



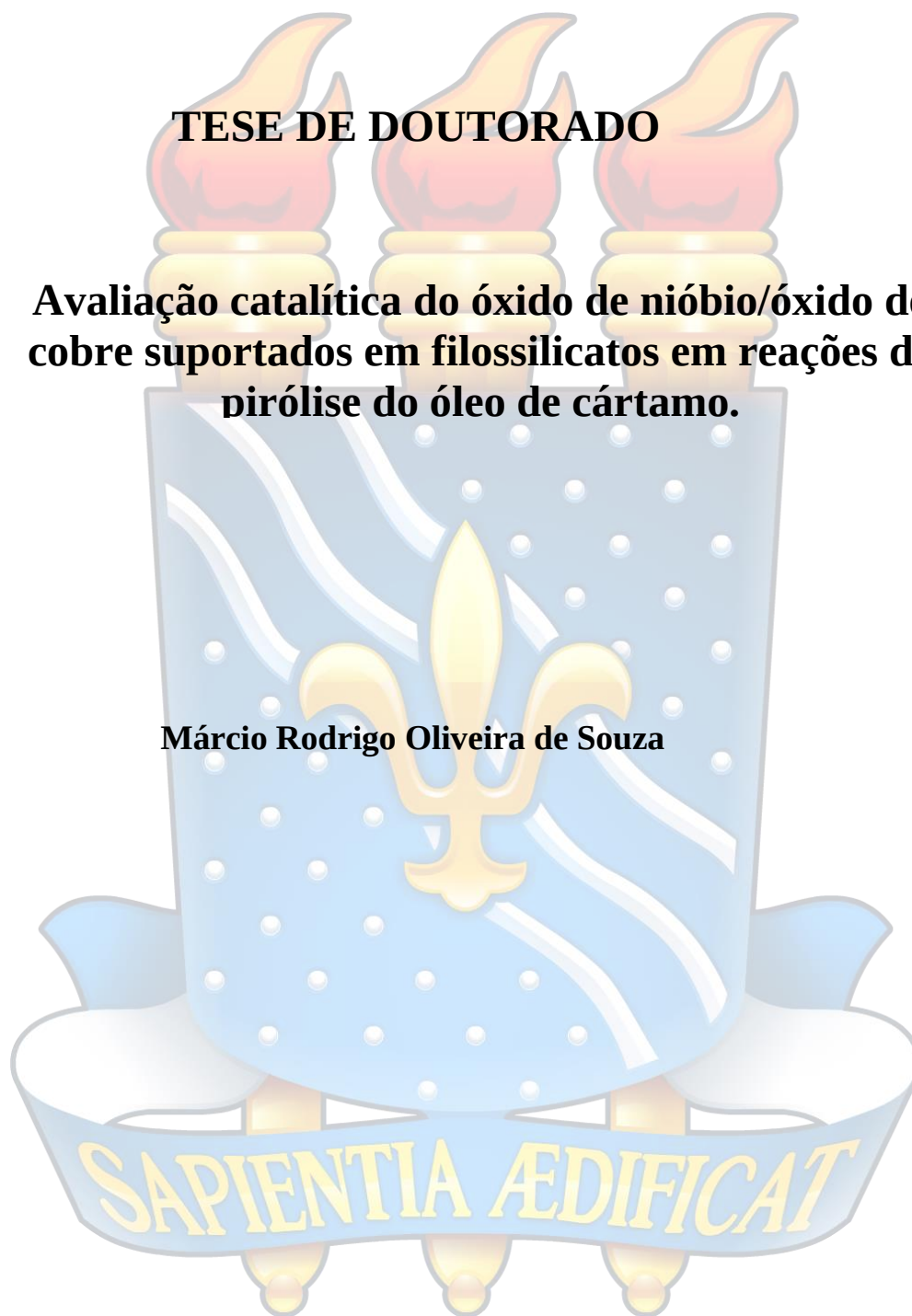
**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



TESE DE DOUTORADO

**Avaliação catalítica do óxido de nióbio/óxido de
cobre suportados em filossilicatos em reações de
pirólise do óleo de cártamo.**

Márcio Rodrigo Oliveira de Souza



*João Pessoa – PB - Brasil
Outubro/2024*



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

Avaliação catalítica e fotocatalítica do óxido de nióbio/óxido de cobre suportados em filossilicatos em reações de pirólise do óleo de cártamo.

Márcio Rodrigo Oliveira de Souza

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do DQ/CCEN/UFPB, como requisito para obtenção do título de Doutor, na área de Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula de Melo Alves Guedes.

Área de concentração: Química Inorgânica

* Bolsista CNPq

*João Pessoa – PB - Brasil
Outubro/2024*

**Catálogo na publicação Seção de Catalogação e
Classificação**

S729a Souza, Márcio Rodrigo Oliveira de.

Avaliação catalítica do óxido de nióbio/óxido de cobre suportados em
filossilicatos em reações de pirólise do óleo de cártamo. / Márcio Rodrigo Oliveira
de Souza. - João Pessoa, 2024.

132 f. : il.

Orientação: Ana Paula de Melo Alves Guedes.Tese (Doutorado)
- UFPB/CCEN.

1. Química - Degradação termocatalítica. 2. Energia de ativação. 3. Pentóxido
de nióbio. 4. Óxido de cobre.

5. Óleo de cártamo. I. Guedes, Ana Paula de Melo Alves.

II. Título.

UFPB/BC

CDU 54(043)

Avaliação catalítica do óxido de nióbio/óxido de cobre suportados em filossilicatos em reações de pirólise do óleo de cártamo.

Tese de Doutorado apresentada pelo discente **Márcio Rodrigo Oliveira de Souza** e aprovada pela banca examinadora em 25 de outubro de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **ANA PAULA DE MELO ALVES GUEDES**
Data: 12/11/2024 07:56:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes DQ/UFPB
Orientadora/Presidente

Documento assinado digitalmente
 **AMANDA DUARTE GONDIM**
Data: 12/11/2024 07:14:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Amanda Duarte Gondim
DQ/UFRN
Examinadora externa

Documento assinado digitalmente
 **ANTONIO SOUZA DE ARAUJO**
Data: 12/11/2024 09:51:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo.
DQ/UFRN
Examinador externo

Documento assinado digitalmente
 **MARIA GARDENNIA DA FONSECA**
Data: 12/11/2024 10:01:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca DQ/UFPB
Examinadora interna

Documento assinado digitalmente
 **IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS**
Data: 12/11/2024 11:42:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos DQ/UFPB
Examinadora interna

Epígrafe

“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você estará
fazendo o impossível.”

Francisco de Assis

Dedicatória

A Deus, pela saúde e sabedoria concedidas. Aos meus pais, Sônia e Manoel, por toda dedicação e esforço ao longo de minha vida. À Laura e ao meu filho Mateus, pelo amor e carinho.

Agradecimento

Ao meu grande Deus, agradeço por ter me proporcionado saúde para concretizar esta etapa da minha vida e por seus direcionamentos, que sempre me guiam em busca de um constante aprendizado. Toda honra e glória a Ti. Obrigado, Deus!

Aos meus pais, Manoel Bezerra de Souza e Sônia Maria Oliveira de Souza, que sempre me apoiam e fazem o possível para que eu alcance o melhor. A vocês, minha eterna gratidão!

À minha esposa, Laura Luíza, sou grato pelo seu apoio, perseverança, carinho e atenção, que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. Ao meu filho, Mateus, que, mesmo tão pequeno, se tornou meu maior incentivo; seu olhar e seu abraço renovam minhas forças para continuar essa jornada.

A toda a minha família, agradeço pelo estímulo, força e amor. Vocês são minha base!

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Ana Paula Alves Guede, agradeço pela confiança, paciência e incentivo durante todo esse percurso. Seus ensinamentos foram fundamentais em cada etapa deste doutorado, e serei eternamente grato pelo conhecimento compartilhado.

À minha coorientadora, Prof^a. Dr^a. Amanda Duarte Gondim, que disponibilizou toda a estrutura do LABPROBIO para a realização da pesquisa, agradeço também pelo seu incentivo profissional e direcionamento acadêmico.

A Prof^a Dr^a. Aruzza Mabel Araújo, agradeço pelas ideias compartilhadas e pela ajuda nas eventuais dúvidas, sempre contribuindo com seu conhecimento.

A todos os amigos do LABPROBIO, sou grato pelos conhecimentos compartilhados, em especial a Adllany, Augusto, Alyxandra, Isabelle, Karoline, Jéssica, Sérgio, Hélio, Raoni, Breno, Larissa e Edjane.

A todas as amigas construídas no Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, agradeço pela ajuda e pelos conhecimentos compartilhados durante essa trajetória. Em especial, ao Alexandre Silva de Almeida, que, mesmo atuando em uma área diferente, estava sempre disposto a ajudar.

Às Professoras Dr^a. Ieda e Dr^a Gardênia, sou grato por todo o ensinamento nas disciplinas realizadas e pela contribuição na qualificação, que foram fundamentais para otimizar e melhorar o trabalho.

Ao Professor Dr. Antonio Souza Araújo, agradeço pela amizade construída e pelos ensinamentos compartilhados durante a graduação até o presente momento.

Ao LABPEMOL, agradeço pelas análises de caracterização dos catalisadores.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, sou grato pela oportunidade de ampliação do conhecimento e pela execução do projeto.

Ao CNPq, agradeço pelo apoio financeiro e pela bolsa de pós-graduação que me foi concedida.

A todos aqueles que, embora não mencionados, contribuíram para a realização deste trabalho, minha gratidão!

RESUMO

Catalisadores à base de nióbio têm se destacado por suas propriedades, como seletividade, estabilidade química e alta atividade catalítica, com grande potencial para avanços tecnológicos. O Brasil, sendo líder em reservas de nióbio, torna-se estratégico pesquisa de seus óxidos, como o pentóxido de nióbio, visando melhorias na qualidade de vida. Além disso, a utilização de argilomineral do tipo vermiculita é atraente devido às propriedades superficiais e capacidade de deposição de óxidos metálicos. Neste estudo, o óleo de cártamo foi utilizado como matéria-prima para a produção de subprodutos de alto valor agregado. Para a degradação do óleo de cártamo, foram sintetizados quatro catalisadores: vermiculita (V0), vermiculita ácida (V2A), vermiculita ácida suportada com óxido de nióbio (V2ANb) e vermiculita ácida suportada com óxido de nióbio e óxido de cobre (V2ANbCu). Esses catalisadores foram caracterizados por Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fluorescência de Raios-X (FRX) e análises de acidez. A eficácia dos catalisadores foi avaliada através de um processo de pirólise utilizando Termogravimetria (TG). As análises cinéticas foram realizadas empregando modelos isoconversionais, especificamente Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Flynn-Wall-Ozawa (FWO). Observou-se que o catalisador V2ANbCu apresentou os menores valores de energia de ativação, com $134,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $153,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ para os modelos FWO e KAS, respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos, incluindo entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS), foram calculados com base nos valores de energia de ativação aparente obtidos a partir dos modelos cinéticos utilizados. As características composicionais dos bio-óleos, influenciadas pelo ambiente catalítico, confirmam a formação de novos sítios cataliticamente ativos devido às modificações realizadas na vermiculita. A análise GC-MS dos bio-óleos obtidos revelou uma predominância de compostos ácidos em sua composição. Após o hidrotratamento subsequente dos bio-óleos, utilizando Pd, foi alcançado um teor de aproximadamente 66% de hidrocarbonetos, tanto no bio-óleo produzido com V0 quanto no produzido com V2ANbCu, que apresentou 26% de hidrocarbonetos. Dessa forma, a utilização de catalisadores obtidos por modificações de vermiculita na pirólise termocatalítica surge como uma alternativa promissora para a transformação do óleo de cártamo, pois reduz a energia de ativação do processo e melhora a seletividade para produtos com valor industrial.

Palavras chaves: Degradação termocatalítica, energia de ativação, pentóxido de nióbio, óxido de cobre, óleo de cártamo.

ABSTRAT

Niobium-based catalysts have gained prominence due to their properties, such as selectivity, chemical stability, and high catalytic activity, with significant potential for technological advancements. Brazil, as a global leader in niobium reserves, plays a strategic role in researching its oxides, such as niobium pentoxide, aiming at improvements in quality of life. Additionally, the use of vermiculite-type clay minerals is appealing due to their surface properties and ability to deposit metal oxides. In this study, safflower oil was used as a raw material for producing high-value-added byproducts. To degrade safflower oil, four catalysts were synthesized: vermiculite (V0), acid-treated vermiculite (V2A), acid-treated vermiculite supported with niobium oxide (V2ANb), and acid-treated vermiculite supported with niobium oxide and copper oxide (V2ANbCu). These catalysts were characterized using X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Fluorescence (XRF), and acidity analyses. The catalysts' effectiveness was evaluated through a pyrolysis process using Thermogravimetry (TG). Kinetic analyses were performed using isoconversional models, specifically Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Flynn-Wall-Ozawa (FWO). The V2ANbCu catalyst demonstrated the lowest activation energy values, with 134.5 kJ mol⁻¹ and 153.10 kJ mol⁻¹ for the FWO and KAS models, respectively. Thermodynamic parameters, including enthalpy (ΔH), Gibbs free energy (ΔG), and entropy (ΔS), were calculated based on the apparent activation energy values obtained from the kinetic models. The compositional characteristics of the bio-oils, influenced by the catalytic environment, confirmed the formation of new catalytically active sites due to the modifications made to the vermiculite. GC-MS analysis of the bio-oils revealed a predominance of acidic compounds in their composition. After subsequent hydrotreatment of the bio-oils using Pd, a hydrocarbon content of approximately 66% was achieved, both in the bio-oil produced with V0 and that produced with V2ANbCu, which showed 26% hydrocarbons. Thus, using catalysts derived from modified vermiculite in thermocatalytic pyrolysis emerges as a promising alternative for transforming safflower oil, as it reduces the process's activation energy and improves selectivity for products with industrial value.

