
4,13	Butanoic acid, anhydride	C8H14O3	9,3135	12,0216	Carboxylic acids
4,14	3-Amino-s-triazole	C2H4N4	0,0725	0,0936	Amines
4,14	Ammonium acetate	C2H7NO2	0,0454	0,0586	Amines
4,19	2-Pentyn-4-one	C5H6O	0,0154	0,0199	Ketones
4,41	1,3-Dioxolane, 2-methyl-	C4H8O2	0,0181	0,0234	Ethers
4,44	Cyclopentene, 3-methyl-	C6H10	0,0413	0,0533	Hydrocarbons
4,68	Valeric anhydride	C10H18O3	0,0277	0,0357	Carboxylic acids
4,73	Cyanic acid, ethyl ester	C3H5NO	0,0108	0,0139	Esters
4,73	Hexane, 2,2,5-trimethyl-	C9H20	0,0120	0,0154	Hydrocarbons
4,87	1-Butanol, 2-methyl-, (S)-	C5H12O	0,0477	0,0615	Alcohols
5,19	Propane, 1,1-dimethoxy-	C5H12O2	0,0081	0,0105	Ethers
5,22	1H-Pyrazol-4-ylamine	C3H5N3	0,0413	0,0533	Amines

5,42	Butanoic acid, 4-hydroxy-	C4H8O3	0,0478	0,0618	Carboxylic acids
5,47	Heptane	C7H16	0,0955	0,1232	Hydrocarbons
5,68	Butyrolactone	C4H6O2	0,0083	0,0108	Carboxylic acids
7,60	1,3,5-Cycloheptatriene	C7H8	0,0978	0,1262	Hydrocarbons
7,61	Diethyl carbonate	C5H10O3	0,0556	0,0717	Hydrocarbons
8,01	Methyl isovalerate	C6H12O2	0,0041	0,0053	Esters
8,29	3-Hexanone	C6H12O	0,0061	0,0000	Ketones
8,45	Cyclopentanone	C5H8O	0,0191	0,0247	Ketones
9,43	1H-Pyrazole-4-carbonitrile	C4H3N3	0,0186	0,0241	Nitriles
9,76	Acetic acid, hydrazide	C2H6N2O	0,0040	0,0051	Amides
10,32	Cyclopentanone, 2-methyl-	C6H10O	0,0368	0,0475	Ketones
10,56	Cyclopentanone, 3-methyl-	C6H10O	0,0134	0,0173	Ketones
11,11	Ethylbenzene	C8H10	0,0741	0,0957	Hydrocarbons
11,41	o-Xylene	C8H10	0,0901	0,1163	Hydrocarbons
12,56	Decane, 2,4-dimethyl-	C12H26	0,0161	0,0207	Hydrocarbons
12,79	Cyclobutane, 1-ethyl-3-methylene-	C7H12	0,0373	0,0481	Hydrocarbons
12,80	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O	0,0405	0,0523	Ketones
13,03	Butyrolactone	C4H6O2	0,0750	0,0968	Ketones
14,25	2-Heptyne-4-one	C7H10O	0,0139	0,0179	Ketones
14,85	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	C9H12	0,0642	0,0828	Hydrocarbons
15,55	Phenol	C6H6O	0,4442	0,5734	Phenols
15,55	1-Buten-3-yne, 2-methyl-	C5H6	0,1620	0,2091	Hydrocarbons
15,87	Cyclobutane, methoxy-	C5H10O	0,0138	0,0178	Ethers
15,96	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C9H12	0,0418	0,0540	Hydrocarbons
16,17	Heptane, 2,3,4-trimethyl-	C10H22	0,0220	0,0284	Hydrocarbons
16,36	Hexane, 1-methoxy-	C7H16O	0,0086	0,0111	Hydrocarbons
16,36	1,3-Cyclopentanedione, 4,4-dimethyl-	C7H10O2	0,0098	0,0127	Hydrocarbons
16,94	Norbornane, 2-isobutyl-	C11H20	0,0234	0,0302	Hydrocarbons
17,04	o-Cymene	C10H14	0,1009	0,1302	Hydrocarbons
17,43	Indane	C9H10	0,0392	0,0506	Hydrocarbons
17,51	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,1399	0,1805	Ketones
18,03	Phenol, 2-methyl-	C7H8O	0,2507	0,3235	Phenols
18,11	Benzene, (2-methylpropyl)-	C10H14	0,0244	0,0315	Hydrocarbons
18,32	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	C8H12O	0,0993	0,1282	Ketones
18,45	Acetophenone	C8H8O	0,0283	0,0365	Ketones
18,68	p-Cresol	C7H8O	0,7578	0,9781	Phenols
19,12	Indan, 1-methyl-	C10H12	0,0598	0,0772	Hydrocarbons
19,19	2,3,5-Trimethylcyclopent-2-enone	C8H12O	0,1011	0,1305	Ketones
19,24	Carbonic acid, 2-dimethylaminoethyl 2-methoxyethyl ester	C8H17NO4	0,0137	0,0177	Amides
19,47	Tridecane	C13H28	0,0495	0,0639	Hydrocarbons
20,04	2-ethenyl-3-ethylpyrazine	C8H10N2	0,0038	0,0049	Amines
20,54	5-Ethyl-2-furaldehyde	C7H8O2	0,0380	0,0491	Aldehydes
20,59	2-Pyrazoline-1-carboxamide, 3-methyl-	C5H9N3O	0,0072	0,0093	Amides
20,68	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O	0,1064	0,1373	Phenols
20,99	Phenol, 2,4-dimethyl-	C8H10O	0,2930	0,3782	Phenols

21,28	Naphthalene, 1,2-dihydro-	C10H10	0,0222	0,0286	Hydrocarbons
21,32	Benzene, (2-methylbutyl)-	C11H16	0,0210	0,0272	Hydrocarbons
21,54	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O	0,4643	0,5994	Phenols
22,19	Naphthalene	C10H8	0,0713	0,0920	Hydrocarbons
22,28	Cyclopentane, 1,1-dimethyl-	C7H14	0,0508	0,0656	Hydrocarbons
22,52	Dodecane	C12H26	0,0824	0,1064	Hydrocarbons
22,59	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1-dimethyl-	C11H14	0,0327	0,0422	Hydrocarbons
22,67	3-Decene, 2,2-dimethyl-, (E)-	C12H24	0,0149	0,0192	Hydrocarbons
22,70	Phenol, 3,4,5-trimethyl-, methylcarbamate	C11H15NO2	0,0372	0,0481	Phenols
22,70	p-Cumenol	C9H12O	0,0309	0,0399	Phenols
22,87	2-Imidazolidinone	C3H6N2O	0,0415	0,0536	Amides
23,19	Phenol, 4-propyl-	C9H12O	0,0184	0,0238	Phenols
23,36	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	C9H12O	0,1376	0,1776	Phenols
23,66	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-	C9H12O	0,1596	0,2059	Ethers
24,20	Phenol, 4-propyl-	C9H12O	0,1150	0,1484	Phenols
24,32	Benzene, hexyl-	C12H18	0,0152	0,0196	Hydrocarbons
24,67	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	C11H12	0,0328	0,0424	Hydrocarbons
25,13	1-Tridecene	C13H26	0,0593	0,0766	Hydrocarbons
25,21	2-Propanamine	C3H9N	0,0064	0,0083	Amines
25,35	Tridecane	C13H28	0,1652	0,2132	Hydrocarbons
25,38	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,1338	0,1727	Hydrocarbons
25,73	p-Anisic acid, 4-nitrophenyl ester	C14H11NO5	0,0436	0,0563	Amides
25,86	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,0794	0,1025	Hydrocarbons
27,53	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C12H14	0,0329	0,0425	Hydrocarbons
27,81	1-Tetradecene	C14H28	0,1078	0,1392	Hydrocarbons
27,83	Indole, 3-methyl-	C9H9N	0,1252	0,1617	Amines
27,83	1H-Indole, 7-methyl-	C9H9N	0,1243	0,1604	Amines
28,01	Decane, 2,4-dimethyl-	C12H26	0,1584	0,2045	Hydrocarbons
28,05	Naphthalene, 2-ethyl-	C12H12	0,0314	0,0405	Hydrocarbons
28,13	1,7-Dimethyl-4-(1-methylethyl)cyclodecane	C15H30	0,0133	0,0172	Hydrocarbons
28,82	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C12H12	0,0769	0,0993	Hydrocarbons
29,59	Hexane, 3,3-dimethyl-	C8H18	0,0147	0,0189	Hydrocarbons
29,64	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,0106	0,0137	Hydrocarbons
29,80	Toluene	C7H8	0,0121	0,0156	Hydrocarbons
30,33	1-Tetradecene	C14H28	0,0951	0,1227	Hydrocarbons
30,40	Acenaphthene	C12H10	0,0243	0,0314	Hydrocarbons
30,47	1H-Indole, 2,6-dimethyl-	C10H11N	0,0431	0,0557	Amines
30,51	Hexadecane	C16H34	0,2383	0,3076	Hydrocarbons
32,71	Cetene	C16H32	0,0748	0,0966	Hydrocarbons
32,76	Fluorene	C13H10	0,0233	0,0300	Hydrocarbons
32,76	Fluorene	C13H10	0,0243	0,0313	Hydrocarbons
32,88	Hexadecane	C16H34	0,2092	0,2700	Hydrocarbons
34,98	Cetene	C16H32	0,0627	0,0809	Hydrocarbons
34,98	1-Heptadecene	C17H34	0,0639	0,0825	Hydrocarbons
35,13	Heptadecane	C17H36	0,2268	0,2927	Hydrocarbons

37,13	Cetene	C16H32	0,0368	0,0475	Hydrocarbons
37,17	Phenanthrene	C14H10	0,0303	0,0391	Hydrocarbons
37,27	Octadecane	C18H38	0,1910	0,2465	Hydrocarbons
38,00	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,1528	0,1972	Hydrocarbons
38,25	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,1065	0,1375	Hydrocarbons
39,18	Oxalic acid, allyl octadecyl ester	C23H42O4	0,0684	0,0883	Esters
39,30	Nonadecane	C19H40	0,1961	0,2531	Hydrocarbons
41,14	1,7-Dimethyl-4-(1-methylethyl)cyclodecane	C15H30	0,0727	0,0938	Hydrocarbons
41,25	Eicosane	C20H42	0,2337	0,3016	Hydrocarbons
43,12	Heneicosane	C21H44	0,2425	0,3130	Hydrocarbons
44,80	Cetene	C16H32	0,0707	0,0912	Hydrocarbons
44,90	Heneicosane	C21H44	0,2631	0,3396	Hydrocarbons
46,61	Heneicosane	C21H44	0,2973	0,3837	Hydrocarbons
48,36	Eicosane	C20H42	0,3898	0,5031	Hydrocarbons
49,44	Oxalic acid, cyclohexyl propyl ester	C11H18O4	0,0417	0,0539	Esters
50,42	Hentriacontane	C31H64	0,9616	1,2412	Hydrocarbons
52,23	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	C20H42	3,6539	4,7163	Hydrocarbons
52,23	1H-Tetrazol-5-amine	CH3N5	1,2041	1,5541	Amines
52,23	1H-Tetrazol-5-amine	CH3N5	1,1948	1,5422	Amines
52,97	Pentacosane	C25H52	0,4290	0,5537	Hydrocarbons
52,97	Hexacosane	C26H54	0,4301	0,5552	Hydrocarbons
56,15	Heptacosane	C27H56	0,5581	0,7204	Hydrocarbons
56,15	Heneicosane	C21H44	0,5504	0,7104	Hydrocarbons

Tabela A1. 4. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra HZ, com seus respectivos tempos de retenção do componente “*Component RT*” (min), nome do composto “*Compound Name*”, fórmula “*Formula*”, área “*area*” (%), concentrações “*Conc.*” (%) e classes funcionais “*Function*”.

Component RT	Compound Name	Formula	Area %	Conc.	Function
2,8622	Diazene, dimethyl-	C2H6N2	0,0141	0,0593	Amines
3,0496	Acetic acid, methyl ester	C3H6O2	0,0164	0,0688	Esters
3,2581	1-Propene, 2-methoxy-	C4H8O	0,0068	0,0284	Ethers
3,2581	2-Butanone	C4H8O	0,0069	0,0292	Ketones
3,5858	Ethane, 1,1-dimethoxy-	C4H10O2	0,2756	1,1579	Ethers
3,6835	2-Butanone	C4H8O	0,0075	0,0315	Ketones
4,0937	Propiolactone	C3H4O2	0,1771	0,7442	Ethers
4,1579	Ethyl isocyanide	C3H5N	0,8993	3,7776	Amines
4,1583	2-Propenoic acid, ethenyl ester	C5H6O2	1,2535	5,2658	Carboxylic acids
4,1760	Propanoic acid, anhydride	C6H10O3	0,0926	0,3890	Carboxylic acids
4,1782	Methyl propionate	C4H8O2	0,0604	0,2539	Esters
4,1782	1,2-Hydrazinedicarboxaldehyde	C2H4N2O2	0,0674	0,2830	Aldehydes
4,4583	Cyclopentene, 3-methyl-	C6H10	0,0349	0,1465	Hydrocarbons
4,5056	Propane, 2,2-dimethoxy-	C5H12O2	0,0042	0,0177	Ethers
4,6905	Valeric anhydride	C10H18O3	0,0300	0,1262	Carboxylic acids
4,7445	Hexane, 2,2,5-trimethyl-	C9H20	0,0130	0,0546	Hydrocarbons

4,8829	1-Butanol, 2-methyl-, (S)-	C5H12O	0,0472	0,1982	Alcohols
5,1357	1H-Tetrazole	CH2N4	0,0080	0,0335	Amines
5,2122	Ethanol, 2-(2-hydroxyethoxy)-, 1-nitrate	C4H9NO5	0,0123	0,0516	Alcohols
5,2773	Methyl propyl ether	C4H10O	0,0035	0,0146	Ethers
5,4811	Pentane, 2-methyl-	C6H14	0,1382	0,5804	Hydrocarbons
5,4818	Heptane	C7H16	0,0503	0,2112	Hydrocarbons
5,7019	Butyrolactone	C4H6O2	0,0089	0,0373	Esters
7,6063	Toluene	C7H8	0,0663	0,2787	Hydrocarbons
8,4524	2-Propenamide, N-methyl-	C4H7NO	0,0215	0,0902	Amides
10,3212	Cyclopentanone, 2-methyl-	C6H10O	0,0291	0,1223	Ketones
10,5770	Cyclopentanone, 3-methyl-	C6H10O	0,0146	0,0612	Ketones
10,5774	Cyclopropane, propyl-	C6H12	0,0125	0,0525	Hydrocarbons
11,1093	Ethylbenzene	C8H10	0,0430	0,1805	Hydrocarbons
11,4180	p-Xylene	C8H10	0,0962	0,4043	Hydrocarbons
12,2397	Cyclopentanone, 2,5-dimethyl-	C7H12O	0,0166	0,0699	Ketones
12,2902	Benzaldehyde	C7H6O	0,0171	0,0717	Aldehydes
12,7944	Bicyclo[2.1.0]pentane	C5H8	0,0427	0,1794	Hydrocarbons
12,7951	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O	0,0708	0,2976	Ketones
13,0494	Butyrolactone	C4H6O2	0,0169	0,0710	Esters
13,9936	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	C7H10O	0,0195	0,0821	Ketones
14,1773	p-Aminotoluene	C7H9N	0,0043	0,0182	Amines
14,6471	4-Hexen-3-one, 5-methyl-	C7H12O	0,0096	0,0402	Ketones
14,8396	Benzene, (1-methylethyl)-	C9H12	0,0401	0,1683	Hydrocarbons
14,9329	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O	0,0558	0,2344	Ketones
15,5182	Phenol	C6H6O	0,3803	1,5977	Phenols
15,6762	Cyclobutane, methyl-	C5H10	0,0087	0,0366	Hydrocarbons
15,8635	Cyclopentane, 1,2,3-trimethyl-, (1.alpha.,2.alpha.,3.alpha.)-	C8H16	0,0186	0,0780	Hydrocarbons
15,8645	1-Octene, 3,7-dimethyl-	C10H20	0,0290	0,1217	Hydrocarbons
15,8760	Butanimidamide	C4H10N2	0,0104	0,0436	Amides
15,9640	Mesitylene	C9H12	0,0359	0,1506	Hydrocarbons
15,9641	Mesitylene	C9H12	0,0362	0,1521	Hydrocarbons
16,0796	Benzocyclobuten-1(2H)-one	C8H6O	0,0138	0,0581	Ketones
16,1216	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,0379	0,1592	Ketones
16,1605	Dodecane, 5-methyl-	C13H28	0,0218	0,0917	Ketones
16,1616	Carbonic acid, nonyl vinyl ester	C12H22O3	0,0303	0,1272	Esters
16,9523	3-Buten-2-ol, 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-, (3E)-	C13H22O	0,0708	0,2974	Alcohols
17,0411	1-Pentanone, 1-(4-methylphenyl)-	C12H16O	0,0202	0,0848	Ketones
17,1864	D-Limonene	C10H16	0,0646	0,2714	Hydrocarbons
17,2929	Furfural	C5H4O2	0,0081	0,0342	Aldehydes
17,4276	Indane	C9H10	0,0245	0,1031	Hydrocarbons
17,5059	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,1162	0,4882	Ketones
18,0069	Phenol, 2-methyl-	C7H8O	0,1960	0,8233	Phenols
18,1026	Benzene, (2-methylpropyl)-	C10H14	0,0155	0,0651	Hydrocarbons
18,3209	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,5-trimethyl-	C8H12O	0,0518	0,2175	Ketones
18,4496	Acetophenone	C8H8O	0,0330	0,1385	Ketones

18,6558	p-Cresol	C7H8O	0,6743	2,8327	Phenols
19,0914	Furfural	C5H4O2	0,0153	0,0641	Aldehydes
19,1944	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,4-trimethyl-	C8H12O	0,1110	0,4664	Ketones
19,2355	2-Propanamine	C3H9N	0,0088	0,0369	Amines
19,3847	4-Ethyl-2-hydroxycyclopent-2-en-1-one	C7H10O2	0,0057	0,0239	Ketones
19,4653	Decane	C10H22	0,0436	0,1830	Hydrocarbons
19,7204	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O	0,0491	0,2063	Phenols
19,7207	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O	0,0479	0,2011	Phenols
20,5360	5-Ethyl-2-furaldehyde	C7H8O2	0,0349	0,1466	Aldehydes
20,5363	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,5-trimethyl-	C8H12O	0,0363	0,1524	Ketones
20,6607	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O	0,0811	0,3406	Phenols
20,7814	Indan, 1-methyl-	C10H12	0,0433	0,1821	Hydrocarbons
20,9765	Phenol, 2,4-dimethyl-	C8H10O	0,2652	1,1140	Phenols
21,2824	Naphthalene, 1,2-dihydro-	C10H10	0,0423	0,1776	Hydrocarbons
21,3181	Benzene, pentyl-	C11H16	0,0157	0,0661	Hydrocarbons
21,5198	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O	0,5054	2,1230	Phenols
21,8841	Phenol, 3,5-dimethyl-	C8H10O	0,0154	0,0645	Phenols
22,1153	Phenol, 2-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	C11H15NO2	0,0529	0,2222	Phenols
22,1828	Naphthalene	C10H8	0,0817	0,3431	Hydrocarbons
22,2709	L-Menthyl 3-oxohexanoate	C16H28O3	0,3942	1,6559	Esters
22,3367	Phenol, 3,5-dimethyl-	C8H10O	0,0728	0,3059	Phenols
22,5143	Undecane, 4,7-dimethyl-	C13H28	0,0621	0,2610	Hydrocarbons
22,6908	Phenol, 3,4,5-trimethyl-, methylcarbamate	C11H15NO2	0,0249	0,1045	Phenols
22,8750	2-Imidazolidinone	C3H6N2O	0,0334	0,1403	Amides
23,1580	Phenol, 2-propyl-	C9H12O	0,0185	0,0778	Phenols
23,3405	p-Cumenol	C9H12O	0,1011	0,4248	Phenols
23,6507	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-	C9H12O	0,1492	0,6266	Ethers
24,1864	Phenol, 4-propyl-	C9H12O	0,1118	0,4695	Phenols
24,1929	Ethyl mandelate	C10H12O3	0,0773	0,3249	Esters
24,6678	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	C11H12	0,0382	0,1605	Hydrocarbons
24,8196	Phenol, m-tert-butyl-	C10H14O	0,0312	0,1312	Phenols
25,1307	1-Tridecene	C13H26	0,0917	0,3854	Hydrocarbons
25,2087	Butanimidamide	C4H10N2	0,0109	0,0458	Amides
25,2097	2-Propanamine	C3H9N	0,0089	0,0374	Amines
25,3060	m-Aminophenylacetylene	C8H7N	0,0851	0,3574	Amines
25,3510	Tridecane	C13H28	0,1295	0,5440	Hydrocarbons
25,3749	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,0898	0,3772	Hydrocarbons
25,7223	Benzene, 1-methoxy-4-(1-methylethyl)-	C10H14O	0,0769	0,3230	Ethers
25,8572	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,0698	0,2934	Hydrocarbons
26,3128	2-Ethyl-3-methyl-1H-pyrrolo[2,3-b]pyridine	C10H12N2	0,0395	0,1659	Amines
26,8293	2,3-Dimethoxyphenol	C8H10O3	0,0219	0,0922	Phenols
26,9520	Phenol, 4-butyl-	C10H14O	0,0242	0,1017	Phenols
27,5244	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C12H14	0,0508	0,2133	Hydrocarbons
28,0082	Hexadecane	C16H34	0,1469	0,6172	Hydrocarbons
28,1433	5-Amino-6-methyluracil	C5H7N3O2	0,0245	0,1028	Amines