Keyword: Thermocatalytic degradation, activation energy, niobium pentoxide, copper oxide, safflower oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fases cristalinas do Nb ₂ O ₅ em função da temperatura.	31
Figura 2.2: Células unitárias: a) CuO b) Cu ₂ O.....	36
Figura 2.3: Estrutura lamelar da vermiculita.	39
Figura 2.4: Rotas de conversão de triglicerídeos para a produção de hidrocarbonetos sustentáveis.....	45
Figura 3.1: Hidrogenação dos bio-óleos com paládio (Pb)	59
Figura 4.1: Difratoograma de raios-X da vermiculita in natura	62
Figura 4.2: Difratoograma de raios-X dos suportes obtidos a através do tratamento ácido a diferentes concentrações da vermiculita.....	63
Figura 4.3: Difratoogramas de raios X dos materiais vermiculita com tratamento ácido em diferentes concentrações seguida por adição de ácido níbio (a) e os suportes modificados com adição de ácido níbio e íons de cobre (b).	65
Figura 4.4: Modelo proposto para os catalisadores, com base no difratograma de raio-X.	67
Figura 4.5: Difratoograma de raios X dos catalisadores antes (a) e após (b) a calcinação	67
Figura 4.6: Micrografia dos sólidos calcinados composto a)V0, b) V2A, c) V2ANb, d)V2ANbCu, EDS acoplado ao MEV dos sólidos e) V2ANb e f) V2ANbCu.	68
Figura 4.7 : FTIR dos catalisadores calcinados.....	70
Figura 4.8: Espectros Raman dos materiais selecionados	71
Figura 4.9: Curvas TGA/DTGA da termodessorção da n-butilamina em: a) V0, b) V2A, c) V2ANb e d) V2ANbCu.	72
Figura 4.10 TG/DTG referente a: a) óleo puro; b) OL + V0; c) OL + V2A; d) OL + V2ANb; e) OL + V2ANbCu.	75
Figura 4.11: Curvas de conversão em função da temperatura para degradação termocatalítica do Óleo de Cártamo: a) OL, b) OL+ V0, c) OL+ V2A, d) OL + V2ANb e e) OL + V2ANbCu.	77
Figura 4.12: Logaritmo da razão de aquecimento ($\log \beta$) versus o inverso da temperatura (K) para a degradação termocatalítica do Óleo de cártamo: a) OL; b) OL + V0; c) OL + V2A, d) OL + V2ANb e e) OL + V2ANbCu.	79
Figura 4.13: Logaritmo natural da razão de aquecimento ($\log \beta/T^2$) versus o inverso da temperatura (K) para a degradação termocatalítica do Óleo de cártamo: a) OL; b) OL + V0; c) OL + V2A, d) OL +V2ANb e e) OL + V2ANbCu.	80

Figura 4.14: Energia de ativação aparente de decomposição térmica e catalítica do Óleo de Cártamo, através do modelo: a) KAS e b) OFW de Cártamo,	82
Figura 4.15: Energia de ativação em função da temperatura e conversão para o modelo OFW: a) OL, b) OL + V0, c) OL+V2A, d) OL+ V2ANb, e) OL+ V2ANbCu.....	86
Figura 4.16: Variação de entalpia (ΔH) para os modelos OFW(a) e KAS(b) ($10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$)..	88
Figura 4.17: Variação de energia livre de Gibbs (ΔG) para os modelos OFW(a)e KAS(b) ($10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$).....	89
Figura 4.18: Variação de entropia (ΔS) para os modelos OFW(a) e KAS(b) ($10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$)...	90
Figura 4.19: a) Compostos presente no bio-óleo, b) representação dos compostos.....	92
Figura 4.20: Espectros de infravermelho de amostras de óleo de cártamo e de bio-óleos obtidos por processos térmicos e termocatalítica, na presença de V0, V2A, V2ANb e V2ANbCu	95
Figura 4.21: Composição química obtidos após o hidrotratamento.	97
Figura 4.22: Frações de hidrocarbonetos obtidas no hidrotratamento do bio-óleo.	98
Figura 4.23: Composição ácida do bio-óleo obtida através do hidrotratamento	99
Figura 6.1: Espectroscopia na região do Infravermelho para as vermiculitas: a) vermiculitas com HCl; b) vermiculita ácidas com HNb; c) vermiculitas ácidas com HNb e íons de Cu; d) Vermiculita ácidas com HNb e íons de Cu na região de 750 a 400cm^{-1}	123
Figura 6.2 Espectro RAMAN dos sólidos sintetizado.....	124
Figura 6.3: Energia de ativação em função da temperatura e conversão para o modelo OFW (a-d) e e KAS (f-J)	125

LISTA DE TABELA

Tabela 2.1: Resumo dos principais aspectos de cada tipo de pirólise.	26
Tabela 2.2: Exemplo de pirolise com catalisadores	27
Tabela 2.3: Efeitos sinérgicos do pentóxido de nióbio como catalisador nos processos de degradação e desoxigenação.....	33
Tabela 2.4: Trabalhos desenvolvidos utilizando óxidos de nióbio como catalisador.	34
Tabela 4.1:Valores referentes às distâncias interplanares d (002) para vermiculita com tratamento ácido em diferentes concentrações.	64
Tabela 4.2: Resultado de FRX para as amostras com contendo ácido nióbio e íons de cobre.	66
Tabela 4.3: Propriedades ácidas da dessorção de n-butilamina nas amostras V0, V2A, V2ANb e V2ANbCu.	73
Tabela 4.4:Temperaturas iniciais e finais, para degradação do óleo puro e com catalisadores nas diferentes razões de aquecimento.	76
Tabela 4.5: Coeficientes de correlação obtido através do método OFW E KAS.....	81
Tabela 4.6: Valores dos parâmetros termodinâmicos, usando o FWO E KAS, na razão de aquecimento em 10°C.min ⁻¹ e conversões de 20 a 80 %.	84
Tabela 4.7: Rendimentos de massa nas reações de pirólise térmica e termocatalítica do óleo de cártamo.	90
Tabela 4.8: Frações de hidrocarbonetos obtidas nos processos de pirólise térmica e termocatalítica do óleo de cártamo.	93
Tabela 4.9: Número de onda e suas atribuições presentes nos espectros de infravermelho das amostras de bio-óleo obtidas através da mistura do óleo de cártamo com catalisadores.	96
Tabela 6.1:Composição química dos materiais através da análise FRX.	121
Tabela 6.2:Valores referentes às distâncias interplanares d(002) para Vermiculita com tratamento ácido em diferentes concentrações; Vermiculita após tratamento ácido, com adição do ácido Nióbio; Vermiculita após tratamento ácido com adição do ácido Nióbio e íons C.	121
Tabela 6.3: Valores referentes às distâncias interplanares d (002).....	122
Tabela 6.4: Frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referente à análise FT-IR, para as amostras a base de vermiculita	122
Tabela 6.5: Valores dos parâmetros termodinâmicos, usando o FWO e KAS, na razão de aquecimento em 20°C.min ⁻¹ e conversões de 20 a 80 %.	126
Tabela 6.6: Valores dos parâmetros termodinâmicos, usando o FWO e KAS, na razão de aquecimento em 30°C.min ⁻¹ e conversões de 20 a 80 %.	106

Tabela 6.7: Valores dos parâmetros termodinâmicos, usando o FWO, na razão de aquecimento em 40°C. min ⁻¹ e conversões de 20 a 80 %.	106
Tabela 6.8: Principais substâncias presentes nos bio-óleos obtidos por pirólise térmica e catalítica.....	107
Tabela 6.9: Principais substâncias presentes nos bio-óleos obtidos através do hidrotratamento	108

LISTA DE SIGLAS

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CCD – Cromatografia de Camada Delgada

CTC – Capacidade de troca catiônica

DRX – Difratoograma de raio – X

DTG - “Derivative thermogravimetry” –Termogravimetria Derivada

FTIR – Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier IUPAC -
“International Union of Pure and Applied Chemistry” – União Internacional da Química Pura
e Aplicada

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA – Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	15
1.1 INTRODUÇÃO	16
1.2 OBJETIVOS	20
1.2.1 Objetivos geral	20
1.2.2 Objetivos Específico	20
CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 PIRÓLISE	22
2.1.1 Tipos de Pirólise	25
2.2 CATALISADORES	29
2.2.1 Óxidos de Nióbio	29
2.2.2 Óxido de Cobre	35
2.2.3 Vermiculita	38
2.3 HIDROTRATAMENTO	44
CAPÍTULO III: METODOLOGIA	50
3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	51
3.1.1 Caracterização dos catalisadores	52
3.2 TESTE CATALÍTICO E ESTUDO CINÉTICO	53
3.2.1 Modelo Cinético Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	54
3.2.2 Parâmetros termodinâmicos	56
3.3 PIRÓLISE DO ÓLEO DE CÁRTAMO	57
3.3.1 Análise FTIR dos bio-óleos	57
3.3.2 Análise GC-MS dos bio-óleos	58
3.4 HIDROGENAÇÃO DO BIO-ÓLEO	58
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	61
4.1.1 Difratomia de raio-X (DRX), análise química e morfologia	61
4.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	69
4.1.3 Espectroscopia Raman	70
4.1.4 Acidez dos materiais	72
4.2 ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TERMOCATALÍTICA DO ÓLEO DE CÁRTAMO.	74
4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG) para Óleo de cártamo (OL) e Óleo cártamo mais catalisadores.	74
4.2.2 Estudo cinético	76
4.2.3 Parâmetros termodinâmicos	87
4.3 PIROLISE	90
4.4 HIDROTRATAMENTO DOS BIO-ÓLEOS	96
CAPÍTULO V: CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
5.1 CONCLUSÃO	101
5.2 TRABALHOS FUTUROS	102
REFERÊNCIAS	103
MATERIAL SUPLEMENTAR	120

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis fósseis e seus impactos ambientais contribuem para o aumento dos gases de efeito estufa, afetando diretamente a saúde humana (JIAQIANG et al., 2017). Em resposta a essa situação, é fundamental desenvolver combustíveis a partir de fontes renováveis e limpas para assegurar a segurança energética global (PUGAZHENDHI et al., 2020). Sabe-se que setores aéreos, transporte rodoviário pesado e indústrias de transporte marítimo apresentam insuficiência energética, necessitando de uma nova fonte de abastecimento no futuro próximo (DABROS et al., 2018). Essa realidade tem impulsionado a busca por alternativas mais sustentáveis para substituir as fontes tradicionais de energia, atraindo atenção significativa e esforços da comunidade científica mundial (BAHADOR et al., 2021; HOANG et al., 2021; MANUEL RÊGO SILVA et al., 2023). Essa busca é motivada pela necessidade de conservação ambiental, expansão da energia sustentável e melhoria da qualidade de vida da população.

A degradação térmica da biomassa tem sido amplamente estudada como um método para a produção de biocombustíveis (CHEN et al., 2018). Entre as fontes energéticas econômicas, sustentáveis e amplamente disponíveis estão as oleaginosas, como os óleos vegetais, incluindo óleo de canola, óleo de algas, óleo de girassol, óleo de palma, óleo de jatropha e óleo de cártamo. Esses óleos facilitam a desoxigenação, convertendo ácidos graxos e triglicerídeos em hidrocarbonetos semelhantes aos encontrados em diesel ou querosene, resultando em combustíveis sustentáveis (AMEEN et al., 2017; SILVA et al., 2023; YESILYURT et al., 2020). O óleo de cártamo, que contém de 71% a 75% de ácido linoleico, é um óleo comestível poliinsaturado. Contudo, o óleo de cártamo do tipo oleico é altamente valorizado em diversos setores, como alimentação, farmacêutico, produção de biocombustíveis, tintas, lubrificantes e cosméticos (ALAM et al., 2014; KAMMILI; YADAV, 2022a; LIU; GUAN; YANG, 2016; NOGALES-DELGADO; ENCINAR; GONZÁLEZ CORTÉS, 2021a; YESILYURT et al., 2020).

A eficiência na degradação térmica desses óleos é aprimorada com o uso de um catalisador, resultando em um combustível mais competitivo, com baixo teor de componentes oxigenados e enriquecido com compostos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos (KABIR; HAMEED, 2017).

No entanto, o processo de degradação térmica exige altas temperaturas para alcançar a energia de ativação (E_a) necessária para converter o óleo vegetal em produtos

mais leves e de maior valor agregado no mercado. A utilização de catalisadores pode reduzir a E_a , permitindo a conversão a temperaturas mais baixas e facilitando a formação de produtos de maior interesse (OLIVEIRA et al., 2021). Catalisadores que apresentam superfície ácidas são especialmente eficazes, pois aceleram a quebra das ligações C-C por meio do craqueamento (MANUEL RÊGO SILVA et al., 2023). Além disso, a presença de metais suportados no catalisador favorece as reações de desoxigenação (JIAQIANG et al., 2017).

As zeólitas ZSM-5 são amplamente estudadas na pirólise devido às suas propriedades texturais e ácidas. Diversos estudos investigam o uso de óxidos metálicos suportados em zeólitas e outros suportes comuns, como a alumina, na pirólise catalítica de biomassa (SINGH et al., 2023). Com combinações de óxidos metálicos, como MgO, CaO, CuO, Bi₂O₃, NiO e ZnO, têm-se obtido resultados promissores (MISHRA; MOHANTY, 2019). A interação entre os sítios ácidos e a área superficial dos suportes com os sítios dos óxidos metálicos oferece novas rotas para as reações, promovendo a formação de composto de cadeias curtas e melhorando a qualidade do bio-óleo. Isso pode aumentar a seletividade para produtos como álcoois e aldeídos (MISHRA; MOHANTY, 2019) compostos aromáticos (SINGH et al., 2023) ou favorecer a desoxigenação, resultando na formação de hidrocarbonetos (EDMUNDS et al., 2019; SINGH et al., 2023).

O estudo de Zaccheria et al. (2013) aborda as propriedades do CuO suportado em sílica, geralmente considerado um precursor para catalisadores de hidrogenação. Reinterpretando resultados prévios, a pesquisa evidencia a atividade ácida desse material em reações como a alcoólise. Com o uso de diversas técnicas, constatou-se uma elevada dispersão do CuO no suporte, indicando que a acidez do material está ligada à insaturação coordenativa das pequenas partículas de CuO, o que facilita a coordenação e troca de moléculas reativas na mistura de reação.

Alguns dos catalisadores que apresentaram destaque e tiveram bom desempenho aplicados na degradação de óleo vegetais, foram utilizando argilominerais, sendo empregadas como catalisadores e suportes inertes em catálise heterogênea devido ao seu baixo custo, disponibilidade mundial, grande área superficial específica, estabilidade térmica, capacidade de troca catiônica e propriedades ácido-base (NAGENDRAPPA, 2011; SOLAK; RUTKOWSKI, 2014; OLIVEIRA et al., 2021).

Deste modo, estudos mostram que a utilização de óxidos suportados em argilominerais apresenta resultados promissores em ensaios de pirólise como

catalisadores alternativos e são economicamente viáveis (LI et al., 2017).

Solak & Rutkowski (2014) obtiveram bom rendimento nos resultados, chegando a 70% de bio-óleo a 500 °C na conversão de uma mistura de celulose/polietileno com catalisadores a base de argilas. Oliveira et al. (2021) estudaram a argila vermiculita, que foi utilizada como catalisador e suporte do óxido de zinco na pirólise do óleo de licuri. Os catalisadores que apresentaram maior atividade catalítica foram a vermiculita e a vermiculita com 1% de óxido de zinco, com energias de ativação menores que a pirólise térmica.

Entre os diversos catalisadores, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) tem recebido cada vez mais atenção em aplicações relacionadas à melhoria do bio-óleo, tanto em reatores em batelada quanto em leito fixo (AHMAD et al., 2017; KONG et al., 2020; LEAL et al., 2019; SHAO et al., 2015; XIN et al., 2019). No que diz respeito ao Nb_2O_5 , suas propriedades estruturais e ácidas variam com diferentes métodos de preparação, agentes direcionadores de estrutura, temperaturas de calcinação, entre outros fatores (TAGUSAGAWA et al., 2011).

O argilomineral vermiculita pode ser um bom candidato para aplicações catalíticas, sendo um filossilicato natural com estrutura 2:1, composto por duas camadas tetraédricas de sílica e uma camada octaédrica de magnésio. Ele se forma principalmente pela remoção de potássio da biotita, flogopita ou muscovita. Este argilomineral é constituído por silicatos hidratados de magnésio, ferro e alumínio, e mostra-se bastante promissor para suporte catalíticos. (DASSANAYAKE et al., 2023; TOURNASSAT et al., 2015)

Alguns estudos indicam que esses materiais são eficazes em várias reações que exigem sítios ácidos. Por exemplo, catalisadores de montmorilonitas modificadas com nióbio têm mostrado alta atividade e seletividade na produção de 5-hidroximetilfurfural a partir de glicose (QIU et al., 2019). Além disso, o pentóxido de nióbio isolado e a vermiculita ativada com ácido clorídrico também têm demonstrado atividade catalítica na pirólise do glicerol, um subproduto da indústria de biodiesel (BATISTA et al., 2019a; BATISTA et al., 2019b).