28,7770	5-Methoxyquinolin-8-amine	C10H10N2O	0,0988	0,4149	Amines
28,7775	5-Methoxyquinolin-8-amine	C10H10N2O	0,0991	0,4163	Amines
28,8162	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,0687	0,2887	Hydrocarbons
29,3237	p-Hydroxyphenylacetone	C9H10O2	0,1562	0,6563	Ketones
29,5387	Phenol, 4-pentyl-	C11H16O	0,0127	0,0532	Phenols
30,2498	3-Ethyl-1H-indole	C10H11N	0,0695	0,2919	Amines
30,3277	1-Pentadecene	C15H30	0,1647	0,6920	Hydrocarbons
30,5121	1H-Tetrazol-5-amine	CH3N5	0,1187	0,4988	Hydrocarbons
30,5123	Pentadecane	C15H32	0,2522	1,0596	Hydrocarbons
31,8245	Cyclohexane, octyl-	C14H28	0,0160	0,0670	Hydrocarbons
31,8274	n-Nonylcyclohexane	C15H30	0,0220	0,0925	Hydrocarbons
32,7134	Cetene	C16H32	0,1674	0,7030	Hydrocarbons
32,7581	Fluorene	C13H10	0,0424	0,1781	Hydrocarbons
32,8256	1,8:2,7-Dimethanodibenzo[a,c]cyclobuta[c]cycloocten-13-one, 1,2,2a,7,8,12b-hexahydro-1-methoxy-	C21H18O2	0,0080	0,0337	Ethers
32,8806	Hexadecane	C16H34	0,2124	0,8921	Hydrocarbons
32,9904	1R,2c,3t,4t-Tetramethyl-cyclohexane	C10H20	0,0180	0,0755	Hydrocarbons
32,9989	Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, trans-	C10H20	0,0175	0,0736	Hydrocarbons
34,9744	1-Heptadecene	C17H34	0,1372	0,5764	Hydrocarbons
35,1283	Heptadecane	C17H36	0,2489	1,0454	Hydrocarbons
35,5402	9H-Fluorene, 9-methyl-	C14H12	0,0241	0,1013	Hydrocarbons
37,1270	1-Octadecanol	C18H38O	0,1278	0,5367	Alcohols
37,1270	1-Nonadecene	C19H38	0,1283	0,5390	Hydrocarbons
37,1766	9H-Fluorene, 9-methylene-	C14H10	0,0348	0,1463	Hydrocarbons
37,2651	Octadecane	C18H38	0,2177	0,9145	Hydrocarbons
37,3121	2-Propanamine	C3H9N	0,0062	0,0261	Amines
37,4833	Decane, 2,5,9-trimethyl-	C13H28	0,0085	0,0357	Hydrocarbons
37,9973	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,1337	0,5617	Hydrocarbons
38,1685	9H-Fluorene, 1,9-dimethyl-	C15H14	0,0044	0,0187	Hydrocarbons
38,2451	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,1821	0,7648	Hydrocarbons
38,8011	3-Acetyl-2,5,6-trimethylhydroquinone	C11H14O3	0,0029	0,0121	Phenols
39,1773	1-Nonadecene	C19H38	0,1400	0,5879	Hydrocarbons
39,3044	Nonadecane	C19H40	0,2402	1,0089	Hydrocarbons
39,3816	2-Heptadecanone	C17H34O	0,1313	0,5515	Ketones
39,6509	1H-Indene, 2-phenyl-	C15H12	0,0325	0,1367	Hydrocarbons
39,8357	Hexadecanoic acid, methyl ester	C17H34O2	0,0721	0,3029	Carboxylic acids
40,4711	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2	0,1732	0,7277	Carboxylic acids
40,4781	2-Oxepanol, 5-(1,1-dimethylethyl)-	C10H20O2	0,0874	0,3674	Alcohols
40,9852	Imidazo[2,1-a]isoquinoline	C11H8N2	0,0219	0,0919	Hydrocarbons
41,1500	Hexadecanoic acid, ethyl ester	C18H36O2	0,2436	1,0232	Esters
41,2509	Eicosane	C20H42	0,3080	1,2937	Hydrocarbons
41,2511	Heneicosane	C21H44	0,2988	1,2550	Hydrocarbons
43,0101	1-Tricosene	C23H46	0,1487	0,6245	Hydrocarbons
43,0102	10-Heneicosene (c,t)	C21H42	0,1486	0,6241	Hydrocarbons
43,1133	Heneicosane	C21H44	0,3664	1,5394	Hydrocarbons

44,1285	11-Tetradecen-1-ol, acetate, (Z)-	C16H30O2	0,0917	0,3851	Alcohols
44,1291	E-9-Tetradecen-1-ol formate	C15H28O2	0,0942	0,3957	Alcohols
44,8054	1-Tetracosene	C24H48	0,2190	0,9200	Hydrocarbons
44,8082	3-Nonen-5-one	C9H16O	0,0897	0,3770	Ketones
44,8986	(1-Methoxy-pentyl)-cyclopropane	C9H18O	0,2152	0,9042	Ethers
44,9006	Heneicosane	C21H44	0,4508	1,8939	Hydrocarbons
46,5254	n-Tetracosanol-1	C24H50O	0,2641	1,1096	Alcohols
46,6123	Heneicosane	C21H44	0,5859	2,4612	Hydrocarbons
46,6733	4-Methyl-2-(phenylacetyl)phenol	C15H14O2	0,0112	0,0470	Phenols
47,6625	Z-(13,14-Epoxy)tetradec-11-en-1-ol acetate	C16H28O3	0,2590	1,0878	Ethers
47,6629	cis-11-Hexadecenal	C16H30O	0,2563	1,0768	Aldehydes
48,2666	1-Tetracosene	C24H48	0,1916	0,8048	Hydrocarbons
48,3622	Heneicosane	C21H44	0,5834	2,4507	Hydrocarbons
50,3194	1-Tricosene	C23H46	0,1744	0,7328	Hydrocarbons
50,4307	Pentacosane	C25H52	0,6840	2,8734	Hydrocarbons
50,4342	Cyclopentanone	C5H8O	0,0844	0,3544	Ketones
50,7504	Heptacosane	C27H56	0,6331	2,6593	Hydrocarbons
50,7509	Hentriacontane	C31H64	0,6206	2,6068	Hydrocarbons
52,0430	N-(5-Amino-1H-1,2,4-triazol-3-yl)acetamide	C4H7N5O	0,1037	0,4355	Amides
52,8410	1-Hexacosene	C26H52	0,2426	1,0193	Hydrocarbons
52,9728	Pentacosane	C25H52	0,8609	3,6163	Hydrocarbons
55,9885	2-Tetradecanol	C14H30O	0,2003	0,8413	Alcohols
55,9971	2-Tetradecanol	C14H30O	0,1774	0,7451	Alcohols
56,1531	5-Hepten-3-one, 5-methyl-	C8H14O	0,3060	1,2856	Ketones
56,1559	Pentacosane	C25H52	1,0280	4,3182	Hydrocarbons
56,1562	Hentriacontane	C31H64	1,0210	4,2891	Hydrocarbons

Tabela A1. 5. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra HZ05, com seus respectivos tempos de retenção do componente “*Component RT*” (min), nome do composto “*Compound Name*”, fórmula “*Formula*”, área “*area*” (%), concentrações “*Conc.*” (%) e classes funcionais “*Function*”.

c	Compound Name	Formula	Area %	Conc.	Function
2,8612	Acetone	C3H6O	0,0204	0,0903	Ketones
3,0507	Acetic acid, methyl ester	C3H6O2	0,0270	0,1199	Esters
3,5929	Ethane, 1,1-dimethoxy-	C4H10O2	0,3689	1,6363	Ethers
3,7207	1-Propene, 2-methoxy-	C4H8O	0,0161	0,0713	Ethers
3,7207	2-Butanone	C4H8O	0,0124	0,0549	Ketones
4,0956	2-Propynoic acid, methyl ester	C4H4O2	0,4826	2,1401	Esters
4,1979	N-Nitrosodimethylamine	C2H6N2O	0,4422	1,9613	Amines
4,2112	Propargyl alcohol	C3H4O	0,8734	3,8736	Alcohols
4,2295	Methyl propionate	C4H8O2	0,0735	0,3261	Esters
4,4860	Cyclopentene, 3-methyl-	C6H10	0,0523	0,2322	Hydrocarbons
4,7095	1H-Tetrazol-5-amine	CH3N5	0,0315	0,1396	Amines
4,7654	Aziridine, 2-methyl-	C3H7N	0,0098	0,0434	Amines
4,9023	1-Butanol, 2-methyl-	C5H12O	0,0586	0,2600	Alcohols

5,1584	1H-Tetrazole	CH2N4	0,0125	0,0556	Amines
5,2146	Ethanol, 2-(2-hydroxyethoxy)-, 1-nitrate	C4H9NO5	0,0100	0,0444	Alcohols
5,4989	Heptane	C7H16	0,0734	0,3256	Hydrocarbons
5,7013	Butyrolactone	C4H6O2	0,0091	0,0404	Esters
7,5963	1,3-Dioxol-2-one	C3H2O3	0,0037	0,0164	Ethers
7,5963	2-Diethylamino-N-p-tolyl-acetamide	C13H20N2O	0,0036	0,0162	Amides
7,6207	Toluene	C7H8	0,0745	0,3302	Hydrocarbons
8,4568	2-Propenamide, N-methyl-	C4H7NO	0,0219	0,0971	Amides
10,3255	Cyclopentanone, 2-methyl-	C6H10O	0,0513	0,2277	Ketones
10,5677	Cyclopentanone, 3-methyl-	C6H10O	0,0183	0,0814	Ketones
11,1154	Ethylbenzene	C8H10	0,0704	0,3121	Hydrocarbons
11,4219	o-Xylene	C8H10	0,0909	0,4032	Hydrocarbons
12,2350	Cyclopentanone, 2,5-dimethyl-	C7H12O	0,0200	0,0886	Ketones
12,2978	o-Xylene	C8H10	0,0323	0,1431	Hydrocarbons
12,3710	1,4-Cyclohexanedione	C6H8O2	0,0062	0,0275	Ketones
12,5629	Octane, 2,7-dimethyl-	C10H22	0,0061	0,0272	Hydrocarbons
12,7971	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O	0,0431	0,1912	Ketones
13,0300	Butyrolactone	C4H6O2	0,0457	0,2026	Esters
13,2311	Pyrazine, 2,3-dimethyl-	C6H8N2	0,0062	0,0275	Amines
13,6317	Pyridine, 2,5-dimethyl-	C7H9N	0,0280	0,1241	Amines
13,9947	1-Cyclohexylethanol	C8H16O	0,0704	0,3122	Alcohols
13,9947	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,0705	0,3129	Ketones
14,4294	Hydrazine, 1,1-dimethyl-	C2H8N2	0,0057	0,0253	Amines
14,6474	4-Hexen-3-one, 5-methyl-	C7H12O	0,0134	0,0596	Ketones
14,8456	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	C9H12	0,0604	0,2678	Hydrocarbons
14,9320	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O	0,0275	0,1222	Ketones
15,5610	Phenol	C6H6O	0,5731	2,5415	Phenols
15,6866	Acetamide, N-(cyanomethyl)-	C4H6N2O	0,0180	0,0799	Amides
15,8636	2-Heptanol, 4-methyl-	C8H18O	0,0153	0,0677	Alcohols
15,9341	1-(3H-Imidazol-4-yl)-ethanone	C5H6N2O	0,0319	0,1417	Amides
16,1214	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,0282	0,1250	Ketones
16,1596	Carbonic acid, nonyl vinyl ester	C12H22O3	0,0397	0,1762	Esters
16,2306	Pyrazine, trimethyl-	C7H10N2	0,0282	0,1251	Amines
16,3740	3-Heptene, 4-ethyl-	C9H18	0,0179	0,0792	Hydrocarbons
16,9375	Norbormane, 2-isobutyl-	C11H20	0,0218	0,0965	Hydrocarbons
17,0468	Benzene, tert-butyl-	C10H14	0,0607	0,2690	Hydrocarbons
17,0912	Acetic acid, hydrazino-, ethyl ester	C4H10N2O2	0,0036	0,0158	Amides
17,1889	D-Limonene	C10H16	0,0332	0,1471	Hydrocarbons
17,2858	Furfural	C5H4O2	0,0105	0,0466	Aldehydes
17,4302	Indane	C9H10	0,0455	0,2018	Hydrocarbons
17,5078	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,1701	0,7545	Ketones
18,0362	Ethyl mandelate	C10H12O3	0,1161	0,5149	Esters
18,0367	Phenol, 2-methyl-	C7H8O	0,3046	1,3510	Phenols
18,1072	Benzene, (2-methylpropyl)-	C10H14	0,0242	0,1072	Hydrocarbons
18,3211	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,5-trimethyl-	C8H12O	0,0846	0,3750	Ketones