Contudo, observou-se que não há relatos sobre a utilização de vermiculita associada a óxidos de nióbio e óxido de cobre na degradação do óleo de cártamo. Portanto, esta tese visa avaliar o impacto da ativação ácida e da incorporação de óxidos de nióbio e óxido de cobre na vermiculita sobre a eficiência catalítica na produção de bio-óleo a partir da pirólise catalítica do óleo de cártamo. Para isso, as energias de ativação foram

determinadas por meio dos modelos cinéticos isoconversionais com cada catalisador sintetizado. Além disso, foram realizadas pirólises térmicas e termocatalíticas. Por fim, os bio-óleos resultantes da pirólise foram hidrogenados para obter produtos químicos de valor comercial.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos geral

Avaliar o efeito potencial de catalisadores de óxido de nióbio e óxido de cobre, suportados por vermiculita, na pirólise termocatalítica do óleo de cártamo, bem como nos subprodutos obtidos.

1.2.2 Objetivos Específico

1. Sintetizar os catalisadores utilizando argilomineral vermiculita como suporte para impregnação com óxido de nióbio e óxido de cobre;
2. Determinar as características físico-químicas dos catalisadores sintetizados;
3. Realizar um estudo cinético usando quatro taxas de aquecimento ($\beta = 10, 20, 30$ e $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$) por meio da análise termogravimétrica (TGA/DTG), variando da temperatura ambiente a 900°C sob o fluxo de nitrogênio (N_2) a 60 mL.min^{-1} . Aplicando os dados obtidos no modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) para quantificar a energia de ativação e os parâmetros cinéticos na degradação térmica e termocatalítica do óleo de cártamo (OL);
4. Estudar os parâmetros termodinâmicos, incluindo entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS);
5. Correlacionar os resultados com os dados cinéticos e de caracterização dos catalisadores estudados;
6. Realizar a pirólise termocatalítica do óleo com e sem catalisadores e analisar os subprodutos obtidos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS);
7. Realizar o hidrotratamento do bio-óleo, adicionando 10% em massa de metal paládio (Pd) em relação ao peso do bio-óleo, seguido de análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

CAPÍTULO II:

Revisão bibliográfica

2 Revisão bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão concisa de aspectos essenciais para o entendimento do tema central desta tese. Primeiramente, serão discutidos os processos termoquímicos de beneficiamento da biomassa, com ênfase na pirólise catalítica. Em seguida, será feita uma breve explanação sobre os componentes dos catalisadores desenvolvidos nesta pesquisa. Nas seções finais, serão abordados os processos de hidrotratamento utilizados para beneficiar o bio-óleo obtido na pirólise catalítica.

2.1 Pirólise.

A biomassa, amplamente reconhecida como uma fonte de energia renovável com potencial de emissão zero de carbono, possui grande capacidade para a produção de biocombustíveis e compostos de alto valor agregado (EL-SAYED; KHASS; MOSTAFA, 2024; LIU et al., 2020a; ZHU et al., 2021). No entanto, métodos avançados devem ser empregados para maximizar a eficiência na recuperação de energia desses materiais renováveis. A conversão da biomassa em biocombustíveis pode ser realizada por meio de diversos processos, e os termoquímicos se tornam atraentes para atender à demanda por energia (MUTSENGERERE et al., 2019; ZHUANG et al., 2016).

As rotas de conversão termoquímica se mostram superiores a outras abordagens de conversão de biomassa, devido à sua maior eficiência, flexibilidade em relação à matéria-prima, menor tempo de reação e diversidade de produtos (GOLLAKOTA et al., 2016). No entanto, seu uso direto como biocombustível apresenta sérios desafios, como alta umidade, elevado teor de oxigênio, baixo valor calorífico e grande variação em composição e propriedades (ONG et al., 2020).

Ao aplicar calor e promover mudanças químicas específicas, é possível transformar a biomassa em biocombustíveis com maior densidade energética ou bioprodutos com qualidade superior em relação ao uso direto da matéria-prima (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008). Os principais processos termoquímicos usados para essa conversão são a combustão, pirólise e gaseificação (KAN; STREZOV; EVANS, 2016)..

A combustão é o uso energético mais antigo e prevalente da biomassa, representando cerca de 90% da energia derivada dessa fonte. Trata-se de uma reação exotérmica entre o oxigênio e o carbono presente na biomassa, resultando em água, gás carbônico e calor (BASU, 2018). No entanto, do ponto de vista ambiental, a combustão

gera impactos mais significativos do que a pirólise. Já a gaseificação é um processo termoquímico emergente, que ocorre na presença de uma atmosfera oxidante e resulta principalmente na produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) (GAJERA et al., 2020).

Por outro lado, a pirólise é um processo de conversão energética que ocorre em um ambiente com ausência total ou parcial de oxigênio, e envolve reações químicas complexas. Nesse processo, grandes moléculas de hidrocarbonetos são quebradas em moléculas menores. Os produtos principais variam de acordo com o tipo de pirólise realizada, podendo incluir um resíduo sólido rico em carbono (biocarvão), frações voláteis líquidas (bio-óleo) e gasosas (gás de síntese, metano). Durante a pirólise, diversas reações ocorrem simultaneamente, como isomerização, polimerização, craqueamento e coqueificação, o que torna o processo bastante complexo e não totalmente compreendido na literatura (CAI et al., 2024). A temperatura do processo varia entre 300-600 °C, dependendo das condições (FAHMY et al., 2020; XUE & BAI, 2018). Além disso, a pirólise otimizar os parâmetros do processo para minimizar subprodutos indesejados e melhorar a qualidade final dos subprodutos (MARDHIAH et al., 2017).

A pirólise também pode ser realizada em outros meios não inertes, sendo chamada de pirólise hídrica quando utiliza água, ou hidropirólise quando utiliza gás hidrogênio (BASU, 2018). Devido à complexidade dos processos termoquímicos de conversão de biomassa, é difícil definir com precisão a cinética das reações e prever adequadamente a formação dos bioprodutos, tornando o projeto e a otimização desses processos desafiadores.

Uma ferramenta valiosa para a compreensão do comportamento cinético nesses processos é a análise termogravimétrica (TGA), que mede a perda de massa da biomassa em função do aumento de temperatura, devido à decomposição. Diversos modelos cinéticos podem ser aplicados aos dados obtidos por TGA, tanto de forma ajustada a um modelo quanto sem modelo (FISCHER; LEMAIRE; BENSACKHRIA, 2024). Entre os modelos para reações altamente heterogêneas, o modelo de Distribuição de Energia de Ativação (DAEM) é frequentemente utilizado para estudar os parâmetros cinéticos da biomassa (LIU et al., 2020a).

Além disso, o estudo cinético, aplicando os modelos científicos Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), tem sido amplamente utilizado para a estimativa de parâmetros cinéticos, envolvendo medições de temperaturas correspondentes a valores fixos de grau de conversão (α) e diferentes taxas de aquecimento (β). Os métodos OFW e KAS não necessitam de informações sobre o

mecanismo de reação para calcular a energia de ativação (FISCHER; LEMAIRE; BENSAKHRIA, 2024).

Alguns pesquisadores utilizaram esses modelos em seus estudos e tiveram bons resultados, como a pesquisa de Kongto et al., (2024) realizou a cinética de decomposição térmica e das propriedades físico-químicas da biomassa da seringueira. As observações de decomposição térmica foram realizadas utilizando análise termogravimétrica sob uma atmosfera de nitrogênio, com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 °C/min. Aplicando os métodos isoconversionais de Friedman, Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) e Ozawa–Flynn–Wall (OFW), observaram as energias de ativação variaram nas faixas de 159,11–210,61, 168,89–175,06 e 169,96–176,01 kJ.mol⁻¹, de acordo com os modelos de Friedman, KAS e OFW, respectivamente.

Alsulami et al., (2023) estudaram a tamareira, sendo observada sua decomposição térmica, e os parâmetros cinéticos. Os modelos OFW e KAS foram utilizados, e os parâmetros termodinâmicos. As energias médias de ativação (E_a) para as diferentes partes dos resíduos da tamareira variaram entre 86 e 117 kJ.mol⁻¹, conforme previsto pelo método KAS, enquanto variaram entre 92 e 120 kJ.mol⁻¹ utilizando o método OFW. Esses resultados mostram que o estudo é essencial para a utilização bem-sucedida desses resíduos em qualquer processo termoquímico, como a combustão, para a geração de biocombustíveis.

A pirólise do sabugo de milho foi realizada na presença de catalisadores à base de Al₂O₃, sob diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min) em uma atmosfera isenta de oxigênio, utilizando a técnica de Análise Termogravimétrica (TGA). Este estudo investigou a cinética termodinâmica e de reação, além de utilizar um reator de leito fixo para avaliar o impacto das taxas de aquecimento no sabugo de milho durante a pirólise catalítica. A cinética de reação foi analisada por meio de três modelos isoconversionais: KAS, FWO e Friedman. Além disso, foram calculados parâmetros termodinâmicos, como variação de entropia, energia livre de Gibbs e variação de entalpia. As energias médias de ativação para os métodos de Friedman, FWO e KAS foram de 177,3, 162,9 e 167,8 kJ/mol, respectivamente, para o sabugo de milho puro, e de 111,0, 102,5 e 118,06 kJ/mol, respectivamente, para o sabugo de milho com catalisador à base de Al₂O₃ (KHALID; DIN; HUSSAIN, 2024).

Fischer et al., (2024) realizaram modelagem para simular a cinética de pirólise de 5 diferentes biomassas. As medições foram realizadas com um analisador termogravimétrico (TGA) em quatro taxas de aquecimento, variando entre 5, 10, 20 e 30

K.min⁻¹. Os resultados obtidos foram processados utilizando três modelos isoconversionais: Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Ozawa–Flynn–Wall (OFW) e Friedman. A maior concordância entre os dados simulados e experimentais foi observada com o modelo de Friedman, seguido pelos modelos KAS e OFW.

O estudo da degradação de biomassa em atmosfera de N₂ sob diferentes taxas de aquecimento foram realizadas. Para fins de comparação, foram utilizados os métodos Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), observaram que as energias médias de ativação, calculadas para as amostras de palmeira, folhas de oliveira e palha de trigo foram de 91,9, 69,1 e 65,2 kJ.mol⁻¹, respectivamente, pelo modelo OFW, e de 87,5, 101,8 e 63,4 kJ.mol⁻¹, respectivamente, pelo método KAS (EL-SAYED; KHASS; MOSTAFA, 2024).

2.1.1 Tipos de Pirólise

Existem três tipos principais de pirólise: rápida, lenta e suave, também conhecida como torrefação, um breve resumo é apresentado na Tabela 1. O tempo de residência é um fator crucial, pois, quanto mais tempo as frações voláteis permanecem no reator, mais reações secundárias ocorrem, convertendo-as em gás ou carvão. As condições operacionais variam, mas, para a produção de bio-óleo, a temperatura máxima deve ser inferior a 650 °C. Se o objetivo for a produção de gás, a temperatura pode chegar até 1.000 °C (BASU, 2018; CAI et al., 2024)

Na pirólise lenta, os principais produtos são o gás e o biocarvão. Essa modalidade ocorre quando o tempo de aquecimento até a temperatura de pirólise é maior do que o tempo de permanência nessa temperatura (BASU, 2018). Temperaturas mais baixas e longos tempos de residência favorecem a formação de carvão, enquanto a pirólise rápida é caracterizada por altas taxas de aquecimento e tempos de residência que variam de minutos a horas. Essa técnica, muito antiga, foi usada na antiguidade para produzir carvão a partir da madeira em fornos de argila.

Resumo dos principais aspectos de cada tipo de pirólise.

Tabela 2.1: Resumo dos principais aspectos de cada tipo de pirólise.

Tipo de Pirólise	Taxa de Aquecimento	Temperatura Máxima	Tempo de Residência	Produtos Principais
Pirólise Rápida	Alta	< 650°C (bio-óleo)	Segundos	Bio-óleo (principal), carvão e gases
Pirólise Lenta	Baixa	Variável (até 1.000°C para gás)	Minutos a horas	Biocarvão (principal), gás e pequenas quantidades de bio-óleo
Torrefação	Muito baixa	230–300°C	Minutos a horas	Ácido acético, metanol, carvão
Pirólise Ultrarrápida	Muito alta	~650°C	Menos de 2 segundos	Bio-óleo (até 90% de rendimento)

Fonte: Adpatado de Cai et al., (2024)

Na torrefação, a biomassa é aquecida entre 230 e 300 °C, gerando principalmente ácido acético e metanol (BASU, 2018). Embora cada tipo de pirólise produza diferentes proporções de bio-óleo, carvão e gases, todos esses produtos são formados em algum grau em cada processo.

Além desses três tipos, há um quarto tipo conhecido como pirólise ultrarrápida. Nesse processo, combinam-se altas taxas de aquecimento, partículas de diâmetro pequeno (< 2 mm), baixos tempos de residência (< 2 s) e uma temperatura em torno de 650 °C. Desenvolvido na University of Western Ontario, esse método atinge rendimentos de até 90% de líquido. Ele utiliza um reator de leito fluidizado com gás inerte em alta velocidade para maximizar a troca térmica e inibir reações secundárias que converteriam o bio-óleo em outros produtos. (CAI et al., 2024)

Os bio-óleos obtidos por pirólise direta comumente têm baixa estabilidade e valor calorífico insuficiente, são ricos em água e oxigenados (por exemplo, ácidos, aldeídos,

cetonas, etc.) e são pobres em hidrocarbonetos, especialmente benzeno, tolueno e xileno (BTX), que são de grande valor químico (LI et al., 2021; OH et al., 2021; ZHU et al., 2019). Portanto, a preparação de bio-óleos de alta qualidade requer um pré-tratamento adequado da biomassa bruta ou o uso de catalisadores para modulação seletiva dos produtos durante o processo de pirólise (ZHU et al., 2019). A Tabela 2 apresenta alguns exemplos da pirólise realizada na presença de catalisadores.

Tabela 2.2: Exemplo de pirolise com catalisadores

Matéria Prima	Catalisador	Produtos/resultados	Referência
Resíduos de repolho	CaO/HZSM-5	Conversão aumentada de 77,15% para 85,08%, rendimento de hidrocarbonetos aromáticos aumentou em 17% comparado com ZSM-5 sozinho.	Hussain Tahir & Shimizu, (2024)
Serragem de bambu	CaO/HZSM-5	A seletividade relativa de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos aumentou para 52,15%.	Sun et al., (2024)
Lipídios	NbOPO ₄ , HBeta, ZSM-5, Pd/C, FCC	NbOPO ₄ exibiu o melhor desempenho com rendimento de até 90% de hidrocarbonetos lineares e ramificados.	Scaldaferri & Pasa, (2019)
Ácido oleico	Nb ₂ O ₅ , NbOPO ₄ , H ₃ PO ₄ /Nb ₂ O ₅	Produção de gasolina, diesel e óleos lubrificantes; NbOPO ₄ teve melhor desempenho devido a seus sítios ácidos fortes e alta área específica.	Reguera et al., (2004)
2,5-Dimetilfurano	Nb ₂ O ₅ , NbOPO ₄	Conversão de 2,5-dimetilfurano: 87,2%, seletividade de p-xileno (PX): 92,7%, melhor estabilidade e menor deposição de carbono comparado ao Sn-Beta.	Yin et al., (2018)
Óleo de soja	Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ •H ₂ O, Nb ₂ O ₅ /HX (X = HSO ⁴⁻ , H ₂ PO ⁴⁻ , NO ³⁻)	Produção de hidrocarbonetos e compostos oxigenados; tipo de catalisador não teve impactos significativos na distribuição de produtos.	Brandão et al., (2009)
Glicerol	Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ /vermiculita de sódio, vermiculita ativada	Principais produtos: ácidos orgânicos, ésteres e aldeídos; Nb ₂ O ₅ /vermiculita ativada exibiu maior atividade catalítica que Nb ₂ O ₅ /vermiculita de sódio.	Batista et al., (2019)
Celulose, glicose	Nb ₂ O ₅ , γ-Al ₂ O ₃ , ZSM-5, TS-1	Nb ₂ O ₅ levou a baixa seletividade de produto (20,7%) comparado	Y. Zhu et al., (2021)

Lignina de Nb ₂ O ₅ hidrólise enzimática	com TS-1 (43,9%), mas proibiu a deposição de coque. Produção de hidrocarbonetos aromáticos com rendimento de 11,2% e nenhuma formação de coque; hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos: 94% do total.	S. Li et al., (2020)
--	---	----------------------

2.1.2 Bio-óleos na conversão térmica de biomassa por pirólise

A biomassa vegetal, refere-se à matéria vegetal, que representa uma fonte abundante e de baixo custo de energia renovável, sendo significativamente mais econômica do que os combustíveis convencionais em termos de custo energético (DHYANI; BHASKAR, 2018). Logo os óleos vegetais, como o óleo de canola, óleo de algas, óleo de girassol, óleo de palma, óleo de jatropha e o óleo de cártamo, podem ser amplamente utilizados em processos de degradação termocatalítica.

Em destaque, o óleo de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) é uma oleaginosa cultivada em diversas regiões do mundo, especialmente para a indústria de pigmentos (FLEMMER; FRANCHINI; LINDSTRÖM, 2015). É uma planta originária da Ásia que suporta altas temperaturas e climas semiáridos (OLIVEIRA et al., 2018). Essa planta tem potencial para gerar empregos em áreas rurais e contribuir para os setores de energia e química, especialmente em regiões semiáridas (UKAEW et al., 2016). Além disso, o cártamo apresenta aplicações significativas nos setores de alimentos, medicamentos e biocombustíveis (OLIVEIRA et al., 2018; KADIRVEL et al., 2020; ZHOU et al., 2014)

O óleo de cártamo é quimicamente composto por ésteres glicéridos insaturados, representando 90% de sua composição, valor superior ao encontrado em outras oleaginosas, como milho, soja, semente de algodão, amendoim e azeite de oliva. O teor de óleo nas sementes varia entre 24% e 34%, com uma composição que inclui de 72% a 78% de ácido graxo linoleico, de 16% a 20% de ácido oleico, de 6% a 8% de ácido palmítico e de 2% a 3% de ácido esteárico. (SILVA et al., 2021; HALL, 2016; ZANÃO JÚNIOR et al., 2017)

Esse tipo de óleo pode apresentar duas características principais: a variante linoléica, que é a mais comum, contendo de 71% a 75% de ácido linoléico e sendo um óleo comestível poliinsaturado, e o óleo de cártamo oleico, que é altamente preferido nos setores alimentício, farmacêutico, na produção de biocombustíveis, tintas, indústrias de

lubrificantes e cosméticos. (ALAM et al., 2014; KAMMILI; YADAV, 2022a; LIU; GUAN; YANG, 2016; NOGALES-DELGADO; ENCINAR; GONZÁLEZ CORTÉS, 2021a; YESILYURT et al., 2020)

O óleo de cártamo, rico em ácido oleico, apresenta alta estabilidade oxidativa em temperaturas elevadas e uma longa vida útil. Além disso, óleos com elevado teor de ácido oleico são matérias-primas essenciais para a produção de diversos produtos, como sabões e detergentes, plásticos, borrachas, lubrificantes, cosméticos e produtos farmacêuticos, além de diversos intermediários na indústria oleoquímica. (KAMMILI; YADAV, 2022a)

Segundo Hosseinzadeh-Bandbafha et al., (2022) destacaram que a palha de cártamo pode ser convertida com sucesso em bioetanol e biogás por meio de processos de conversão biológica. Além disso, o óleo extraído de sementes oleaginosas com baixos teores de ácidos graxos livres (FFAs) é capaz de gerar biodiesel de alta qualidade.

Assim, o óleo de cártamo foi selecionado como o bio-óleo modelo para a aplicação catalítica dos catalisadores sintetizados, visando analisar seu comportamento térmico durante a pirólise e a geração dos subprodutos.

2.2 Catalisadores

Neste item, serão discutidas em detalhes as principais características e propriedades dos catalisadores estudados, bem como suas influências no processo de degradação termocatalítica.

2.2.1 Óxidos de Nióbio

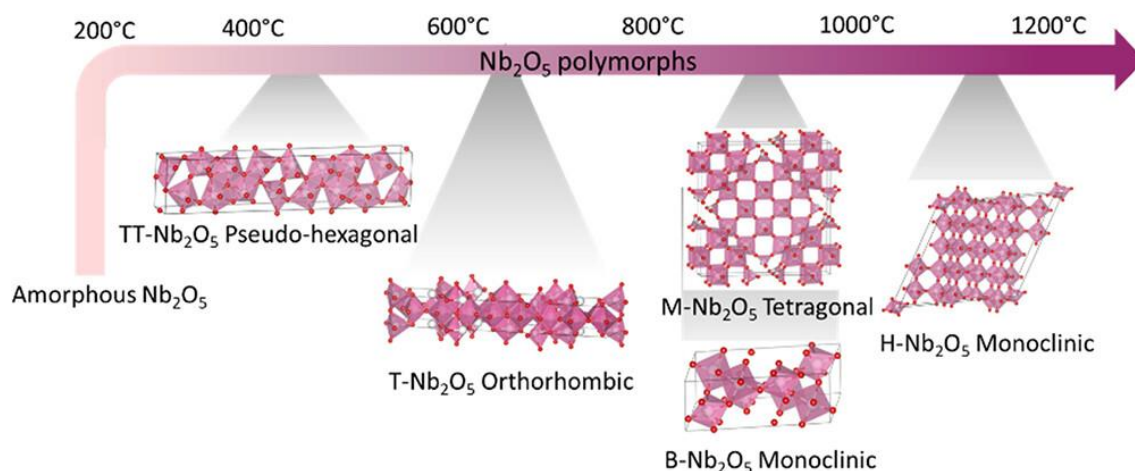
O nióbio ligado ao oxigênio pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação: +2, +4 e +5; formando óxidos com diferentes estequiometrias, como por exemplo, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO) (LOPES et al., 2015a; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). As características estruturais dos diferentes óxidos de nióbio podem variar significativamente com a técnica de síntese, podendo ocorrer tanto no estado amorfo quanto em polimorfos. O nióbio é um elemento não tóxico e pode ser utilizado em diversas aplicações, incluindo a produção de catalisadores. Espécies sólidas baseadas em nióbio, como o Nb_2O_5 e seus materiais suportados, podem ser empregadas em várias aplicações catalíticas (KANG et al., 2021a;

LOPES et al., 2015b; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; RANI et al., 2014).

O Nb_2O_5 é composto por octaedros interconectados de NbO_6 que compartilham arestas ou vértices, exibindo diferentes graus de distorção. A obtenção de Nb_2O_5 em diversos polimorfos depende do material precursor, pressão e temperatura. As fases mais comuns incluem TT (pseudo-hexagonal), T (ortorrômbica), M (tetragonal), B (monoclínica) e H (monoclínica). Em alguns estudos, essas fases cristalinas são designadas como $\gamma = \text{T}$, $\beta = \text{M}$ e $\alpha = \text{H}$. As fases cristalinas podem ser classificadas em T e TT, que cristalizam a baixas temperaturas (400–600°C), B e M, que se formam a temperaturas médias (600–900°C), e H, que se cristaliza a altas temperaturas (> 1000°C) como mostra na Figura 2.1. Historicamente, as fases T- Nb_2O_5 , M- Nb_2O_5 e H- Nb_2O_5 foram nomeadas de acordo com as temperaturas de formação: baixa, média e alta, respectivamente (CAMPOS FRAGA et al., 2023; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; SIDDIKI et al., 2019).

A fase H é a fase termodinamicamente mais estável, enquanto a fase TT é a menos estável (Nico et al., 2016). Para aplicações catalíticas, TT- e T- Nb_2O_5 são preferidos devido às suas elevadas áreas de superfície e alto desempenho. Ambas as fases TT e T têm estruturas semelhantes. No TT- Nb_2O_5 , um defeito na forma de um átomo de oxigênio altera a configuração, com cada átomo de Nb cercado por quatro a seis átomos de oxigênio, resultando em distorções nos poliedros (NICO et al., 2011). Em contraste, a fase T- Nb_2O_5 apresenta uma célula unitária ortorrômbica, onde cada Nb está rodeado por seis ou sete átomos de oxigênio, formando octaedros distorcidos ou bipirâmides pentagonais. Gomes et al., (2022) elucidou recentemente a estrutura TT com uma célula unitária pseudo-hexagonal desordenada que converge para um sistema monoclinico, formando uma estrutura de super-rede ortorrômbica semelhante à fase T. Os padrões de difração de raios-X das fases TT e T são semelhantes, porém a principal diferença é que algumas reflexões em T- Nb_2O_5 aparecem como picos no TT- Nb_2O_5 . Por exemplo, os picos em torno de $2\theta = 29^\circ$ e $2\theta = 37^\circ$ (radiação Cu $K\alpha$), que correspondem aos planos (180) e (181), respectivamente, aparecem divididos nos padrões XRD do T- Nb_2O_5 . (CAMPOS FRAGA et al., 2023; FOO et al., 2014; KANG et al., 2021a; KREISSL et al., 2017; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; SIDDIKI et al., 2019; VALENCIA-BALVÍN et al., 2014)

Figura 2.1: Fases cristalinas do Nb_2O_5 em função da temperatura.



Fonte: Campo Fraga et al., (2023)

Em virtude das diferentes propriedades polimórficas, sua atividade catalítica foram avaliadas em diversas reações, como hidrodesoxigenação (ZHANG; XU; LI, 2022) desidratação de álcoois (Chan et al., 2017) e esterificação (STURT; VIEIRA; MOURA, 2019a). Como observado, o desempenho do catalisador é fortemente influenciado pelas propriedades dos catalisadores, que variam drasticamente entre os polimorfos do Nb_2O_5 (CAMPOS FRAGA et al., 2023) .

A importância dos óxidos de nióbio vem sendo amplamente reconhecida, como demonstrado pelo crescente número de revisões publicadas nos últimos anos (YI et al., 2021; ZHOU et al., 2020). As revisões recentes voltadas a compostos de nióbio como catalisador se dedicam ao potencial desses compostos em áreas como valorização da biomassa e produção de combustíveis verdes (KANG et al., 2021b; MOREIRA et al., 2022), sendo citado em artigos de revisões voltados a este tema (MANSIR et al., 2017; MUNYENTWALI; LI; YANG, 2022; TIAN et al., 2021).

Baseados nessas informações, esses óxidos de nióbio se destacam como catalisadores promissores para a desoxigenação de óleos vegetais, devido às suas propriedades únicas. Esses materiais são capazes de conduzir eficientemente reações de degradação e desoxigenação, resultando em subprodutos de relevância industrial, econômica e, principalmente, ambiental. Segundo alguns autores, os óxidos de nióbio, como o Nb_2O_5 , podem fornecer, em sistemas catalíticos, maior área superficial e tornar os sítios de Brønsted e Lewis mais disponíveis (BRAGA et al., 2005; DE CARVALHO et al., 2020).

A Tabela 2.3 apresenta uma seleção de trabalhos recentes que utilizaram o Nb_2O_5 , como fase ativa ou suporte em processos de degradação e desoxigenação de óleos vegetais. Em síntese, os avanços no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos contendo óxido de nióbio foram destacados, assim como suas aplicações em diferentes rotas de produção. A análise conclusiva indica que, de maneira geral, a alta atividade catalítica desses catalisadores é atribuída a suas propriedades distintivas, incluindo porosidade, distribuição de sítios ativos em uma área superficial elevada, força de acidez, e a natureza e quantidade de sítios ácidos.

Tabela 2.3: Efeitos sinérgicos do pentóxido de nióbio como catalisador nos processos de degradação e desoxigenação.

Matérias-primas		Catalisador	Condições de reação	Taxa de conversão	Produtos	Referencias
Óleo de cozinha	de	TPA (25% peso)/Nb ₂ O ₅	em carga de catalisador, 0,015 g/cm ³ ; temperatura de reação, 200 °C; velocidade de agitação, 600 rpm;	rendimento máximo de éster de 92%	Maiores porcentagem de ésteres	Srilatha et al., 2010
óleo de macaúba	de	Nb ₂ O ₅ /SO ₄	temperatura de reação de 250 °C, tempo de reação de 4 horas e concentração de catalisador de 30%	superior a 99%	teor de ésteres na produção de biodiesel	Conceição et al. (2016)
óleo de soja		NbCl ₅ , C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O, NbPO ₄ e Nb ₂ O ₅	5% catalisador- 4,5 mL em metanol -10 g de óleo de soja -refluxada por 4 h.	41% de conversão para NbCl ₅ e menor de 1% utilizando o Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O (ácido nióbico), NbPO ₄ , Nb ₂ O ₅ (amorfo) e C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O foram inativos e apresentaram rendimentos muito baixos.	(DE CARVALHO; BREGADIOLLI; DA SILVA-FILHO, 2018)
		vermiculita sódica (Nb ₂ O ₅ /V0); vermiculita tratada com ácido clorídrico (Nb ₂ O ₅ /V3);	600 °C, 1 minuto	82,2%	Ácidos orgânicos (15,9%), álcoois (19,7%) e aldeídos (10,8%)	Batista et al. (2019)
Esterificação do ácido oleico		300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻	catalisador 5% p/p, álcool/óleo 1:20, temperatura 100 °C e o tempo 2 horas	44% de conversão de ácido oleico		Sturt et al., (2019)
Conversão do glicerol		Mo/V/Nb ₂ O ₅	Temperature 350 °C por 30 min, em reator 300 °C glicerol a 50 vol% foi introduzida a uma vazão de 0,5 mL h ⁻¹	100% de conversão do glicerol	9% acetaldeído/formaldeído 45,1% acroleína 35,7% ácido acético 10,1% ácido acrílico	PESTANA et al., (2022)
óleo de madeira de faia (FPO-LP)	de	(Pd/TT&A-Nb ₂ O ₅)	Reator de batelada, 50 g de óleo de pirólise de madeira de faia (FPO-LP) e 2 g de catalisador. A mistura foi pressurizada com H ₂ até 8 MPa, aquecida a 250 °C a uma taxa de 3,33 °C/min, com um tempo total de reação de 2 horas.		Diminuição de oxigênio de 40,7% em peso na alimentação para 23,7–28,1% em peso	Campo Fraga et al., (2023)

Por seguinte, óxidos de nióbio utilizando em catálise tem sido aplicado em reações distintas, deste modo, na Tabela 2.4, estão mostrados alguns trabalhos que foram aplicados compostos de nióbio em processos catalíticos.