18,4510	Acetophenone	C8H8O	0,0363	0,1611	Ketones
18,6907	p-Cresol	C7H8O	1,0130	4,4926	Phenols
19,0896	4-Methyl-2H-pyran	C6H8O	0,0149	0,0662	Ethers
19,1224	Indan, 1-methyl-	C10H12	0,0875	0,3882	Hydrocarbons
19,2028	Cyclohexanol, 2-(1-methylethyl)-	C9H18O	0,1737	0,7701	Alcohols
19,4718	Undecane	C11H24	0,0537	0,2383	Hydrocarbons
19,6103	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,5-trimethyl-	C8H12O	0,0607	0,2691	Ketones
20,5357	5-Ethyl-2-furaldehyde	C7H8O2	0,0379	0,1679	Aldehydes
20,6840	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O	0,1420	0,6296	Phenols
20,7837	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	C10H12	0,0479	0,2126	Hydrocarbons
20,9997	Phenol, 3,5-dimethyl-	C8H10O	0,4066	1,8032	Phenols
21,0517	2-(acetyloxy)-3-methylbenzoic acid	C10H10O4	0,0069	0,0306	Carboxylic acids
21,1343	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	C10H12	0,0512	0,2272	Hydrocarbons
21,2781	Naphthalene, 1,2-dihydro-	C10H10	0,0290	0,1285	Hydrocarbons
21,5492	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O	0,6467	2,8682	Phenols
22,1907	Naphthalene	C10H8	0,1147	0,5085	Hydrocarbons
22,2757	4-Undecene, 4-methyl-	C12H24	0,0530	0,2348	Hydrocarbons
22,5190	Dodecane	C12H26	0,0793	0,3517	Hydrocarbons
22,6714	3-Dodecene, (Z)-	C12H24	0,0212	0,0940	Hydrocarbons
22,7022	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C9H12O	0,0525	0,2327	Phenols
23,3668	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	C9H12O	0,1637	0,7261	Phenols
23,6657	Benzenemethanol, .alpha.-methyl-.alpha.-(1-methyl-2-propenyl)-	C12H16O	0,1255	0,5565	Alcohols
23,6659	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	C9H12O	0,2254	0,9995	Phenols
24,2150	Phenol, 2-propyl-	C9H12O	0,1432	0,6351	Phenols
24,5049	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	C9H12O	0,0625	0,2771	Phenols
24,5203	Benzene, 1-methoxy-4-propyl-	C10H14O	0,0562	0,2493	Esters
24,5227	2-Phenyl-4-penten-2-ol	C11H14O	0,1071	0,4748	Phenols
24,6717	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	C11H12	0,0483	0,2142	Hydrocarbons
24,8875	Resorcinol, 2-acetyl-	C8H8O3	0,0086	0,0382	Phenols
25,1343	1-Tridecene	C13H26	0,0797	0,3535	Hydrocarbons
25,1343	1-Tetradecene	C14H28	0,0791	0,3510	Hydrocarbons
25,2127	2-Heptanone	C7H14O	0,0139	0,0615	Ketones
25,3526	Dodecane, 4,6-dimethyl-	C14H30	0,1424	0,6314	Hydrocarbons
25,3856	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,1151	0,5105	Hydrocarbons
25,7407	1,3-Benzenediol, o-(2-methoxybenzoyl)-o'-ethoxycarbonyl-	C17H16O6	0,0473	0,2098	Esters
25,8648	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,0891	0,3951	Hydrocarbons
26,1524	Benzene, 1-methoxy-4-propyl-	C10H14O	0,0295	0,1308	Ethers
27,5302	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C12H14	0,0389	0,1726	Hydrocarbons
27,6604	Acenaphthene	C12H10	0,0172	0,0762	Hydrocarbons
27,8069	1-Undecene, 7-methyl-	C12H24	0,1237	0,5488	Hydrocarbons
27,8195	1-Tetradecene	C14H28	0,2233	0,9902	Hydrocarbons
27,8306	1H-Indole, 2-methyl-	C9H9N	0,1713	0,7598	Amines
28,0090	Tetradecane	C14H30	0,1892	0,8389	Hydrocarbons
28,7259	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,0489	0,2170	Hydrocarbons
28,8094	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	C12H12	0,1007	0,4466	Hydrocarbons

29,6428	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,0155	0,0687	Hydrocarbons
30,2519	3-Ethyl-1H-indole	C10H11N	0,0793	0,3517	Amines
30,3309	Cetene	C16H32	0,1191	0,5283	Hydrocarbons
30,4023	Acenaphthene	C12H10	0,0255	0,1130	Hydrocarbons
30,4783	1H-Indole, 2,3-dimethyl-	C10H11N	0,0413	0,1834	Amines
30,5105	2-Pyrrolidinone	C4H7NO	0,0656	0,2910	Amides
30,5137	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	C15H32	0,2483	1,1012	Hydrocarbons
32,7115	Cetene	C16H32	0,1188	0,5268	Hydrocarbons
32,8805	Hexadecane	C16H34	0,2360	1,0465	Hydrocarbons
32,9955	Cetene	C16H32	0,0223	0,0989	Hydrocarbons
34,0116	Decane, 2,5,9-trimethyl-	C13H28	0,0118	0,0523	Hydrocarbons
34,0117	Nonane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl-	C16H34	0,0116	0,0513	Hydrocarbons
34,3183	1H-Tetrazol-5-amine	CH3N5	0,0014	0,0064	Amines
34,9773	1-Heptadecene	C17H34	0,1035	0,4589	Hydrocarbons
35,1320	Heptadecane	C17H36	0,2675	1,1863	Hydrocarbons
35,5447	9H-Fluorene, 9-methyl-	C14H12	0,0514	0,2281	Hydrocarbons
35,8110	1-Undecene, 7-methyl-	C12H24	0,0445	0,1973	Hydrocarbons
36,9738	5,7-Dimethylpyrimido-[3,4-a]-indole	C13H12N2	0,0036	0,0159	Amines
37,1307	Cetene	C16H32	0,0822	0,3644	Hydrocarbons
37,1788	Phenanthrene	C14H10	0,0401	0,1780	Hydrocarbons
37,1799	9H-Fluorene, 9-methylene-	C14H10	0,0456	0,2024	Hydrocarbons
37,2673	Octadecane	C18H38	0,2321	1,0296	Hydrocarbons
37,4908	Octane, 5-ethyl-2-methyl-	C11H24	0,0193	0,0856	Hydrocarbons
37,7606	2-Hexadecene, 3,7,11,15-tetramethyl-, [R-[R*,R*-(E)]]-	C20H40	0,0317	0,1407	Hydrocarbons
37,7607	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,0319	0,1415	Hydrocarbons
37,8785	Anthracene, 9,10-dihydro-9-(1-methylpropyl)-	C18H20	0,0036	0,0160	Hydrocarbons
37,9768	5-Ethyl-3-hepten-2-one	C9H16O	0,0630	0,2792	Ketones
37,9848	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,1865	0,8272	Hydrocarbons
38,2310	1-Norvaline, n-propargyloxycarbonyl-, pentyl ester	C14H23NO4	0,0031	0,0137	Amides
38,2461	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,1735	0,7693	Hydrocarbons
38,4933	9H-Fluorene, 1,9-dimethyl-	C15H14	0,0064	0,0285	Hydrocarbons
39,1813	1-Nonadecene	C19H38	0,1047	0,4644	Hydrocarbons
39,1814	Cetene	C16H32	0,1039	0,4608	Hydrocarbons
39,3080	Nonadecane	C19H40	0,2670	1,1841	Hydrocarbons
39,3828	2-Heptadecanone	C17H34O	0,1211	0,5372	Ketones
39,3921	1-Propanone, 1-cyclohexyl-	C9H16O	0,0452	0,2005	Ketones
39,6610	8,9-Dihydrocyclopenta[def]phenanthrene	C15H12	0,0322	0,1429	Hydrocarbons
39,8397	Hexadecanoic acid, methyl ester	C17H34O2	0,0660	0,2926	Esters
41,1430	3-Eicosene, (E)-	C20H40	0,1301	0,5769	Hydrocarbons
41,1431	Cetene	C16H32	0,0973	0,4315	Hydrocarbons
41,2550	Eicosane	C20H42	0,3048	1,3519	Hydrocarbons
43,0116	1-Hexacosene	C26H52	0,1045	0,4633	Hydrocarbons
43,0120	10-Heneicosene (c,t)	C21H42	0,1010	0,4478	Hydrocarbons
43,1181	Heneicosane	C21H44	0,3448	1,5291	Hydrocarbons
44,8088	1-Nonadecene	C19H38	0,2309	1,0240	Hydrocarbons

44,9027	Heneicosane	C21H44	0,3781	1,6768	Hydrocarbons
45,0654	Heptacosane	C27H56	0,5034	2,2324	Hydrocarbons
46,5300	1-Nonadecene	C19H38	0,1352	0,5997	Hydrocarbons
46,6173	Heneicosane	C21H44	0,4669	2,0707	Hydrocarbons
48,2710	1-Nonadecene	C19H38	0,1176	0,5214	Hydrocarbons
48,3620	Tetracosane	C24H50	0,4760	2,1109	Hydrocarbons
48,3623	Heneicosane	C21H44	0,4761	2,1116	Hydrocarbons
50,4383	Pentacosane	C25H52	1,0962	4,8616	Hydrocarbons
50,4387	Hentriacontane	C31H64	1,1329	5,0246	Hydrocarbons
50,5369	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2	0,1085	0,4814	Phenols
50,7594	3-Butoxy-2,4-dimethyl-1-pentene	C11H22O	0,2490	1,1042	Ethers
50,7814	Propanoic acid, ethenyl ester	C5H8O2	0,0600	0,2663	Esters
52,8567	1-Hexacosene	C26H52	0,1464	0,6493	Hydrocarbons
52,8571	Octacosanol	C28H58O	0,1470	0,6519	Alcohols
52,9755	Pentacosane	C25H52	0,6133	2,7201	Hydrocarbons
52,9756	Hentriacontane	C31H64	0,6078	2,6954	Hydrocarbons
55,9992	6-Decen-5-one	C10H18O	0,1004	0,4453	Ketones
56,1622	Hentriacontane	C31H64	0,7444	3,3013	Hydrocarbons

Tabela A1. 6. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra HZ20, com seus respectivos tempos de retenção do componente “*Component RT*” (min), nome do composto “*Compound Name*”, fórmula “*Formula*”, área “*area*” (%), concentrações “*Conc.*” (%) e classes funcionais “*Function*”.

Component RT	Compound Name	Formula	Area %	Conc.	Function
2,8595	Acetone	C3H6O	0,0123	0,1164	Ketones
3,0482	Acetic acid, methyl ester	C3H6O2	0,0141	0,1335	Esters
3,2552	1-Propene, 2-methoxy-	C4H8O	0,0052	0,0496	Ethers
3,5826	Ethane, 1,1-dimethoxy-	C4H10O2	0,2174	2,0581	Ethers
3,9000	Betazole	C5H9N3	0,0138	0,1304	Amines
4,1564	Ethyl isocyanide	C3H5N	0,9523	9,0147	Amines
4,1779	Methyl propionate	C4H8O2	0,1006	0,9526	Esters
4,4573	Cyclopentene, 3-methyl-	C6H10	0,0275	0,2600	Hydrocarbons
4,4573	Cyclopentene, 1-methyl-	C6H10	0,0275	0,2601	Hydrocarbons
4,6859	2-Methylbutanoic anhydride	C10H18O3	0,0205	0,1936	Carboxylic acids
4,7394	Hexane, 2,2,5-trimethyl-	C9H20	0,0122	0,1151	Hydrocarbons
4,8780	1-Butanol, 2-methyl-	C5H12O	0,0345	0,3267	Alcohols
5,2079	Ethanol, 2-(2-hydroxyethoxy)-, 1-nitrate	C4H9NO5	0,0071	0,0674	Alcohols
5,4651	1-Methyl-3-azetidinamine	C4H10N2	0,0670	0,6343	Amines
5,4740	Heptane	C7H16	0,0948	0,8971	Hydrocarbons
5,4755	3-Hexanone, 4,4-dimethyl-	C8H16O	0,0377	0,3569	Ketones
5,7125	Butyrolactone	C4H6O2	0,0054	0,0516	Esters
5,7126	Tetrahydropyran	C5H10O	0,0053	0,0502	Ethers
7,6057	Toluene	C7H8	0,0478	0,4525	Hydrocarbons
8,4577	2-Propenamide, N-methyl-	C4H7NO	0,0146	0,1385	Amides
9,3507	1H-Pyrrole, 1-ethyl-	C6H9N	0,0058	0,0551	Amines