Tabela 2.4: Trabalhos desenvolvidos utilizando óxidos de nióbio como catalisador.

Aplicação	Referências
Reação de acetalização de glicerol residual na produção de biodiesel	(SOUZA et al., 2015)
Converter uma mistura de CO ₂ e H ₂ em hidrocarbonetos à pressão atmosférica.	(DA SILVA; MOTA, 2019)
Conversão de biomassa em combustíveis e produtos químicos.	(SKRODCZKY et al., 2019)
Produção de furfural a partir do bagaço de cana-de-açúcar.	(CATRINCK et al., 2020)
Avaliação na oxidação parcial do metano (POM).	(COSTA et al., 2020)
Hirólise rápida catalítica (CFP) da lignina de hidrólise enzimática (EHL) para produzir hidrocarbonetos aromáticos (AHs)	(LI et al., 2020)
Desidratação catalítica de frutose para 5-hidroximetilfurfural (HMF) sobre Nb ₂ O ₅	(WANG et al., 2013a)
A desidratação em fase aquosa de xilose em furfural foi estudada na presença de Nb ₂ O ₅ amorfo	(GUPTA; FUKUOKA; NAKAJIMA, 2017)

Em síntese, os avanços no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos contendo óxido de nióbio foram destacados, assim como suas aplicações em diferentes rotas de produção. A análise conclusiva indica que, de maneira geral, a alta atividade catalítica desses catalisadores é atribuída a suas propriedades distintas, incluindo porosidade, distribuição de sítios ativos em uma área superficial elevada, força de acidez, e a natureza e quantidade de sítios ácidos

2.2.2 Óxido de Cobre

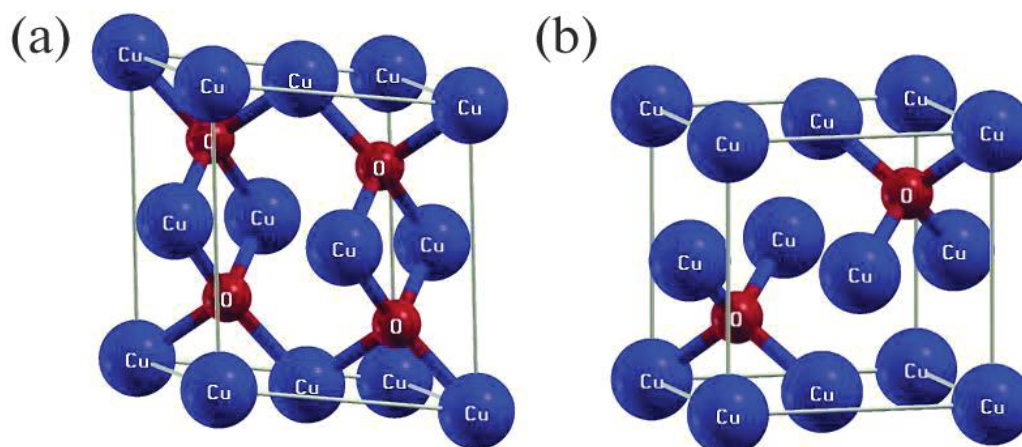
Os óxidos de cobre, Cu_2O e CuO , ocupam um lugar especial entre os óxidos de metais de transição, destacando-se como materiais facilmente sintetizáveis (RUIZ et al., 1997) com diversas aplicações. Esses fatores tornam os óxidos de cobre úteis na fabricação de sensores fotoeletroquímicos (KWON et al., 2018), em supercapacitores (MAJUMDAR; GHOSH, 2021), em células recarregáveis de íons de lítio (MAJUMDER et al., 2021) em sensores eletroquímicos (RAHMAN et al., 2018) e em processos de catálise (BHOSALE; BHANAGE, 2014; BHOSALE; KAREKAR; BHANAGE, 2016)

Esses óxidos de cobre apresentam alta condutividade elétrica e térmica, além de uma resistência considerável à corrosão, o que os torna tecnologicamente atraentes e relativamente econômicos. Assim, esses fatores reforçam a importância dos óxidos de cobre como catalisadores.

Nesse contexto, é essencial compreender a estrutura eletrônica desses materiais, analisando suas configurações e propriedades. As nanopartículas de óxido de cobre emergem como um material de grande interesse na pesquisa moderna (BHOSALE; KAREKAR; BHANAGE, 2016).

Segundo a literatura, os óxidos de cobre podem apresentar uma estrutura cristalina monoclinica, com simetria de rede e grupo espacial $C2/c$ ($a = 4,6837 \text{ \AA}$, $b = 3,4226 \text{ \AA}$, $c = 5,1288 \text{ \AA}$, $\beta = 99,54^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$) para o óxido cúprico (RUIZ et al., 1997). Por sua vez, a rede cristalina do composto Cu_2O (óxido cuproso) possui simetria cúbica, com grupo espacial $Pn3$ ($a = 4,2696 \text{ \AA}$). (ÅSBRINK; NORRBY, 1970). A Figura 2.2, mostra as células unitárias para os CuO e Cu_2O .

Figura 2.2: Células unitárias: a) CuO b) Cu₂O



Fonte: Adptado de Radina et al., (2023)

As nanoestruturas de óxido de cobre podem ser formadas em uma variedade de formas e tamanhos, como nanofios, nanocubos, nano-octaedros e nanofilmes. Cada uma dessas formas requer, principalmente, uma técnica específica, como oxidação térmica, síntese coloidal e processos solvotérmicos (BHOSALE; KAREKAR; BHANAGE, 2016; SONI et al., 2022).

Além disso, existem estudos sobre o menor tamanho de partícula desses óxidos, especialmente as nanopartículas de CuO, que apresentam atividade catalítica, sendo constatado que, à medida que a temperatura de calcinação desses materiais aumentava, o tamanho dos cristais de CuO também crescia (RAMEEZ KHAN et al., 2021).

Segundo Vidyasagar et al., (2011), durante a síntese desses óxidos, observa-se que, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a taxa de nucleação das partículas se acelera. Isso resulta em maior supersaturação dos produtos da reação, o que, por sua vez, acelera a formação do núcleo cristalino (Vidyasagar et al., 2011). Além disso, a taxa de agregação das partículas influencia significativamente a forma e a fase do produto final, seja cristalina ou amorfa. Com o aumento da temperatura de calcinação, observa-se um incremento na agregação das partículas, o que leva à diminuição da área de superfície e ao aumento da cristalinidade (VIDYASAGAR et al., 2012).

Existem poucos trabalhos que utilizam óxido de cobre como catalisador em processos de degradação de óleos vegetais, glicerol e desoxigenação. No entanto, alguns pesquisadores empregaram esse material, óxido de cobre, como fase ativa, como no estudo de Braga et al. (2016), que investigaram a síntese, caracterização e atividade

catalítica de óxido de cobre não cristalino altamente disperso em alumina mesoporosa para a conversão de glicerol em acetol. Os autores propuseram duas rotas de síntese: a primeira, o método do precursor polimérico, em que utilizaram óxido de cobre e alumina como precursores para formar um polímero, que foi posteriormente calcinado para gerar o catalisador; a segunda, a rota de impregnação úmida, em que impregnaram íons de cobre em alumina pré-sintetizada. Os resultados mostraram que os métodos de preparação influenciaram a estrutura e morfologia dos catalisadores. A impregnação úmida resultou em óxido de cobre altamente disperso em alumina mesoporosa com alta área superficial. Essa dispersão proporcionou ao catalisador a maior seletividade para acetol. A alumina atuou como promotor estrutural e textural, fornecendo alta área superficial e facilitando a dispersão do óxido de cobre (BRAGA; ESSAYEM; VALENTINI, 2016).

Concluíram que a combinação do método do precursor polimérico com a rota de impregnação úmida é uma estratégia eficaz para a preparação de catalisadores altamente ativos e seletivos para a conversão de glicerol em acetol. Como também o óxido de cobre disperso em alumina mesoporosa apresenta grande potencial para aplicações catalíticas (BRAGA; ESSAYEM; VALENTINI, 2016).

O estudo de et al., (2023) avaliou o óxido de molibdênio a granel e suportado em carvão ativado, testando sua eficácia na hidrodessoxigenação do fenol, com e sem adição de cobre metálico. Os resultados mostraram que o catalisador CuMo/C apresentou a maior atividade para a hidrodessoxigenação, tanto com quanto sem tratamento com hidrogênio. Os pesquisadores observaram que a adição de cobre aumentou a atividade intrínseca das espécies de Mo redox-ativas, sem afetar a seletividade para o benzeno. Além disso, o cobre pode promover a dissociação do H_2 molecular, gerando átomos de H livres que ativam a formação de vacâncias de oxigênio na superfície do MoO_{3-x} , facilitando a rota de hidrodessoxigenação (HDO). Esses resultados demonstram o potencial do cobre para a remoção de oxigênio de compostos aromáticos oxigenados presentes no bio-óleo.

Singh et al., (2023) investigaram a produção seletiva de monômeros fenólicos a partir de vapores de pirólise de biomassa utilizando catalisadores de alumina suportados por óxidos metálicos, como MgO , CuO , Bi_2O_3 , NiO e ZnO . Os catalisadores foram sintetizados e avaliados, tendo seus produtos gasosos e líquidos analisados por cromatografia gasosa e cromatografia líquida, respectivamente. Entre os catalisadores, o MgO/Al_2O_3 destacou-se pela eficiência, apresentando $\geq 64\%$ de conversão em todas as

temperaturas testadas. O $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, por sua vez, mostrou alta seletividade para monômeros fenólicos, com mais de 60% em relação ao óleo bruto. A razão catalisador/biomassa também influenciou a conversão e a seletividade, sendo a proporção 1:6 a que apresentou os melhores resultados. Os autores concluíram que é uma estratégia promissora para a produção seletiva de monômeros fenólicos (SINGH et al., 2023).

Dessa forma, o estudo evidencia uma abordagem eficiente para converter biomassa e óleos vegetais em compostos químicos valiosos, promovendo uma bioeconomia circular. Logo a utilização do óxido de cobre como fase ativa permite otimizar as rotas reacionais.

2.2.3 Vermiculita

A vermiculita tem importância mundial, com um mercado de aproximadamente US\$ 200 milhões ao ano. A produção se concentra em países como Brasil (13,9%), Estados Unidos (24,6%), China (12,3%), África do Sul (32%), Rússia (6,1%), Bulgária (4,9%), Índia (3,7%) e outros (2,5%) (SZNELWAR; SACALABRIN, 2009; LIMA; NETO, 2015; HATFIELD; 2018).

A vermiculita é um argilomineral com estrutura lamelar hidratada, formada por quantidades variáveis de magnésio, alumínio e ferro. Sua dureza varia de 2,1 a 2,8 na escala de Mohs e sua massa específica é de 2,5 g/cm³. O nome vermiculita deriva de sua propriedade específica de expansão quando exposta ao aquecimento em altas temperaturas, fazendo com que as partículas se movimentem de maneira semelhante a um verme, devido à evaporação e saída do vapor de água presente no espaço interlamelar ((FERNANDES DE OLIVEIRA UGARTE et al., 2005).

Dessa maneira, a vermiculita apresenta estrutura lamelar hidratada, geralmente trioctaédrica, contendo magnésio na folha octaédrica. A carga negativa da camada da vermiculita resulta da substituição do Si^{4+} por cátions trivalentes em posições tetraédricas. As vermiculitas são formadas principalmente pela remoção de potássio da biotita, flogopita ou moscovita, através de processos conhecidos como intemperismo ou alteração hidrotermal a baixa temperatura. A química da vermiculita, sob essa perspectiva, está diretamente relacionada à da mica (VALÁŠKOVÁ et al., 2012).

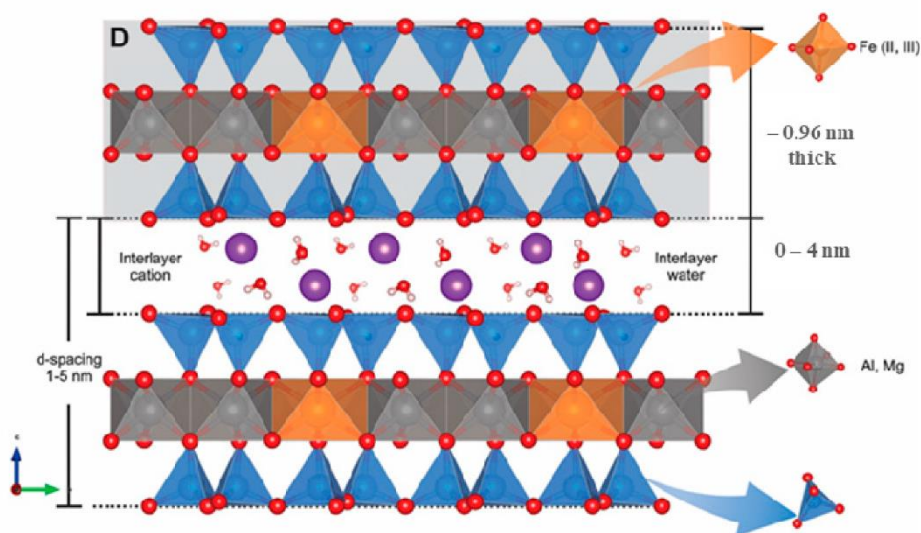
O Brasil detém 14% das reservas mundiais de vermiculita, com as principais

concentrações em: Goiás (90,7%), Paraíba (4,9%) e Pernambuco (4,4%). Em 2017, esses estados foram beneficiados pela produção de 57 mil toneladas de vermiculita (FREITAS PAULA, 2018).

É conhecido na literatura a fórmula química das vermiculitas, na qual pode ser escrita como: $X_8(Y_{2-3})O_{20}(OH)_4M.nH_2O$. Onde M são cátions trocáveis (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+) posicionados no espaço interlamelar, que compensam a carga negativa da camada; Y é octaédrico Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , Al^{3+} ; e X é tetraédrico Si^{+4} , Al^{+3} . (POUYA et al., 2015; STANLEY WHITTINGHAM, 1989; VALÁŠKOVÁ et al., 2012; WANG et al., 2013b).

Deste modo, X pode variar de 1 a 5, a depender do seu local de origem (Pouya et al., 2015; Stanley Whittingham, 1989; Wang et al., 2013). A estrutura cristalina lamelar é formada pela célula unitária do grupo dos argilominerais 2:1, composta por uma folha octaédrica, $MgO_2(OH)_4$, acoplada simetricamente entre duas folhas tetraédricas de silício, mostrado na Figura 2.3 (BALIMA et al., 2015; MARCOS; RODRIGUEZ, 2016; WANG et al., 2013b).

Figura 2.3: Estrutura lamelar do argilomineral vermiculita. com cátions intercalares hidratados.



Fonte: Adaptado de CUNHA et al., (2023)

A vermiculita pode ser classificada em dois tipos, dioctaédrica ou trioctaédrica, de acordo com a presença de cátions nas camadas octaédricas. No entanto, geralmente, a

vermiculita possui todos os sítios octaédricos ocupados, sendo do tipo trioctaédrica.

A distinção entre trioctaédricas e dioctaédricas se baseia na posição do pico 2 θ que origina a reflexão (060) em seus padrões de difração de raios X (DRX). As vermiculitas dioctaédricas apresentam um valor de espaço interlamelar d (060) entre 0,149 nm e 0,150 nm, enquanto as vermiculitas trioctaédricas possuem d (060) entre 0,151 nm e 0,153 nm (Valášková et al., 2012).

A vermiculita apresenta diversas propriedades vantajosas, como relativa área superficial e boa estabilidade térmica. Segundo Bergaya et al., (2013), essas propriedades a tornam um material adequado para uso como suporte de catalisadores.

As argilas, em geral, possuem área relativa específica, estrutura cristalina e porosidade que podem ser alteradas de forma controlada através de tratamentos químicos. Isso permite a obtenção de materiais mais adequados para o uso como catalisadores, com propriedades específicas para diferentes reações.

3.2.3.1 Tratamento ácido em argilas vermiculitas

A acidez das argilas naturais, que não sofreram modificações estruturais, decorre principalmente da dissociação da água coordenada com cátions entre as camadas de argila (acidez de Brønsted). Essa acidez depende do tipo de cátions intercalados: quanto mais polarizados, maior a capacidade de dissociação da água e, conseqüentemente, maior a acidez (KOMADEL, 2016; MANGONI; DIAS; LEOPOLDO CONSTANTINO, 2015).

Os sítios silanol (Si-OH) formados nas bordas das camadas pela quebra das ligações terminais Si-O-Si também geram sítios ácidos de Brønsted (Mangoni e Constantino, 2015). Além disso, a acidez depende da presença de sítios ácidos de Lewis: através da formação de cátions Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} nas bordas dos cristais (Gomes, 1988; Santos, 1989), como também na presença de cátions trocáveis (KOMADEL, 2016; KOMADEL, 2016).

A natureza dos sítios ácidos nas argilas é essencial para avaliar seu potencial catalítico. O aquecimento também influencia a acidez das argilas. À medida que a temperatura aumenta entre 300 e 500 °C, a acidez de Brønsted diminui devido à desidroxilação superficial e à perda de moléculas de água, o que, por sua vez, aumenta a acidez de Lewis (PERGHER et al., 1999).

Argilas podem ser modificadas com ácido em um processo chamado ativação

ácida, podendo ser utilizadas: HCl, H₂SO₄ e HNO₃ (BIESEKI et al., 2013; CHMIELARZ et al., 2012; SANTOS et al., 2015a).

Quando se inicia o tratamento ácido, os cátions que compensam as cargas da vermiculita são substituídos por íons H₃O⁺. Em seguida, as arestas das lamelas são abertas devido à desidroxilação estrutural dos grupos OH, provocando a liberação contínua dos átomos centrais do octaedro (Al, Mg ou Fe), assim como a remoção do Al das folhas tetraédricas (BERGAYA; LAGALY, 2013; PENTRÁK et al., 2012a). Para esse processo, é necessário controlar alguns parâmetros, como temperatura, concentração do ácido e tempo de contato com o sólido. A literatura relata que a concentração do ácido no tratamento químico das argilas altera a estrutura lamelar, formando poros, e que, em elevadas concentrações de ácido, a estrutura lamelar é perdida (BATISTA et al., 2019; YANG et al., 2015).

De acordo com Korichi et al., (2012) o tratamento ácido e a estabilidade dos argilominerais contra o ataque ácido são determinadas pela natureza dos íons ocupantes da folha octaédrica. Assim, argilominerais ricos em alumínio octaédrico (dioctaédricos) são mais resistentes à dissolução ácida quando comparados aos ricos em ferro. E caso contenham uma grande quantidade de íons magnésio nas folhas octaédrica (trioctaédricos) ficam mais suscetíveis à lixiviação ácida (CATRINESCU et al., 2013; PENTRÁK et al., 2012).

As argilas modificadas apresentam características vantajosas em comparação aos catalisadores mesoporosos tradicionais, destacando-se:

- Alta estabilidade térmica: As argilas modificadas demonstram resistência a altas temperaturas, o que as torna adequadas para aplicações em processos catalíticos que exigem condições severas.
- Alta área superficial: A modificação das argilas aumenta significativamente sua área superficial, proporcionando maior número de sítios ativos para reações catalíticas.
- Sítios ácidos: As argilas modificadas possuem sítios ácidos, que são essenciais para a ativação de reações catalíticas específicas.
- Menor custo: As argilas modificadas são geralmente mais baratas que os catalisadores mesoporosos tradicionais, tornando-as uma alternativa mais econômica.

Essas características convergem para um material promissor para diversas aplicações

catalíticas, como craqueamento catalítico, isomerização, transesterificação e outras reações de interesse industrial.(KURIAN; KAVITHA, 2016; SERRA et al., 2022).

3.2.3.2 Argilas utilizadas em pirolise termocatalítica de óleos vegetais

Argilas têm-se tornado uma alternativa de baixo custo e consequentemente promissora para atividade catalítica, pois bons resultados foram relatados na literatura no processo pirolise termocatalítica utilizando esses materiais.

Lacerda et al., (2019) realizaram estudos para investigar a síntese de biodiesel a partir de óleo residual de fritura por meio de hidroesterificação, utilizando vermiculita como catalisador heterogêneo. A reação foi conduzida em um reator autoclave a 300°C por 3 horas, seguida de esterificação com uma proporção molar de 6:1 de álcool etílico/ácido graxo e 5% de catalisador em relação à massa do óleo. O rendimento obtido foi de 66,65%. A análise termogravimétrica do biodiesel revelou dois estágios de decomposição: o primeiro, com 83,1% de perda de massa, indicou a formação de monoacilgliceróis, e o segundo, com 14,3% de perda de massa, sugeriu a presença de diacilglicerídeos e triacilglicerídeos não convertidos. A análise dos espectros de absorção na região infravermelha confirmou a presença de ésteres etílicos de ácidos graxos e uma banda vibracional correspondente ao grupo OH, indicando umidade ou conversão parcial dos glicerídeos. Concluíram que a conversão foi satisfatória, mas o método ainda requer estudos adicionais para a otimização das condições de reação.

Batista, et al., (2019) estudaram a utilização de vermiculitas sódicas e ativadas como catalisadores na pirólise do glicerol. Realizaram a caracterização físico-química (FTIR, BET, acidez, DRX, UV-vis), no qual revelou que o tratamento ácido alterou significativamente a composição química, a área específica, a porosidade e a estrutura da vermiculita sódica. A pirólise foi realizada em sistemas térmicos e termocatalíticos, e os produtos foram analisados por pirolisador acoplado a cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massas. O modelo cinético Ozawa-Flynn-Wall foi utilizado para determinar as energias de ativação da pirólise do glicerol. Relataram como resultados que a análise termogravimétrica indicou que os catalisadores reduziram a temperatura de degradação do glicerol, e segundo o modelo cinético, a energia de ativação (E_a) da pirólise diminuiu com o uso dos catalisadores: $E_a = 106,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a pirólise térmica, $E_a = 90,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a pirólise com vermiculita sódica e $E_a = 85,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a vermiculita ativada. A análise Py-GC/MS revelou que a vermiculita ativada proporcionou

maior desoxigenação e melhor seletividade para produtos de valor industrial, como acetaldeído e propilenoglicol.

Oliveira et al., (2021) realizaram estudos com catalisadores utilizando vermiculita como suporte e óxido de zinco como fase ativa na pirólise do óleo de licuri. Foram produzidos quatro catalisadores: óxido de zinco (ZnO), vermiculita como suporte de óxido de zinco a 1% e 6% (VZn1 e VZn6) e vermiculita calcinada. Os autores realizaram o estudo cinético e calcularam a energia de ativação usando o modelo cinético de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Em seus resultados, os catalisadores que apresentaram maior atividade catalítica foram a vermiculita e o VZn1, com menores energias de ativação do que a pirólise térmica. O catalisador VZn1 apresentou maior atividade na formação de hidrocarbonetos (43,5%) por desoxigenação, indicando que o óxido de zinco associado à vermiculita é uma opção promissora para a pirólise catalítica da biomassa (Oliveira et al., 2021).

Karod et al., (2022) exploraram a pirólise de caroços de cereja, um resíduo, a 600 °C durante 1 hora na presença de minerais argilosos, como montmorilonita (Mont), ilita e atapulgita (Atta), além de areia (Honeywell). Observou-se que o bio-óleo catalisado pela argila montmorilonita apresentou maior teor de oxigênio e concentrações de alceno, bem como a produção de ácidos graxos. Além disso, relataram que a utilização do catalisador com montmorilonita é potencialmente benéfica se o produto desejado for biodiesel. Por outro lado, ao utilizar as argilas atapulgita e ilita, observou-se uma diminuição dos teores de ácidos graxos produzidos, tornando essas alternativas a melhor opção para a produção de combustíveis hidrocarbonetos renováveis ‘drop-in’(KAROD et al., 2022).

Ahmed et al., (2022) investigaram o uso de óleos residuais como matéria-prima para pirólise, com o objetivo de produzir biocombustíveis, focando na fabricação de biojet em vez de biodiesel, que é o resultado típico dos métodos convencionais. Para isso, eles empregaram argila montmorilonita ativada (PAMMT) e sua forma modificada com um nanocompósito de biopolímero de quitosana (PAMMT-CH). Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios X (XRD), área de superfície específica (S BET) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), revelando que os catalisadores sintetizados exibiam alta seletividade para a produção de alceno e baixa seletividade para hidrocarbonetos aromáticos. Os experimentos foram conduzidos em um reator em batelada, e os produtos de craqueamento catalítico foram analisados por espectrometria de massas GC. A separação dos produtos finais foi

realizada por destilação fracionada, e as propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos foram avaliadas, incluindo densidade, viscosidade, gravidade específica, ponto de fluidez, ponto de fulgor e fogo, número de cetano, resíduos de carbono, cinzas e teor de enxofre. As condições ótimas para alcançar os melhores rendimentos foram identificadas como 300 e 400 °C, com pesos de catalisador de 0,7% e 0,8% em peso/volume e tempos de reação de 120 e 180 minutos para PAMMT e PAMMT-CH, respectivamente. As propriedades dos biocombustíveis produzidos estavam dentro dos limites dos padrões ASTM, com o PAMMT gerando um biocombustível comparável ao biodiesel e o PAMMT-CH produzindo um biocombustível similar ao biojet.

3.3 Hidrotratamento

A hidrodesoxigenação catalítica (HDO) surge como uma rota promissora para a conversão de bio-óleo em produtos de alto valor agregado. O grande desafio reside em alcançar um alto grau de remoção de oxigênio com baixo consumo de hidrogênio, além de garantir a atividade e estabilidade do catalisador (AGARWAL; AL-KHATTAF; LEIN, 2019)

O processo de desoxigenação de óleos naturais pode seguir diversas rotas, cada uma com suas particularidades e produtos finais. Entre as principais rotas, pode-se destacar:

Hidrogenação: Transforma os óleos em triglicerídeos saturados, que podem ser utilizados como matéria-prima para outras reações.

Hidrogenólise: Quebra as moléculas de óleo, liberando ácidos graxos saturados e propano. Os ácidos graxos saturados podem ser utilizados em diversos produtos, como sabões e detergentes, enquanto o propano é um gás combustível.

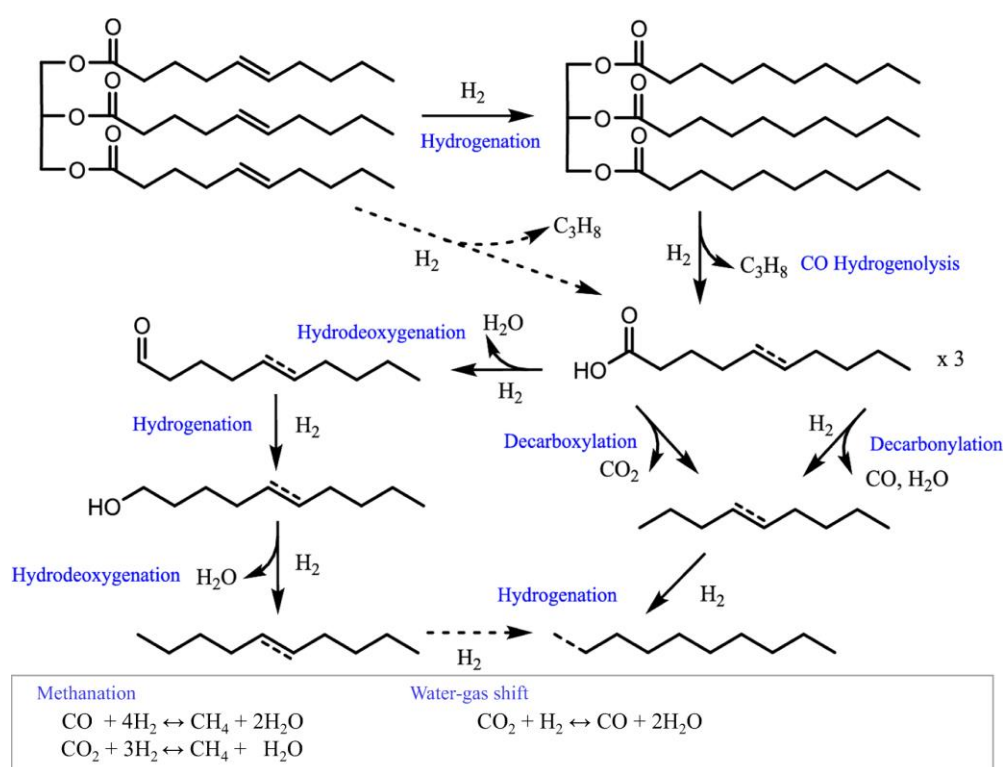
Hidrólise: Gera ácidos graxos insaturados e glicerol. Os ácidos graxos insaturados são importantes para a saúde humana e podem ser utilizados na produção de alimentos e medicamentos. O glicerol, por sua vez, é um subproduto que pode ser utilizado em diversas aplicações, como na indústria cosmética e farmacêutica.

Desidrogenação: Remove hidrogênio das moléculas de óleo, formando alcenos, que são compostos com ligações duplas carbono-carbono. Os alcenos podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de diversos produtos, como plásticos e borracha.

DCO e DCO₂: Estas rotas levam à quebra das moléculas de óleo e liberação de CO e CO₂, respectivamente. Estes gases podem ser posteriormente convertidos em alcanos saturados, que são combustíveis líquidos.

A escolha da rota ideal dependerá do objetivo final do processo e das características do óleo natural utilizado. A otimização das condições de reação e a seleção de catalisadores adequados são cruciais para garantir a eficiência e a seletividade do processo. A Figura 2.4 ilustra o processo.

Figura 2.4: Rotas de conversão de triglicerídeos para a produção de hidrocarbonetos sustentáveis.