10,3220	Cyclopentanone, 2-methyl-	C6H10O	0,0238	0,2257	Ketones
10,3305	5- α -Aminoethyltetrazole	C3H7N5	0,0101	0,0956	Amines
10,5795	Cyclopentanone, 3-methyl-	C6H10O	0,0078	0,0735	Ketones
11,1011	Ethylbenzene	C8H10	0,0304	0,2878	Hydrocarbons
11,4131	p-Xylene	C8H10	0,0641	0,6069	Hydrocarbons
11,4134	Benzene, 1,3-dimethyl-	C8H10	0,0648	0,6132	Hydrocarbons
12,0849	3-Heptanone	C7H14O	0,0013	0,0122	Ketones
12,7953	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O	0,0548	0,5189	Ketones
12,9833	1H-Pyrazole-4-carboxylic acid	C4H4N2O2	0,0242	0,2292	Carboxylic acids
12,9835	1-(3H-Imidazol-4-yl)-ethanone	C5H6N2O	0,0405	0,3832	Amides
12,9895	2,5-Dimethylpyrimidine	C6H8N2	0,0056	0,0527	Amines
13,0437	Butyrolactone	C4H6O2	0,0130	0,1233	Esters
13,5508	1H-Pyrrole, 2,3-dimethyl-	C6H9N	0,0077	0,0733	Amines
13,9907	Hepten-2-yl tiglate, 6-methyl-5-	C13H22O2	0,0178	0,1687	Alcohols
14,5426	4-Benzyloxy-3-hydroxy-2-methyl-1-butene	C12H16O2	0,0103	0,0978	Ethers
14,6531	4-Hexen-3-one, 5-methyl-	C7H12O	0,0081	0,0767	Ketones
14,9242	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O	0,0321	0,3035	Ketones
15,5007	Phenol	C6H6O	0,2353	2,2275	Phenols
15,8585	2-Decanol	C10H22O	0,0230	0,2181	Alcohols
15,8588	1-Decene	C10H20	0,0154	0,1456	Hydrocarbons
16,0688	Peroxide, diethyl	C4H10O2	0,0016	0,0148	Ethers
17,1770	D-Limonene	C10H16	0,0334	0,3166	Hydrocarbons
17,2679	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2	0,0037	0,0349	Ethers
17,2871	3-Propyl-1H-pyrazole, Me derivative (isomer 1)	C7H12N2	0,0094	0,0891	Amines
17,4185	Indane	C9H10	0,0168	0,1592	Hydrocarbons
17,5021	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,0780	0,7381	Ketones
17,7238	Benzene, 1-ethynyl-4-methyl-	C9H8	0,0081	0,0771	Hydrocarbons
17,9927	Phenol, 2-methyl-	C7H8O	0,1213	1,1484	Phenols
18,3172	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	C8H12O	0,0373	0,3530	Ketones
18,4368	Acetophenone	C8H8O	0,0262	0,2482	Ethers
18,6349	Mandelamide	C8H9NO2	0,2995	2,8348	Amides
18,6408	p-Cresol	C7H8O	0,4442	4,2053	Phenols
19,4636	Undecane	C11H24	0,0336	0,3185	Hydrocarbons
19,6637	1H-Benzimidazole, 2-methyl-	C8H8N2	0,009585	0,0907	
20,5325	5-Ethyl-2-furaldehyde	C7H8O2	0,022237	0,2105	Amides
20,6462	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O	0,044348	0,4198	Phenols
20,9617	Phenol, 2,4-dimethyl-	C8H10O	0,157187	1,4880	Phenols
21,2714	Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro-	C10H10	0,020703	0,1960	Hydrocarbons
21,5062	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O	0,317003	3,0009	Phenols
22,1779	Naphthalene	C10H8	0,059023	0,5587	Hydrocarbons
22,2672	2-Dodecene, (Z)-	C12H24	0,056832	0,5380	Hydrocarbons
22,2673	Cyclododecane	C12H24	0,055738	0,5276	Hydrocarbons
22,5158	Dodecane	C12H26	0,04938	0,4674	Hydrocarbons
23,3298	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	C9H12O	0,060748	0,5751	Phenols
23,6351	p-Cumenol	C9H12O	0,088591	0,8386	Phenols

24,1791	Phenol, 4-propyl-	C9H12O	0,058948	0,5580	Phenols
24,8734	Resorcinol, 2-acetyl-	C8H8O3	0,011413	0,1080	Phenols
25,1260	1-Tetradecene	C14H28	0,064838	0,6138	Hydrocarbons
25,2973	Indole	C8H7N	0,063003	0,5964	Amines
25,3466	Undecane, 2,7-dimethyl-	C13H28	0,081883	0,7751	Hydrocarbons
25,3466	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	C15H32	0,082818	0,7840	Hydrocarbons
25,3695	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,056961	0,5392	Hydrocarbons
25,4874	1-Nonene	C9H18	0,00664	0,0629	Hydrocarbons
25,7100	Ethanone, 1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-	C9H10O2	0,031898	0,3020	Ketones
25,8548	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,049539	0,4690	Hydrocarbons
27,0021	1, 1, 5-Trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene	C13H16	0,008032	0,0760	Hydrocarbons
27,5192	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C12H14	0,02693	0,2549	Hydrocarbons
27,8018	1-Undecene, 9-methyl-	C12H24	0,077443	0,7331	Hydrocarbons
27,8029	1-Tetradecene	C14H28	0,11027	1,0439	Hydrocarbons
27,8112	1H-Indole, 6-methyl-	C9H9N	0,089076	0,8432	Amines
28,0008	Undecane, 3,5-dimethyl-	C13H28	0,095881	0,9076	Hydrocarbons
28,7170	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,026639	0,2522	Hydrocarbons
28,8081	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,031775	0,3008	Hydrocarbons
29,5852	Decane, 3,8-dimethyl-	C12H26	0,008915	0,0844	Hydrocarbons
30,3221	1-Pentadecene	C15H30	0,091444	0,8656	Hydrocarbons
30,3221	Cetene	C16H32	0,090375	0,8555	Hydrocarbons
30,5077	Undecane, 3,7-dimethyl-	C13H28	0,120966	1,1451	Hydrocarbons
31,4756	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	C13H14	0,010511	0,0995	Hydrocarbons
31,8227	n-Nonylcyclohexane	C15H30	0,012854	0,1217	Hydrocarbons
31,8227	Cyclohexane, octyl-	C14H28	0,012897	0,1221	Hydrocarbons
32,7085	Cetene	C16H32	0,095962	0,9084	Hydrocarbons
32,8753	Hexadecane	C16H34	0,124124	1,1750	Hydrocarbons
33,3731	Benzene, [1-(2,4-cyclopentadien-1-ylidene)ethyl]-	C13H12	0,004625	0,0438	Hydrocarbons
34,9688	1-Heptadecene	C17H34	0,076128	0,7207	Hydrocarbons
35,1219	Heptadecane	C17H36	0,13531	1,2809	Hydrocarbons
35,5338	9H-Fluorene, 1-methyl-	C14H12	0,014471	0,1370	Hydrocarbons
36,5398	5,7-Dimethylpyrimido-[3,4-a]-indole	C13H12N2	0,002206	0,0209	Amines
37,1238	1-Octadecanol	C18H38O	0,063937	0,6053	Alcohols
37,2615	Octadecane	C18H38	0,123644	1,1705	Hydrocarbons
37,9867	4-Oxohex-2-enal	C6H8O2	0,023959	0,2268	Aldehydes
37,9919	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,090461	0,8563	Hydrocarbons
38,2396	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,096214	0,9108	Hydrocarbons
39,1727	Cetene	C16H32	0,064377	0,6094	Hydrocarbons
39,2988	Nonadecane	C19H40	0,128145	1,2131	Hydrocarbons
39,6379	1H-Indene, 2-phenyl-	C15H12	0,016171	0,1531	Hydrocarbons
41,1313	5-Eicosene, (E)-	C20H40	0,075633	0,7160	Hydrocarbons
41,2483	Eicosane	C20H42	0,155931	1,4761	Hydrocarbons
43,0046	1-Nonadecene	C19H38	0,066758	0,6320	Hydrocarbons
43,1087	Heneicosane	C21H44	0,173561	1,6430	Hydrocarbons
44,1231	1,11-Dodecadiene	C12H22	0,039604	0,3749	Hydrocarbons

44,8006	1-Octadecanol	C18H38O	0,094043	0,8902	Alcohols
44,8006	1-Docosene	C22H44	0,106528	1,0084	Hydrocarbons
44,8942	Docosane	C22H46	0,407337	3,8560	Hydrocarbons
44,9765	1H-Tetrazol-5-amine	CH3N5	0,153948	1,4573	Amines
44,9929	2,3-Nonanedione	C9H16O2	0,21705	2,0547	Ketones
46,5174	Tricosan-2-ol	C23H48O	0,118307	1,1199	Alcohols
46,6050	Heneicosane	C21H44	0,251269	2,3786	Hydrocarbons
48,2602	Cetene	C16H32	0,063734	0,6033	Hydrocarbons
48,2611	1-Nonadecene	C19H38	0,065766	0,6226	Hydrocarbons
48,3513	Tetracosane	C24H50	0,241062	2,2820	Hydrocarbons
50,3192	1-Octadecanol, methyl ether	C19H40O	0,06133	0,5806	Alcohols
50,4155	Heneicosane	C21H44	0,287337	2,7200	Hydrocarbons
52,9553	Hexacosane	C26H54	0,331028	3,1336	Hydrocarbons
55,9815	3-Methylbut-2-enoic acid, 4-nitrophenyl ester	C11H11NO4	0,014849	0,1406	Esters
56,1326	Heptacosane	C27H56	0,374198	3,5423	Hydrocarbons
56,1326	Hentriacontane	C31H64	0,414613	3,9249	Hydrocarbons

Tabela A1. 7. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra HZ05Pt, com seus respectivos tempos de retenção do componente “*Component RT*” (min), nome do composto “*Compound Name*”, fórmula “*Formula*”, área “*area*” (%), concentrações “*Conc.*” (%) e classes funcionais “*Function*”.

c	Compound Name	Formula	Area %	Conc.	Function
2,8637	Acetone	C3H6O	0,0085	0,0481	Ketones
3,0497	Acetic acid, methyl ester	C3H6O2	0,0115	0,0650	Esters
3,5855	Ethane, 1,1-dimethoxy-	C4H10O2	0,1703	0,9607	Ethers
3,6786	2-Butanone	C4H8O	0,0099	0,0559	ketones
3,8958	Betazole	C5H9N3	0,0145	0,0818	Amines
4,1568	Propargyl alcohol	C3H4O	0,6214	3,5063	Alcohols
4,4585	Cyclopentene, 3-methyl-	C6H10	0,0268	0,1511	Hydrocarbons
4,6471	Hexane, 1-methoxy-	C7H16O	0,0201	0,1133	Ethers
4,6883	Valeric anhydride	C10H18O3	0,0630	0,3554	Carboxylic acids
4,8823	1-Butanol, 2-methyl-, (S)-	C5H12O	0,0291	0,1642	Alcohols
5,2243	1-Azabicyclo[3.1.0]hexane	C5H9N	0,0567	0,3199	Amines
5,4240	Butanoic acid, 4-hydroxy-	C4H8O3	0,0309	0,1743	Carboxylic acids
5,4835	3-Hexanone, 4,4-dimethyl-	C8H16O	0,0343	0,1937	Ketones
5,4837	Pentane, 3-ethyl-	C7H16	0,0339	0,1911	Hydrocarbons
5,6883	Butyrolactone	C4H6O2	0,0050	0,0281	Esters
6,2205	Butanoic acid, methyl ester	C5H10O2	0,0035	0,0199	Esters
6,7767	1H-Pyrrole, 2-methyl-	C5H7N	0,0033	0,0187	Amines
6,9271	Pyridine	C5H5N	0,0099	0,0558	Amines
7,6070	Toluene	C7H8	0,0725	0,4093	Hydrocarbons
8,0106	Acetic acid, hydrazide	C2H6N2O	0,0021	0,0118	Carboxylic acids
8,4479	2-Propenamide, N-methyl-	C4H7NO	0,0224	0,1265	Amides
9,3580	1H-Pyrrole, 1-ethyl-	C6H9N	0,0154	0,0868	Amines
10,3238	Cyclopentanone, 2-methyl-	C6H10O	0,0572	0,3230	Ketones

10,5634	Cyclopentanone, 3-methyl-	C6H10O	0,0206	0,1163	Ketones
11,1109	Ethylbenzene	C8H10	0,0547	0,3088	Hydrocarbons
11,4148	p-Xylene	C8H10	0,0782	0,4414	Hydrocarbons
12,2299	Cyclopentanone, 2,4-dimethyl-	C7H12O	0,0153	0,0864	Ketones
12,2758	2-Amino-2-oxoethyl acetate	C4H7NO3	0,0032	0,0182	Amides
12,3014	Ethylbenzene	C8H10	0,0244	0,1378	Hydrocarbons
12,3683	1,4-Cyclohexanedione	C6H8O2	0,0054	0,0302	Ketones
12,3684	3-Ethylcyclopentanone	C7H12O	0,0062	0,0351	Ketones
12,7299	Pyridine, 2-ethyl-	C7H9N	0,0136	0,0768	Amines
12,7969	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O	0,0481	0,2712	Ketones
13,0229	Butyrolactone	C4H6O2	0,0689	0,3887	Esters
13,2423	Pyrazine, 2,3-dimethyl-	C6H8N2	0,0042	0,0237	Amines
13,6515	Pyridine, 2,3-dimethyl-	C7H9N	0,0182	0,1029	Amines
13,9995	2-Butenal, 3-methyl-	C5H8O	0,0411	0,2318	Aldehydes
13,9995	Cyclopentanone, 2-ethyl-	C7H12O	0,0558	0,3146	Ketones
14,3678	N-Carbethoxy-N-methoxyamine	C4H9NO3	0,0015	0,0087	
14,5518	Benzene, propyl-	C9H12	0,0257	0,1452	Hydrocarbons
14,8418	Benzene, (1-methylethyl)-	C9H12	0,0568	0,3206	Hydrocarbons
15,4939	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C9H12	0,0186	0,1052	Hydrocarbons
15,5313	Phenol	C6H6O	0,4288	2,4194	Phenols
15,6801	1,3-Cyclohexanedione, 2-methyl-	C7H10O2	0,0271	0,1528	Ketones
15,8643	1-Octanol, 2,7-dimethyl-	C10H22O	0,0259	0,1462	Alcohols
15,8648	3-Hexene, 2,2-dimethyl-	C8H16	0,0117	0,0658	Hydrocarbons
15,8661	Tetrahydrogeranyl formate	C11H22O2	0,0186	0,1049	Esters
15,9367	1-(3H-Imidazol-4-yl)-ethanone	C5H6N2O	0,0326	0,1842	Amides
15,9628	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C9H12	0,0484	0,2733	Hydrocarbons
16,1217	4-Methylcyclohex-3-en-1-one	C7H10O	0,0242	0,1365	Ketones
16,1576	Carbonic acid, nonyl vinyl ester	C12H22O3	0,0370	0,2085	Carboxylic acids
16,2346	Pyrazine, trimethyl-	C7H10N2	0,0230	0,1295	Amines
16,3719	Cyclopropane, 1,1,2-trimethyl-3-(2-methylpropyl)-	C10H20	0,0153	0,0863	Hydrocarbons
16,9361	Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethyl)-	C10H18	0,0376	0,2120	Hydrocarbons
16,9645	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C9H12	0,0260	0,1469	Hydrocarbons
17,0485	p-Cymene	C10H14	0,0385	0,2174	Hydrocarbons
17,1861	D-Limonene	C10H16	0,0319	0,1802	Hydrocarbons
17,2620	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2	0,0069	0,0390	Phenols
17,2962	Furfural	C5H4O2	0,0073	0,0412	Aldehydes
17,4243	Indane	C9H10	0,0506	0,2853	Hydrocarbons
17,5043	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,1544	0,8712	Ketones
17,7266	Benzene, 1-propynyl-	C9H8	0,0059	0,0330	Hydrocarbons
17,9485	Benzene, 1-methyl-4-propyl-	C10H14	0,0175	0,0988	Hydrocarbons
18,0158	Phenol, 2-methyl-	C7H8O	0,2132	1,2031	Phenols
18,0627	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C9H12	0,0119	0,0672	Hydrocarbons
18,1021	Benzene, (2-methylpropyl)-	C10H14	0,0214	0,1208	Hydrocarbons
18,4511	Acetophenone	C8H8O	0,0274	0,1545	Phenols
18,6671	p-Cresol	C7H8O	0,7497	4,2301	Phenols

19,0705	2,3-Dimethyl-5-ethylpyrazine	C8H12N2	0,0220	0,1244	Amines
19,0866	Furfural	C5H4O2	0,0125	0,0705	Aldehydes
19,1226	Indan, 1-methyl-	C10H12	0,0794	0,4479	Hydrocarbons
19,1945	Mequinol	C7H8O2	0,0382	0,2157	Alcohols
19,2372	Oxirane, trimethyl-	C5H10O	0,0134	0,0759	Ethers
19,4695	Undecane	C11H24	0,0539	0,3043	Hydrocarbons
19,6085	5-Ethyl-2-furaldehyde	C7H8O2	0,0349	0,1971	Aldehydes
19,6428	Decane, 4-methylene-	C11H22	0,0080	0,0453	Hydrocarbons
20,2513	2-Amino-2-oxoethyl acetate	C4H7NO3	0,0023	0,0128	
20,5360	5-Ethyl-2-furaldehyde	C7H8O2	0,0350	0,1975	Aldehydes
20,6704	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O	0,0852	0,4809	Phenols
20,7854	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	C10H12	0,0554	0,3124	Hydrocarbons
20,8784	3,3-Diisopropyl-N-methylazetidin-2,4-dione	C10H17NO2	0,0031	0,0175	Amides
20,9826	Phenol, 2,4-dimethyl-	C8H10O	0,2886	1,6284	Phenols
21,1290	Indan, 1-methyl-	C10H12	0,0667	0,3761	Hydrocarbons
21,2745	2-Methylindene	C10H10	0,0291	0,1645	Hydrocarbons
21,3219	Benzene, pentyl-	C11H16	0,0260	0,1467	Hydrocarbons
21,5299	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O	0,5169	2,9168	Phenols
21,9590	3-Methyl-pyrrolo(2,3-b)pyrazine	C7H7N3	0,0014	0,0077	Amines
22,1842	Naphthalene	C10H8	0,0997	0,5626	Hydrocarbons
22,2644	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	C11H14	0,0538	0,3033	Hydrocarbons
22,2748	Cyclopropane, nonyl-	C12H24	0,0671	0,3789	Hydrocarbons
22,3325	Carbonic acid, 2-dimethylaminoethyl ethyl ester	C7H15NO3	0,0175	0,0989	Esters
22,5164	Undecane, 4,7-dimethyl-	C13H28	0,0731	0,4123	Hydrocarbons
22,5884	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1-dimethyl-	C11H14	0,0396	0,2232	Hydrocarbons
22,6698	1-Heptanol, 6-methyl-	C8H18O	0,0150	0,0848	Alcohols
22,6702	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-1-pentyl-	C10H20	0,0131	0,0741	Hydrocarbons
22,6962	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C9H12O	0,0340	0,1916	Phenols
23,1679	Phenol, 2-propyl-	C9H12O	0,0180	0,1017	Phenols
23,3511	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	C9H12O	0,1142	0,6443	Phenols
23,6523	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-	C9H12O	0,1318	0,7439	Ethers
23,6723	1H-Indene, 1-ethyl-2,3-dihydro-	C11H14	0,0131	0,0736	Hydrocarbons
23,7026	Cyclohexane, octadecyl-	C24H48	0,0033	0,0187	Hydrocarbons
24,2030	Phenol, 2-propyl-	C9H12O	0,1169	0,6597	Phenols
24,3186	Benzene, hexyl-	C12H18	0,0146	0,0821	Hydrocarbons
24,3637	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	C11H12	0,0275	0,1552	Hydrocarbons
24,4598	Benzene, pentamethyl-	C11H16	0,0029	0,0164	Hydrocarbons
24,5475	Benzene, 1-methyl-4-(4-methyl-4-pentenyl)-	C13H18	0,0132	0,0748	Hydrocarbons
24,6660	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	C11H12	0,0394	0,2222	Hydrocarbons
24,8219	1,3-Cyclohexadiene, 1,5,5,6-tetramethyl-	C10H16	0,0199	0,1122	Hydrocarbons
24,8792	Resorcinol, 2-acetyl-	C8H8O3	0,0101	0,0572	Esters
24,9585	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-propyl-	C12H16	0,0176	0,0992	Hydrocarbons
25,1308	1-Tridecene	C13H26	0,1034	0,5835	Hydrocarbons
25,2085	Butanimidamide	C4H10N2	0,0105	0,0592	Amides
25,3524	Undecane, 3,7-dimethyl-	C13H28	0,1281	0,7228	Hydrocarbons

25,3806	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,0888	0,5010	Hydrocarbons
25,5968	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,5,7-trimethyl-	C12H16	0,0035	0,0198	Hydrocarbons
25,7012	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C12H14	0,0208	0,1172	Hydrocarbons
25,7214	2,6-Diethylphenol	C10H14O	0,0960	0,5417	Phenols
25,8611	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,0772	0,4356	Hydrocarbons
26,7455	Indolizine, 2,6-dimethyl-	C10H11N	0,0135	0,0764	Amines
27,1503	Benzene, heptyl-	C13H20	0,0382	0,2158	Hydrocarbons
27,4801	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,5,7-trimethyl-	C12H16	0,0045	0,0256	Hydrocarbons
27,5251	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C12H14	0,0328	0,1851	Hydrocarbons
27,6555	Acenaphthene	C12H10	0,0164	0,0924	Hydrocarbons
27,7010	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	C12H14	0,0147	0,0829	Hydrocarbons
27,8106	2-Decene, 7-methyl-, (Z)-	C11H22	0,1175	0,6631	Hydrocarbons
27,8113	Cyclohexane, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	C10H20	0,0585	0,3303	Hydrocarbons
28,0080	Tetradecane	C14H30	0,1726	0,9737	Hydrocarbons
28,0560	Naphthalene, 1-ethyl-	C12H12	0,0237	0,1340	Hydrocarbons
28,1349	1-Undecanol	C11H24O	0,0186	0,1048	Alcohols
28,3305	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,0344	0,1940	Hydrocarbons
28,4126	Cyclooctane, methyl-	C9H18	0,0087	0,0488	Hydrocarbons
28,7198	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,0418	0,2359	Hydrocarbons
28,8125	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,0471	0,2655	Hydrocarbons
28,8128	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,0460	0,2595	Hydrocarbons
29,2357	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,0218	0,1228	Hydrocarbons
29,4055	Naphthalene, 6-(1,1-dimethylethyl)-1,2,3,4-tetrahydro-	C14H20	0,0041	0,0229	Hydrocarbons
29,5943	Hexane, 3,3-dimethyl-	C8H18	0,0123	0,0695	Hydrocarbons
29,6405	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	0,0195	0,1099	Hydrocarbons
29,7905	Benzene, octyl-	C14H22	0,0208	0,1175	Hydrocarbons
29,9904	1-tert-Butyl-4-(prop-2-yn-1-yl)benzene	C13H16	0,0133	0,0749	Hydrocarbons
30,2491	3-Ethyl-1H-indole	C10H11N	0,0603	0,3401	Amines
30,3297	1-Pentadecene	C15H30	0,1217	0,6867	Hydrocarbons
30,4005	Acenaphthene	C12H10	0,0207	0,1165	Hydrocarbons
30,4780	1H-Indole, 2,5-dimethyl-	C10H11N	0,0318	0,1796	Amines
30,5141	Pentadecane	C15H32	0,2271	1,2814	Hydrocarbons
30,6356	1-Pentadecene	C15H30	0,0303	0,1708	Hydrocarbons
30,6370	1-Heptadecene	C17H34	0,0281	0,1585	Hydrocarbons
31,2787	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-	C13H14	0,0040	0,0227	Hydrocarbons
31,4867	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	C13H14	0,0232	0,1306	Hydrocarbons
31,8249	n-Nonylcyclohexane	C15H30	0,0170	0,0957	Hydrocarbons
31,8745	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	C13H14	0,0197	0,1111	Hydrocarbons
31,8749	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C13H14	0,0210	0,1187	Hydrocarbons
32,3066	5-Methyl-1-phenyloctane	C15H24	0,0218	0,1230	Hydrocarbons
32,4226	Benzene, (1-butylpentyl)-	C15H24	0,0099	0,0557	Hydrocarbons
32,4234	Benzene, (1-methylundecyl)-	C18H30	0,0124	0,0701	Hydrocarbons
32,7145	Cetene	C16H32	0,1075	0,6067	Hydrocarbons
32,7657	Fluorene	C13H10	0,0343	0,1936	Hydrocarbons
32,8821	Hexadecane	C16H34	0,1998	1,1275	Hydrocarbons

32,9869	Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, trans-	C10H20	0,0176	0,0991	Hydrocarbons
33,0886	Benzene, [1-(2,4-cyclopentadien-1-ylidene)ethyl]-	C13H12	0,0108	0,0609	Hydrocarbons
33,1937	1-Isopropenylnaphthalene	C13H12	0,0238	0,1343	Hydrocarbons
33,2619	9H-Fluorene, 9-methyl-	C14H12	0,0215	0,1212	Hydrocarbons
33,6530	4,4'-Dimethylbiphenyl	C14H14	0,0114	0,0641	Hydrocarbons
34,1252	2-Amino-4-phenylpyrimidine	C10H9N3	0,0015	0,0083	Amines
34,6709	Benzene, decyl-	C16H26	0,0351	0,1982	Hydrocarbons
34,9151	Anthracene, 9,10-dihydro-9-(1-methylpropyl)-	C18H20	0,0024	0,0134	Hydrocarbons
34,9746	1-Heptadecene	C17H34	0,0981	0,5534	Hydrocarbons
35,1281	Heptadecane	C17H36	0,2208	1,2458	Hydrocarbons
35,2620	Cyclohexene, 1,5,5-trimethyl-6-(2-propenylidene)-	C12H18	0,0175	0,0986	Hydrocarbons
35,3968	9H-Fluorene, 9-methyl-	C14H12	0,0515	0,2906	Hydrocarbons
35,5482	9H-Fluorene, 9-methyl-	C14H12	0,0146	0,0824	Hydrocarbons
35,7340	9H-Fluorene, 9,9-dimethyl-	C15H14	0,0130	0,0735	Hydrocarbons
35,8112	2-Undecene, 2,5-dimethyl-	C13H26	0,0154	0,0870	Hydrocarbons
35,8112	2-Undecene, 2,5-dimethyl-	C13H26	0,0150	0,0849	Hydrocarbons
35,8527	Phenylaziridinecarboxylate	C9H9NO2	0,0046	0,0260	Hydrocarbons
36,0055	4,4'-Dimethylbiphenyl	C14H14	0,0036	0,0204	Hydrocarbons
36,0564	2-Hexadecene, 3,7,11,15-tetramethyl-, [R-[R*,R*-(E)]]-	C20H40	0,0312	0,1759	Hydrocarbons
36,0574	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,0224	0,1265	Hydrocarbons
36,1527	4,4'-Dimethylbiphenyl	C14H14	0,0044	0,0246	Hydrocarbons
36,2070	9H-Fluorene, 9,9-dimethyl-	C15H14	0,0046	0,0258	Hydrocarbons
37,0462	4-Octene, 2,3,7-trimethyl-, [S-(E)]-	C11H22	0,0160	0,0902	Hydrocarbons
37,1285	1-Octadecanol	C18H38O	0,0851	0,4799	Alcohols
37,1711	9H-Fluorene, 9-methylene-	C14H10	0,0417	0,2355	Hydrocarbons
37,1716	Phenanthrene	C14H10	0,0381	0,2150	Hydrocarbons
37,2668	Octadecane	C18H38	0,1887	1,0646	Hydrocarbons
37,3653	Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, trans-	C10H20	0,0152	0,0858	Hydrocarbons
37,3659	2-Tridecanol	C13H28O	0,0125	0,0704	Alcohols
37,4835	Octane, 5-ethyl-2-methyl-	C11H24	0,0176	0,0996	Hydrocarbons
37,4837	Decane, 2,9-dimethyl-	C12H26	0,0187	0,1057	Hydrocarbons
37,7616	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,0295	0,1666	Hydrocarbons
37,9872	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,1615	0,9115	Hydrocarbons
38,2469	3,7,11,15-Tetramethylhexadec-2-ene	C20H40	0,1496	0,8440	Hydrocarbons
38,8277	Nonane, 5-methyl-5-propyl-	C13H28	0,0122	0,0687	Hydrocarbons
39,0669	Benzene, dodecyl-	C18H30	0,0143	0,0805	Hydrocarbons
39,1795	Cetene	C16H32	0,0858	0,4839	Hydrocarbons
39,1795	1-Nonadecene	C19H38	0,0851	0,4800	Hydrocarbons
39,3048	Nonadecane	C19H40	0,2112	1,1916	Hydrocarbons
39,3827	2-Heptadecanone	C17H34O	0,1052	0,5933	Ketones
39,6514	8,9-Dihydrocyclopenta[def]phenanthrene	C15H12	0,0238	0,1341	Hydrocarbons
40,1416	1H-Indene, 2-phenyl-	C15H12	0,0100	0,0565	Hydrocarbons
40,1542	1H-Indene, 2-phenyl-	C15H12	0,0150	0,0846	Hydrocarbons
41,1399	9-Eicosene, (E)-	C20H40	0,0996	0,5621	Hydrocarbons

41,2536	Eicosane	C20H42	0,2469	1,3933	Hydrocarbons
41,3481	1,7-Dimethyl-4-(1-methylethyl)cyclodecane	C15H30	0,0163	0,0918	Hydrocarbons
41,3488	Oxalic acid, allyl tetradecyl ester	C19H34O4	0,0220	0,1239	Esters
41,9663	Phenanthrene, 3,6-dimethyl-	C16H14	0,0100	0,0564	Hydrocarbons
43,0094	10-Heneicosene (c,t)	C21H42	0,0878	0,4953	Hydrocarbons
43,1171	Heneicosane	C21H44	0,2741	1,5466	Hydrocarbons
44,8050	1-Hexacosene	C26H52	0,1767	0,9970	Hydrocarbons
44,9021	Docosane	C22H46	0,3274	1,8475	Hydrocarbons
45,0707	Octacosane	C28H58	0,4851	2,7373	Hydrocarbons
45,9358	11H-Benzo[b]fluorene	C17H12	0,0027	0,0150	Hydrocarbons
45,9359	7H-Benzanthrene	C17H12	0,0027	0,0154	Hydrocarbons
46,5306	1-Tricosene	C23H46	0,1237	0,6982	Hydrocarbons
46,5306	1-Hexacosene	C26H52	0,1256	0,7087	Hydrocarbons
46,5314	Dodecane, 5-methyl-	C13H28	0,0468	0,2642	Hydrocarbons
46,6124	Tricosane	C23H48	0,4154	2,3439	Hydrocarbons
46,9724	3-Hexene, 2,2-dimethyl-	C8H16	0,0164	0,0925	Hydrocarbons
46,9729	3-Hexene, 2,2-dimethyl-, (Z)-	C8H16	0,0152	0,0858	Hydrocarbons
47,6596	Cyclohexane, 1,3,5-trimethyl-2-octadecyl-	C27H54	0,0699	0,3943	Hydrocarbons
47,6651	Cyclohexane, 1,4-dimethyl-2-octadecyl-	C26H52	0,0557	0,3141	Hydrocarbons
48,2712	n-Tetracosanol-1	C24H50O	0,1439	0,8122	Alcohols
48,3589	Tetracosane	C24H50	0,4217	2,3796	Hydrocarbons
48,7989	Cyclohexane, 1,3,5-trimethyl-2-octadecyl-	C27H54	0,0409	0,2307	Hydrocarbons
50,3250	1-Nona decene	C19H38	0,1128	0,6363	Hydrocarbons
50,3254	3-Octadecene, (E)-	C18H36	0,1148	0,6477	Hydrocarbons
50,4293	Pentacosane	C25H52	0,4669	2,6343	Hydrocarbons
50,7620	Heptacosane	C27H56	0,9046	5,1038	Hydrocarbons
52,8421	1-Octadecanol	C18H38O	0,1484	0,8374	Alcohols
52,8518	Pentane, 3,3-dimethyl-	C7H16	0,0243	0,1371	Hydrocarbons
52,9724	Hentriacontane	C31H64	0,5660	3,1937	Hydrocarbons
55,9978	1-Hexacosene	C26H52	0,1308	0,7379	Hydrocarbons
56,1534	Hentriacontane	C31H64	0,7459	4,2085	Hydrocarbons
56,1540	Heptacosane	C27H56	0,7018	3,9596	Hydrocarbons

Tabela A1. 8. Lista de picos identificados na análise cromatográfica da amostra HZ20Pt, com seus respectivos tempos de retenção do componente “*Component RT*” (min), nome do composto “*Compound Name*”, fórmula “*Formula*”, área “*area*” (%), concentrações “*Conc.*” (%) e classes funcionais “*Function*”.

Component RT	Compound Name	Formula	Area %	Conc.	Function
3,0425	Acetic acid, methyl ester	C3H6O2	0,0096	0,0337	Esters
3,5793	Ethane, 1,1-dimethoxy-	C4H10O2	0,1353	0,4774	Ethers
3,6470	2-Butanone	C4H8O	0,0151	0,0534	Ketones
4,0820	Propyl pyruvate	C6H10O3	0,9923	3,5020	Esters
4,0855	3-Butyn-2-one	C4H4O	0,3255	1,1487	Ketones
4,1414	Hydrazine, 1-methyl-1-(2-propynyl)-	C4H8N2	0,0044	0,0156	Ketones
4,4470	Cyclopentene, 3-methyl-	C6H10	0,0240	0,0848	Hydrocarbons

4,6344	Hexane, 1-methoxy-	C7H16O	0,0133	0,0470	Ketones
4,6356	Cyclohexane	C6H12	0,0150	0,0529	Hydrocarbons
4,6763	Valeric anhydride	C10H18O3	0,0136	0,0481	Carboxylic acids
4,7364	Hexane, 2,2,5-trimethyl-	C9H20	0,0068	0,0239	Hydrocarbons
4,8708	1-Butanol, 2-methyl-, (S)-	C5H12O	0,0223	0,0787	Alcohols
5,1893	Propane, 1,1-dimethoxy-	C5H12O2	0,0047	0,0167	Ethers
5,3898	1,2-Ethanediol, monoacetate	C4H8O3	0,0230	0,0812	Esters
5,4774	3-Hexanone, 4,4-dimethyl-	C8H16O	0,0275	0,0971	Ketones
5,4783	Ethoxyacetylene	C4H6O	0,0062	0,0220	Ethers
6,7721	1H-Pyrrole, 2-methyl-	C5H7N	0,0111	0,0390	Amines
6,9043	Pyridine	C5H5N	0,0120	0,0423	Amines
7,6028	1,3,5-Cycloheptatriene	C7H8	0,0401	0,1415	Hydrocarbons
8,2879	3-Hexanone	C6H12O	0,0028	0,0098	Ketones
8,3163	Butanoic acid	C4H8O2	0,0039	0,0137	Carboxylic acids
8,4411	2-Propenamide, N-methyl-	C4H7NO	0,0120	0,0423	Amides
8,8893	Ethanediamide	C2H4N2O2	0,0018	0,0064	Amides
10,3180	Cyclopentanone, 2-methyl-	C6H10O	0,0356	0,1255	Ketones
10,4499	Ethanimidic acid, ethyl ester	C4H9NO	0,0046	0,0163	Esters
10,5579	Cyclopentanone, 3-methyl-	C6H10O	0,0098	0,0345	Ke
11,1084	Ethylbenzene	C8H10	0,0331	0,1167	Hydrocarbons
11,1086	(Benzyloxy)(methyl)amine, N-acetyl-	C10H13NO2	0,0406	0,1434	Carboxylic acids
11,4134	o-Xylene	C8H10	0,0379	0,1338	Hydrocarbons
11,5659	Ethanol, 1,1'-oxybis-, diacetate	C8H14O5	0,0037	0,0132	Esters
11,9764	Methyl propyl ether	C4H10O	0,0079	0,0280	Ethers
12,2181	1-Acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole	C5H8N2O	0,0051	0,0179	Amides
12,3599	1,2-Cyclohexanedione	C6H8O2	0,0065	0,0228	Ketones
12,3603	Cyclopentanone, 2,3-dimethyl-	C7H12O	0,0133	0,0468	Ketones
12,5160	1-Penten-3-one, 2,4-dimethyl-	C7H12O	0,0026	0,0092	Ketones
12,7283	Nicotinic acid, 4-nitrophenyl ester	C12H8N2O4	0,0077	0,0272	Esters
12,8159	4-Methyl-2H-pyran	C6H8O	0,0081	0,0285	Ethers
13,0437	Butyrolactone	C4H6O2	0,0147	0,0520	Esters
13,0443	2-Imidazolidinone	C3H6N2O	0,0130	0,0457	Amides
13,5513	1H-Pyrrole, 2,5-dimethyl-	C6H9N	0,0111	0,0393	Amines
13,6662	Pyridine, 2-ethyl-	C7H9N	0,0127	0,0447	Amines
13,9951	Cyclopentanone, 2-ethyl-	C7H12O	0,0304	0,1073	Ketones
14,2465	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	C7H10O	0,0052	0,0185	Ketones
14,2846	1H-Pyrrole, 2-methyl-	C5H7N	0,0044	0,0157	Amides
14,3866	Butanoic acid, 3-methyl-	C5H10O2	0,0040	0,0141	Carboxylic acids
14,3869	Ethanimidic acid, ethyl ester	C4H9NO	0,0043	0,0151	Esters
14,4141	Homoserine	C4H9NO3	0,0045	0,0158	Carboxylic acids
14,6397	3,3-Diethoxy-1-propyne	C7H12O2	0,0066	0,0233	Ethers
15,5414	Phenol	C6H6O	0,2803	0,9892	Phenols
15,6710	1,3-Cyclohexanedione, 2-methyl-	C7H10O2	0,0226	0,0797	Ketones
16,1516	3-Heptene, 4-ethyl-	C9H18	0,0238	0,0840	Hydrocarbons
16,1526	4-Ethyl-2-hydroxycyclopent-2-en-1-one	C7H10O2	0,0125	0,0440	Ketones

16,2334	Pyrazine, trimethyl-	C7H10N2	0,0195	0,0689	Amines
16,3711	3-Heptene, 4-ethyl-	C9H18	0,0110	0,0389	Hydrocarbons
16,8203	1,2,5-Trimethylpyrrole	C7H11N	0,0023	0,0080	Amines
17,0449	o-Cymene	C10H14	0,0464	0,1638	Hydrocarbons
17,0449	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C10H14	0,0436	0,1538	Hydrocarbons
17,4330	Benzaldehyde, 4-(1-phenyl-2-propenyloxy)-	C16H14O2	0,0172	0,0606	Esters
17,5067	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	0,0626	0,2208	Ketones
18,0235	Phenol, 2-methyl-	C7H8O	0,1228	0,4334	Phenols
18,0242	p-Cresol	C7H8O	0,1138	0,4015	Phenols
18,0996	Benzene, (2-methylpropyl)-	C10H14	0,0113	0,0399	Hydrocarbons
18,2914	2-Pyrrolidinone	C4H7NO	0,0200	0,0705	
18,3197	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	C8H12O	0,0260	0,0916	Ketones
18,3198	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	C8H12O	0,0257	0,0906	Ketones
18,6793	p-Cresol	C7H8O	0,4170	1,4716	Phenols
18,8242	Pyrazine, 2,6-diethyl-	C8H12N2	0,0068	0,0242	Amines
19,0941	3-Furaldehyde	C5H4O2	0,0044	0,0156	Aldehydes
19,1812	Heptanoic acid, anhydride	C14H26O3	0,0098	0,0345	Carboxylic acids
19,1895	2,3,5-Trimethylcyclopent-2-enone	C8H12O	0,0410	0,1447	Ketones
19,1964	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	C8H12O	0,0242	0,0853	Ketones
19,4718	Undecane, 4,8-dimethyl-	C13H28	0,0089	0,0315	Hydrocarbons
19,6127	2-Amino-3-methylpyridine-N-oxide	C6H8N2O	0,0152	0,0536	Amines
19,7084	1,5-Dimethyl-2-pyrrolidinone	C6H11NO	0,0088	0,0311	Amines
19,7242	Phenol, 3,4-dimethyl-	C8H10O	0,0198	0,0697	Phenols
19,7247	Phenol, 3,5-dimethyl-	C8H10O	0,0200	0,0706	Phenols
20,5425	5-Ethyl-2-furaldehyde	C7H8O2	0,0173	0,0610	Aldehydes
20,5891	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	C6H9NO2	0,0164	0,0580	Amides
20,6785	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O	0,0565	0,1994	Phenols
20,7852	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	C10H12	0,0305	0,1076	Hydrocarbons
20,9910	Phenol, 2,4-dimethyl-	C8H10O	0,1427	0,5037	Phenols
21,2743	2-Methylindene	C10H10	0,0055	0,0194	Hydrocarbons
21,3112	Hydrazine, (phenylmethyl)-	C7H10N2	0,0070	0,0248	Amines
21,5410	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O	0,2482	0,8761	Phenols
21,5854	Pyrrolidine, 1-acetyl-	C6H11NO	0,0077	0,0273	Amides
22,1819	d-Proline, N-methoxycarbonyl-, dodecyl ester	C19H35NO4	0,0189	0,0665	Esters
22,1819	Naphthalene	C10H8	0,0296	0,1044	Hydrocarbons
22,5163	Hexane, 3,3-dimethyl-	C8H18	0,0101	0,0357	Hydrocarbons
22,6966	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C9H12O	0,0125	0,0442	Phenols
22,8746	Dianhydromannitol	C6H10O4	0,2040	0,7200	Alcohols
23,1724	Phenol, 4-propyl-	C9H12O	0,0106	0,0373	Phenols
23,2748	6-Amino-2-methyl-1H-pyrrolo[2,3-b]pyridine	C8H9N3	0,0030	0,0107	Amines
23,3573	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	C9H12O	0,0727	0,2565	Phenols
23,6581	Phenol, 2-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	C11H15NO2	0,0772	0,2724	Phenols
24,2047	Phenol, 2-propyl-	C9H12O	0,0585	0,2064	Phenols
24,8278	Benzene, 2-methoxy-1,3,5-trimethyl-	C10H14O	0,0177	0,0626	Ethers
24,8281	Phenol, 3-methyl-5-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	C12H17NO2	0,0174	0,0613	Phenols

24,9314	Diethylamino-acetic acid, hydrazide	C6H15N3O	0,0215	0,0757	Carboxylic acids
24,9323	Isosorbide	C6H10O4	0,0323	0,1141	Esters
25,2020	Propionaldehyde, diethylhydrazone	C7H16N2	0,0037	0,0129	Aldehydes
25,3116	m-Aminophenylacetylene	C8H7N	0,0187	0,0659	Amines
25,3492	Hexane, 2,4,4-trimethyl-	C9H20	0,0144	0,0508	Hydrocarbons
25,3534	Hexane, 3,3-dimethyl-	C8H18	0,0247	0,0870	Hydrocarbons
25,7307	2,6-Diethylphenol	C10H14O	0,0589	0,2078	Phenols
25,8639	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	0,0186	0,0657	Hydrocarbons
25,9389	Phenol, 4-butyl-	C10H14O	0,0040	0,0141	Phenols
26,6243	2-(E)-Hexen-1-ol, (4S)-4-amino-5-methyl-	C7H15NO	0,0035	0,0122	Alcohols
26,9714	Phenol, 4-butyl-	C10H14O	0,0110	0,0387	Phenols
27,8245	Indole, 3-methyl-	C9H9N	0,0504	0,1779	Amines
28,0055	Decane, 2,4-dimethyl-	C12H26	0,0280	0,0988	Hydrocarbons
28,0112	Undecane, 4,7-dimethyl-	C13H28	0,0216	0,0762	Hydrocarbons
28,7623	5-Methoxyquinolin-8-amine	C10H10N2O	0,0070	0,0247	Amines
30,2456	3-Ethyl-1H-indole	C10H11N	0,0321	0,1132	Amines
30,3233	Cyclohexane, (3,3-dimethylpentyl)-	C13H26	0,0115	0,0406	Hydrocarbons
30,4748	1H-Indole, 2,5-dimethyl-	C10H11N	0,0221	0,0781	Amines
30,5114	Undecane, 4,7-dimethyl-	C13H28	0,0354	0,1250	Hydrocarbons
32,1060	Indolizine, 2-methyl-6-ethyl-	C11H13N	0,0181	0,0638	Amines
32,1061	3-Ethyl-4-methyl-1H-indole	C11H13N	0,0186	0,0656	Amines
32,7661	Fluorene	C13H10	0,0081	0,0286	Hydrocarbons
32,8274	1,8:2,7-Dimethanodibenzo[a,e]cyclobuta[c]cycloocten-13-one, 1,2,2a,7,8,12b-hexahydro-1-methoxy-	C21H18O2	0,0041	0,0145	Ethers
32,8814	Dodecane	C12H26	0,0274	0,0967	Hydrocarbons
34,9747	Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, trans-	C10H20	0,0074	0,0261	Hydrocarbons
35,1322	Heptadecane	C17H36	0,0306	0,1082	Hydrocarbons
37,2698	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	C15H32	0,0238	0,0840	Hydrocarbons
39,1766	2-Methylbutanoic anhydride	C10H18O3	0,0163	0,0575	Carboxylic acids
39,1766	1H-Tetrazol-5-amine	CH3N5	0,0214	0,0756	Amines
39,3014	1H-Tetrazol-5-amine	CH3N5	0,0215	0,0760	Amines
39,6537	1H-Indene, 2-phenyl-	C15H12	0,0047	0,0166	Hydrocarbons
41,2545	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	C13H28	0,0257	0,0907	Hydrocarbons
41,2546	Pentadecane	C15H32	0,0288	0,1016	Hydrocarbons
43,1136	Undecane, 3,8-dimethyl-	C13H28	0,0292	0,1032	Hydrocarbons
45,0783	Heptacosane	C27H56	0,7082	2,4994	Hydrocarbons
46,6118	Undecane, 3,8-dimethyl-	C13H28	0,0349	0,1230	Hydrocarbons
46,7086	2,5-Dimethylpyrimidine	C6H8N2	0,0156	0,0549	Amines
49,4431	3-Amino-5-pyrazolol	C3H5N3O	0,0157	0,0554	Amines
50,5548	2-(2H-1,2,4-Triazol-3-yl)ethanamine	C4H8N4	0,0420	0,1483	Amines