Fonte: AGARWAL; AL-KHATTAF; LEIN, (2019)

A rota HDO (Hidrogenação e Descarboxilação Oxidativa) começa com a hidrogenação das ligações duplas C=C presentes nos óleos vegetais. Essa etapa também resulta na formação de ácidos graxos livres, diglicerídeos e monoglicerídeos, que são importantes para várias aplicações na indústria química. Em seguida, o processo de descarboxilação oxidativa entra em ação, quebrando as cadeias dos ácidos graxos e liberando CO ou CO₂ como subprodutos. O hidrocarboneto resultante dessa etapa possui

um átomo de carbono a menos do que o ácido graxo original. A jornada HDO inclui a formação de intermediários como aldeídos, ácidos carboxílicos e álcoois, que passam por uma sequência de reações de hidrodessoxigenação para serem convertidos em hidrocarbonetos. O CO e o CO₂ gerados durante a descarboxilação oxidativa podem ser reaproveitados em uma reação de metanação, convertendo-os em metano (CH₄), um gás combustível com diversas aplicações (SILVA; DE ANDRADE, 2023).

Logo, a hidrogenação e a desoxigenação de óleos e ácidos graxos naturais faz com que converta em álcoois graxos e hidrocarbonetos, em intermediários valiosos na indústria química e petroquímica. Estes álcoois são usados na produção de solventes, plastificantes, detergentes e cosméticos (SÁNCHEZ et al., 2017; TAMURA; NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2020; ZHOU et al., 2023). Já os hidrocarbonetos produzidos podem ser aplicados na substituição de combustíveis fósseis (YAO et al., 2021; ZHOU et al., 2023).

Uma das vantagens na produção de combustíveis sustentáveis através da hidrogenação e desoxigenação é a diminuição de oxigênio, o que pode garantir maior estabilidade e poder calorífico, para os bio-óleos, melhorando o desempenho em motores, através da maior quantidade de cetano e melhores propriedades de fluxo a frio (YAO et al., 2021; ZHOU et al., 2023).

A rota HDO está em constante desenvolvimento, com pesquisas focadas na otimização das etapas de hidrogenação e conversão de subprodutos. Assim, a busca por catalisadores mais eficientes e a integração com outras tecnologias renováveis são áreas promissoras para viabilizar a produção sustentável de hidrocarbonetos a partir de óleos vegetais. A seguir, serão destacados alguns estudos que utilizam o processo de hidrogenação com catalisadores, que desempenham um papel crucial nas reações químicas durante o processo de desoxigenação. Por exemplo, catalisadores heterogêneos à base de metais e não metais têm sido comumente usados para remover átomos de oxigênio das moléculas de óleo natural (ZHOU et al., 2023). Os estudos relatados a seguir utilizaram o paládio (Pd) como fase ativa nos catalisadores.

O estudo de Kiatkittipong et al., (2013) avaliou o hidrocessamento catalítico de três produtos de óleo de palma: óleo de palma bruto (CPO), óleo de palma desgomado (DPO) e ácidos graxos livres de palma (PFAD). Os catalisadores Pd/C e NiMo/ γ -Al₂O₃ sulfatado foram utilizados, e os efeitos do tempo de reação, temperatura e pressão foram analisados para determinar as condições operacionais ideais para cada matéria-prima. Os

resultados indicaram que a remoção da goma fosfolipídica do óleo de palma (presente no CPO) é vantajosa para o hidrocessamento, pois permite obter maior rendimento de biodiesel em condições mais amenas. O maior rendimento de biodiesel (81%) foi obtido a partir do PFAD usando Pd/C, com condições operacionais menos severas (menor temperatura, menor pressão e menor tempo de reação) do que as outras matérias-primas. Sob as condições definidas, os resultados sugerem que o hidrocessamento de ácidos graxos livres (PFAD) para produzir alcanos é mais rápido do que o de triglicerídeos (CPO e DPO). O Pd/C foi identificado como o catalisador mais adequado para PFAD, enquanto o NiMo/ γ -Al₂O₃ sulfatado é preferido para CPO e DPO.

Liu et al., (2020), demonstramos que os catalisadores de Pd suportados em SiO₂ e modificados com heteropoliácidos (HPA) apresentam alta atividade para a reação de hidredesoxigenação (HDO) de estearato de metila e óleo de soja, convertendo-os em biodiesel (C15–C18) com rendimento superior a 90% em peso a uma temperatura moderada de 200 °C. Os estudos revelam que a combinação dos sítios ácidos de Brønsted, introduzidos pelo HPA, e dos sítios metálicos das nanopartículas de Pd contribuem para a alta atividade hidredesoxigenação deste catalisador bifuncional. Além disso lipídios produzidos por *Rhodospiridium toruloides* Y4 a partir de glicose ou palha de milho podem ser transformados em cerca de 75% em peso de biodiesel utilizando este mesmo catalisador (LIU et al., 2020b). Concluíram que a utilização dos catalisadores oferece uma rota sustentável e escalável para a produção de biocombustíveis.

Fiore et al., (2022) relataram em sua pesquisa catalisadores para hidrogenação parcial catalítica, como uma solução promissora para transformar esses ésteres em ésteres graxos monoinsaturados, adequados para uso em motores a diesel. Os catalisadores obtidos em seu trabalho foram Pd suportado em polímeros (Pd-pol), no qual foi considerado altamente ativo, convertendo ésteres poliinsaturados em monoinsaturados e até totalmente hidrogenados em apenas 5 minutos. No entanto, apresentou baixa seletividade para o produto C18:1 desejável, gerando principalmente estearato de metila (C18:0).

Alguns trabalhos pesquisados utilizaram o pentóxido de nióbio com suporte catalítico para hidredesoxigenação, como descritos a seguir.

Shao et al. (2015), estudaram um catalisador Pd suportado em Nb₂O₅/SiO₂ sendo aplicado para hidredesoxigenação de compostos relacionados à biomassa em alcanos. O

suporte de óxido de nióbio disperso em sílica ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$) foi preparado pelo método sol-gel e caracterizado por diversas técnicas. Relataram também que sob condições (170 °C, 2,5 MPa), $\text{Pd}/10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ foi eficaz para as reações de hidrodessoxigenação de 4-(2-furil)-3-buten-2-ona (aduto aldólico de furfural com acetona), ácido palmítico, tristearina e éter difenílico (compostos modelo de óleos de microalgas, óleos vegetais e lignina), que geraram altos rendimentos (> 94%) de alcanos com pouca clivagem da ligação C-C. Assim concluíram, mostrando que o catalisador apresentou excelente atividade e estabilidade para a hidrodessoxigenação do ácido palmítico, com quase nenhuma diminuição no rendimento de hexadecano (94-95%) em um teste de tempo em fluxo de 150 horas.

Dong et al., (2018) relataram a conversão catalítica de lignina bruta em hidrocarbonetos com altos rendimentos através de reações de hidrodessoxigenação (HDO) utilizando catalisadores $\text{M}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; M com carregamento de 2% em peso). O estudo revelou detalhes moleculares que sustentam as distintas vias de reação: o catalisador $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ promove a hidrogenação dos anéis fenil com maior seletividade do que a clivagem direta das ligações C-O, devido à forte ligação do anel fenil à superfície do catalisador e à alta atividade de hidrogenação do Pd. Em contraste, o catalisador $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ combina o processo de desidroxilação direta (DDO) com a HDO, resultando em uma maior seletividade para arenos no início da reação em comparação com o $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Esses catalisadores à base de nióbia demonstraram uma forte e específica adsorção de compostos fenólicos derivados de biomassa, possibilitando sua conversão catalítica eficiente em hidrocarbonetos, que podem ser utilizados como combustíveis e matérias-primas.

Balasundram et al. (2018) estudaram o impacto do suporte no desempenho de catalisadores à base de Pd para a hidrodessoxigenação (HDO) de fenol, m-cresol, anisol e guaiacol na fase vapor a 573 K. O catalisador $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ favoreceu a desmetoxilação do anisol, produzindo benzeno, enquanto o Pd/SiO_2 prefere-se a desmetilação. No caso do guaiacol, o $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ também mostrou maior formação de benzeno, e todos os catalisadores reduziram o rendimento de produtos oxigenados em vapores de pirólise de pinho. O melhor desempenho dos catalisadores suportados em nióbia foi atribuído aos sítios oxófilos dos cátions $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{5+}$, e o $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e o Pd/NbOPO_4 apresentaram maior extensão de desoxigenação. A caracterização revelou que a temperatura influenciou a seletividade: baixas temperaturas favoreceram ciclohexanona e ciclohexanol, enquanto

altas temperaturas resultaram em benzeno. O Pd/Nb₂O₅ demonstrou atividade e seletividade superiores para a HDO do fenol em comparação com o Pd/SiO₂, devido à oxofilicidade do Nb₂O₅ e à interação forte com o fenol, promovendo a hidrogenação da função carbonila e a formação de produtos desoxigenados.

Jing et al. (2019) demonstraram que o óxido de nióbio (Nb₂O₅) é um catalisador ácido sólido altamente eficiente para a condensação aldólica de compostos carbonílicos derivados de biomassa, destacando sua excelente atividade e estabilidade devido à capacidade de ativar a ligação C=O e formar um intermediário enolato metálico. Explorando a sinergia com o paládio (Pd), desenvolveram um catalisador multifuncional Pd/Nb₂O₅ que combina a habilidade do Nb₂O₅ em clivar ligações C-O e ativar ligações C=O com a função de hidrogenação do Pd. Esse catalisador permite a produção direta de alcanos líquidos a partir de moléculas de carbonila em um único processo. O Pd/Nb₂O₅ atua em quatro etapas distintas: ativação da ligação C=O pelo Nb₂O₅, dissociação do H₂ pelo Pd, clivagem da ligação C-O pelas espécies NbOx e, finalmente, desidratação catalisada pelo Nb₂O₅, contribuindo significativamente para a valorização da biomassa.

Campos Fraga et al. (2022) investigaram o desempenho de catalisadores Pd/Nb₂O₅ na hidrodessoxigenação (HDO) da fase leve do óleo de pirólise rápida de madeira de faia a 250 °C, comparando-os com Pd/SiO₂. A acidez do Nb₂O₅ foi responsável por intensificar reações de hidrogenólise e hidrogenação, resultando em um óleo menos viscoso e com maior absorção de H₂ e teor de prótons alifáticos. Ambos os catalisadores alcançaram graus de desoxigenação semelhantes (41% para Pd/SiO₂ e 39,8% para Pd/Nb₂O₅) e aumentaram o conteúdo energético do bio-óleo para 27,5 MJ/kg e 27,9 MJ/kg, respectivamente. Além disso, o Fe adicionado ao Pd/Nb₂O₅ em concentrações de 1% e 8% em peso melhorou a atividade de hidrogenólise/hidrogenação, com o catalisador Pd/8%Fe/Nb₂O₅ alcançando o maior grau de desoxigenação (42,5% em peso). No entanto, o catalisador perdeu essa capacidade após o HDO devido à oxidação e lixiviação do ferro para a fase aquosa.

CAPÍTULO III: METODOLOGIA

3 Metodologia

Este capítulo abordará o procedimento de síntese e as caracterizações realizadas, além das aplicações catalíticas, estudo cinético, pirólise e o hidrotratamento. A vermiculita utilizada neste trabalho foi obtida no município de Santa Luzia, localizado no estado da Paraíba, Brasil. Os reagentes empregados na síntese foram: ácido clorídrico P.A 37% (SYNTH), oxalato amoniacal de nióbio (CBMM, 99%), nitrato de cobre trihidratado (VETC, 99%), hidróxido de sódio P.A (SYNTH) e água destilada.

3.4 Síntese dos catalisadores

Argila obtida em seu estado natural, apresenta muitas impurezas sendo necessários a purificação para eliminação de algumas matérias orgânicas e inorgânicas presentes. Para isso, foram pesados 400 g, da argila vermiculita *in natura* e em seguida realizado a lavagem exaustivamente com água destilada, até observar que a coloração da água esteja a mais límpida possível, demonstrando assim, a remoção das impurezas no meio.

Após o processo de lavagem, o material foi seco em estufa por 24 horas na temperatura de 100°C e denominado V0. Realizado a purificação, a vermiculita passou pelo processo de tratamento ácido. O ácido utilizado foi o ácido clorídrico (HCl), nas concentrações 1, 2, e 3 mol L⁻¹. Em seguida, pesou-se 90 g de vermiculita que foi adicionada em 450 mL do HCl 1 mol.L⁻¹, em uma temperatura de 90°C em agitação constante durante 4 horas. Esse mesmo procedimento foi realizado para as demais concentrações de HCl 2 e 3 mol.L⁻¹, utilizando a mesma quantidade de vermiculita. Na sequência os materiais foram filtrados, lavados (utilizando bomba a vácuo), e secos a 100°C por 24 horas (SANTOS et al., 2015). Os materiais obtidos foram denominados VA1, VA2 e VA3.

Os materiais obtidos: V0, VA1, VA2 e VA3 foram impregnados com ácido nióbico, utilizando seu sal precursor $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com concentração 0,01 mol.L⁻¹ em volume de 100 mL. Para a etapa da deposição, utilizou-se 2 g de V0, que foi adicionado na solução do sal precursor em constante agitação (300 rpm). Após isso, foi adicionado lentamente NaOH a 1 mol.L⁻¹ até a solução atingir pH 7,0. Logo em seguida a mistura foi colocada em estufa a 70 °C durante 72 horas. Posteriormente o sólido

foi separado por filtração a vácuo, lavado exaustivamente com água destilada, e seco em estufa a 70 °C por 24 horas. Dessa mesma maneira foram realizados a impregnação dos materiais VA1, VA2 e VA3 com ácido nióico, obtendo os seguintes materiais denominados de: V0HNb; VA1HNb; VA2HNb e VA3HNb.

A deposição dos íons de cobre, necessitou preparar uma solução nitrato de cobre trihidratado, que foram adicionados nos materiais obtidos, V0HNb; VA1HNb; VA2HNb e VA3HNb. Preparou-se uma solução de 100 mL com 0,01 mol.L⁻¹ de nitrato de cobre trihidratado, que foram misturados em 2 g de V0HNb. Em seguida, a mistura obtida foi mantida sob agitação a 150 rpm por 24 horas à temperatura ambiente. Após esse processo, o sólido foi lavado e seco em estufa por 24 horas a 50°C. Posteriormente, o sólido modificado foi peneirado em uma peneira de 200 mesh. Esse procedimento foi repetido para amostras VA1HNb, VA2HNb e VA3HNb, resultando nos seguintes materiais: V0HNbCu; VA1HNbCu; VA2HNbCu e VA3HNbCu.

Os catalisadores obtidos V0, V2A, V2AHNb e V2AHNbCu foram submetidos ao processo calcinação a temperatura de 650°C durante 24 horas, com base na metodologia de síntese de Kamimura et al., (2018). Os materiais calcinados foram: V0, V2A, V2ANb e V2ANbCu

3.4.1 Caracterização dos catalisadores

Todos os catalisadores sintetizados foram caracterizados por análise de difração de raios-X (XRD), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia RAMAN e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Acidez.

As amostras dos catalisadores foram analisadas em um difratômetro Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre (CuK α , λ =1,54Å) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV.

A composição química dos catalisadores foi investigada por espectrometria de fluorescência de raios-x em um aparelho Bruker (Billerica, Massachusetts, USA) S2 Ranger, utilizando radiação com ânodo de Pd ou Ag em atmosfera de hélio, potência máxima de 50 W, tensão máxima de 50 kV e corrente de 2 mA com detector de desvio de silício XFlash®.

A Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu, modelo IRAffinity-1. As pastilhas foram preparadas utilizando a matriz transparente KBr, os espectros de absorção na região do infravermelho de todas as amostras foram obtidos na região de 400-4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

O Espectroscopia RAMAN, utilizou o equipamento Renishaw inVia Raman Microscopia com laser de 785 nm na faixa de 0 a 4000 cm^{-1} .

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada com o objetivo de analisar a morfologia da superfície das amostras. As amostras foram fixadas com fita de carbono e recobertas com uma monocamada de ouro por um metalizador da marca BAL-TEC, modelo SCD 005, sendo posteriormente analisadas. As imagens foram obtidas utilizando FEG (Field-Emission Electron Gun) e sinais de elétrons secundários (SE), que capturam a reflexão dos elétrons e os transformam em imagens. As imagens foram geradas com uma distância focal (WD) de 1,02 mm e 4,94 nm, uma tensão de 15 kV e uma barra de escala de 2 μm .

A acidez dos materiais foi avaliada por meio da termodessorção de n-butilamina. Inicialmente, os catalisadores foram aquecidos a 400°C sob fluxo de N_2 de 100 mL min^{-1} por 2 horas. Após esse período, a temperatura foi reduzida para 95°C, e os vapores de n-butilamina foram introduzidos, sendo quimissorvidos pelos materiais por 1 hora. Em seguida, o fluxo de N_2 foi aplicado para saturar os sítios ácidos dos materiais por mais 1 hora. Posteriormente, os catalisadores foram submetidos a uma Análise Termogravimétrica (TGA) com uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , partindo da temperatura ambiente ($\sim 30^\circ\text{C}$) até 900°C, com uma vazão de N_2 de 25 mL.min^{-1} (ARAÚJO et al., 2018).

3.5 Teste catalítico e estudo cinético

A atividade catalítica dos materiais sintetizados foi examinada pelo estudo cinético, sendo possível avaliar sua capacidade de conversão nas reações. Para os ensaios, foram utilizados 12% em massa dos catalisadores misturados ao óleo de cártamo. O estudo cinético foi realizado a partir de 4 amostras, que foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA) utilizando o equipamento da NETZSCH, modelo TG 209 F1 Libra, aplicando as 4 razões de aquecimento de 10, 20, 30 e 40°C. min^{-1} , variando da temperatura ambiente a 900°C sob o fluxo de nitrogênio (N_2) a 60 mL.min^{-1} .

3.5.1 Modelo Cinético Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

A metodologia do estudo cinético OFW e KAS envolve medições de temperaturas correspondentes a valores fixos em grau de conversão (α) e diferentes taxas de aquecimento (β). Para abordagem completa da análise cinética a partir dos dados de uma TG, uma função matemática do grau de conversão $f(\alpha)$ deve ser considerada como a extensão da reação com o tempo (α), como mostra a Equação (1).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

Onde:

m_0 : porcentagem de massa inicial

m_t : porcentagem de massa em determinado momento

m_f : porcentagem de massa final

Os valores dessas porcentagens de massa são obtidos diretamente das curvas TG. Para cinética de decomposição não isotérmica a Equação (2) é utilizada para descrever a taxa de reação.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Onde t é o tempo, T é a temperatura, $k(T)$ é a constante cinética dependente da temperatura e $f(\alpha)$ é uma função de conversão e depende do mecanismo de reação.

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

onde E_a , A , R e T representam a energia de ativação em kJ mol^{-1} , o fator pré-exponencial em s^{-1} , a constante do gás ideal ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e a temperatura absoluta em Kelvin (K), respectivamente. Ao combinar a Equação (2) e (3), obtém a Equação (4).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (4)$$

Portanto, considerando as medições da TG em diferentes taxas de aquecimento, $\beta = dT/dt$, para as experiências não isotérmicas a taxa de reação $d(\alpha)/d(t)$ poderá ser expressas pela Equação (5).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{Ea}{RT}} f(\alpha) \quad (5)$$

A equação (5) é a base para o cálculo dos parâmetros cinéticos dos processos de degradação física e química. Deste modo, pode-se integrar esta equação diferencial até a conversão(α), obtendo uma função $g(\alpha)$, expressa na Equação (6) e sabendo que $A, \frac{d\alpha}{dt}$ e E são independentes de T e que A e E são independentes de α (DOYLE, 1962; FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1986; ŠESTÁK; BERGGREN, 1971).

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha [f(\alpha)^{-1}] d\alpha = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{-\frac{Ea}{RT}} dt = \frac{A Ea}{\beta R} p\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (6)$$

O método de Ozawa não necessita de informação sobre o mecanismo de reação para calcular a energia de ativação. Ozawa (1965) utilizou uma abordagem que não considera o efeito da taxa de aquecimento para determinar a energia de ativação. E para resolução da Equação. (6) sugeriu igualdade utilizando a função p proposta.

$$\frac{\Delta Ea}{R} p\left(\frac{\Delta Ea}{R.T}\right) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{Ea}{RT}} dt$$

Desse modo, o modelo FWO(OZAWA, 1965) faz uso de uma aproximação matemática da Equação (6), podendo ser descrita pela Equação (7).

$$g(\alpha) = \frac{AEa}{\beta R} \int_{\frac{Ea}{RT}}^T \frac{e^{(-z)}}{z^2} dz \quad (7)$$

Usando aproximação de Doyle (DOYLE, 1962), de modo que $\int_x^\infty \frac{e^{(-z)}}{z^2} = e^{(-5,330-1,052x)}$, obtêm a Equação (8).

$$g(\alpha) = \frac{AEa}{\beta R} e^{(-5,330-1,052\frac{Ea}{RT})} \quad (8)$$

Logo,

$$\beta = \frac{AEa}{g(\alpha)R} e^{(-5,330-1,052\frac{Ea}{RT})} \quad (9)$$

Linearizando a Equação 9, usando a aproximação $\ln x = 2,303 \log x$, obtemos a Equação (10), sendo essa usada pelo modelo FWO.

$$\log(\beta) = -\left(\frac{0,4567Ea}{RT}\right) + \left[\log\left(\frac{AEa}{g(\alpha)R}\right) - 2,315\right] \quad (10)$$

O modelo de KAS(KISSINGER, 1956), faz uso de uma aproximação matemática da equação descrita pela Equação 11.

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{E_a\beta} \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] e^{\left[-\frac{E_a}{RT}\right]} \quad (11)$$

Reformulando a Equação (11) obtemos a Equação (12).

$$\frac{\beta}{T^2} = \frac{AR}{E_ag(\alpha)} \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] e^{\left[-\frac{E_a}{RT}\right]}$$

Linearizando a Equação 12, aplicando o logaritmo de Napier, assumindo que $\left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] \rightarrow 0$, o modelo de KAS é apresentado pela Equação 13.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E_ag(\alpha)} \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] e^{\left[-\frac{E_a}{RT}\right]} \quad (13)$$

3.5.2 Parâmetros termodinâmicos

Realizou-se o cálculo do fator pré-exponencial (A), entalpia (ΔH), variação da energia livre de Gibbs (ΔG) e a variação de entropia (ΔS) a partir dos valores obtidos para a energia de ativação em diferentes conversões (20 a 80%) aparente para os modelos, FWO e KAS, aplicando-se as seguintes Equações (14), (15), (16) e (17). (MAIA; DE MORAIS, 2016; MANUEL RÊGO SILVA et al., 2023; NARNAWARE; PANWAR, 2022; SINGH et al., 2021; XU; CHEN, 2013):

$$A = \frac{\beta E_a e^{\frac{E_a}{RT_m}}}{RT_m^2} \quad (14)$$

$$\Delta H = E_a + RT_\alpha \quad (15)$$

$$\Delta G = E_a + RT_m \ln \left(\frac{K_b T_m}{hA}\right) \quad (16)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (17)$$

Onde K_b é a constante do tipo Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K), h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), e T_m é a temperatura de pico do DTG (K).

3.6 Pirólise do óleo de cártamo

As reações de pirólise térmica e catalítica foram realizadas em um forno automatizado, modelo FT-1200, da Maitec - Fornos INTI. Primeiramente, a amostra foi aquecida a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio, da temperatura ambiente até $365 \text{ }^\circ\text{C}$, e mantida nessa temperatura por 7 minutos. As próximas etapas foram aplicadas com uma taxa de aquecimento de $7 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e um tempo de espera de 3 minutos, com a temperatura aumentada sequencialmente para 415, 465, 515 e $565 \text{ }^\circ\text{C}$. Após este procedimento, o forno foi desligado e deixado resfriar à temperatura ambiente. Deste modo, os processos da pirólise térmica e catalítica foram realizados seguindo essas condições.

Nesse processo, o aquecimento do óleo de cártamo, com e sem catalisador, produziu o bio-óleo, que foi posteriormente caracterizado por FTIR, TGA e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

3.6.1 Análise FTIR dos bio-óleos

As análises do óleo do cártamo e dos bio-óleos obtidos das pirólises térmica e catalítica foram realizadas utilizando um espectrômetro FTIR (Nicolet Summit, Thermo Scientific) equipado com um cristal de ZnSe e operado em modo de refletância total atenuada (ATR), na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e 32 varreduras para cada medição.

3.6.2 Análise GC-MS dos bio-óleos

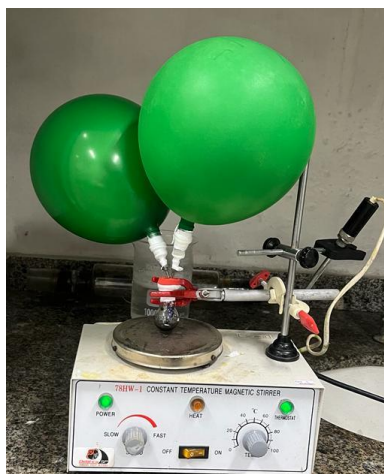
A quantificação dos produtos obtidos da pirólise do bio-óleo-cártamo considerou as áreas dos picos no cromatograma e os picos dos fragmentos obtidos no espectro de massa, que foram comparados a uma biblioteca espectral de massa, possibilitando a determinação da composição do bio-óleo e a porcentagem de cada substância presente.

As análises de GC-MS foram realizadas através do cromatógrafo, modelo GC-2010 Plus, Shimadzu, através do gás acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolo, modelo QP2020, Shimadzu. Para a análise, o cromatógrafo foi equipado com uma coluna capilar (SH-Rtx-5MS, 0,25 μm de espessura de filme, 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno), utilizando gás hélio como gás de arraste. Para o preparo das amostras, necessitou diluir 1 μL do bio-óleo para 2 mL de diclorometano. O programa de temperatura do forno do cromatógrafo a gás começou em 40 °C, mantido por 4 minutos, seguido por uma rampa de 4 °C·min⁻¹ até 180 °C, mantida por 5 minutos, depois uma rampa de 5 °C·min⁻¹ a 270°C, mantida por 5 minutos. A temperatura do injetor era de 230 °C, e um volume de amostra de 1 μL foi injetado no modo splitless. Dessa forma, os produtos foram identificados por meio dos grupos funcionais presentes no bio-óleo. A fração de hidrocarbonetos foi dividida em bandas numéricas de carbono, com objetivo de identificar a quantidade de biocombustível produzida em cada bio-óleo.

3.7 Hidrogenação do bio-óleo

Todas as reações de hidrotratamento foram realizadas adicionando 10% em massa de metal paládio (Pd) em relação ao peso dos bio-óleos. O material foi misturado e mantido em agitação com gás hidrogênio durante 24 horas, conforme mostrado na Figura 3.1. Após esse período, o material obtido foi diluído com diclorometano e, em seguida, filtrado através de um filtro específico composto por algodão, sílica gel (0,2 - 0,5 mm) e celite. Por fim, os produtos líquidos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

Figura 3.1: Hidrogenação dos bio-óleos com paládio (Pd).



Fonte: Próprio autor.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO

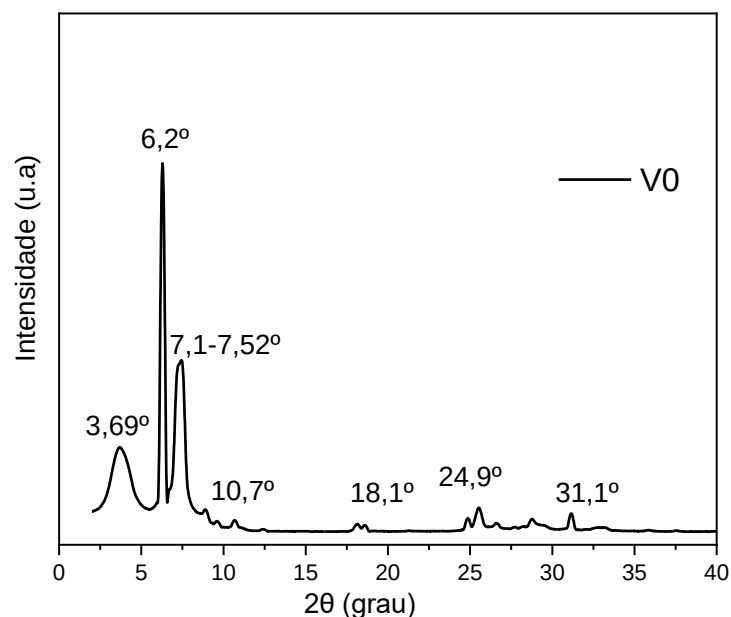
4.1 Caracterização dos catalisadores.

Nesta primeira etapa da discussão dos resultados, focamos no desenvolvimento de catalisadores à base de óxidos de nióbio e cobre, suportados em sólidos de vermiculita. O estudo começou analisando a influência da concentração do ácido utilizado no tratamento da vermiculita, com o objetivo de obter suportes mais eficientes para a incorporação dos óxidos metálicos ao suporte.

4.1.1 Difratometria de raio-X (DRX), análise química e morfologia.

A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios X da amostra de vermiculita *in natura* (V0). Observa-se os picos característicos da vermiculita com reflexões típicas em $6,2^\circ$ ($d = 1,42$ nm, (002)), $18,1^\circ$ ($d = 0,48$ nm, (006)), $24,9^\circ$ ($d = 0,356$ nm, (008)) e $31,1^\circ$ ($d = 0,288$ nm, (0010)), correspondentes ao empilhamento das lamelas, típico de um argilomineral do tipo 2:1 (BERGAYA; LAGALY, 2013; WĘGRZYN et al., 2018; Santos et al., 2015). Observa-se que nos picos em $7,1^\circ$ e $7,52^\circ$ ocorre a formação de mineral interestratificado do tipo hidrobiotita, formado por vermiculita/biotita (biotita. (HARRAZ & HAMDY, 2010; SANTOS et al., 2015)). A reflexão de baixa intensidade em torno de $10,72^\circ$ ($d = 0,824$ nm) foi atribuída à camada de biotita/vermiculita com interestratificações regulares (HARRAZ & HAMDY, 2010). Já a reflexão em $3,69^\circ$ ($d = 2,4$ nm) corresponde à interestratificação ordenada de camadas de mica (10 Å) com vermiculita (14 Å) (HILLIER et al., 2013). Assim, observa-se que essas reflexões presentes no difratograma resultam de argilominerais associados à vermiculita, como, por exemplo, a biotita, hidrobiotita, entre outros argilominerais no seu estado interestratificado (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA., 2008).

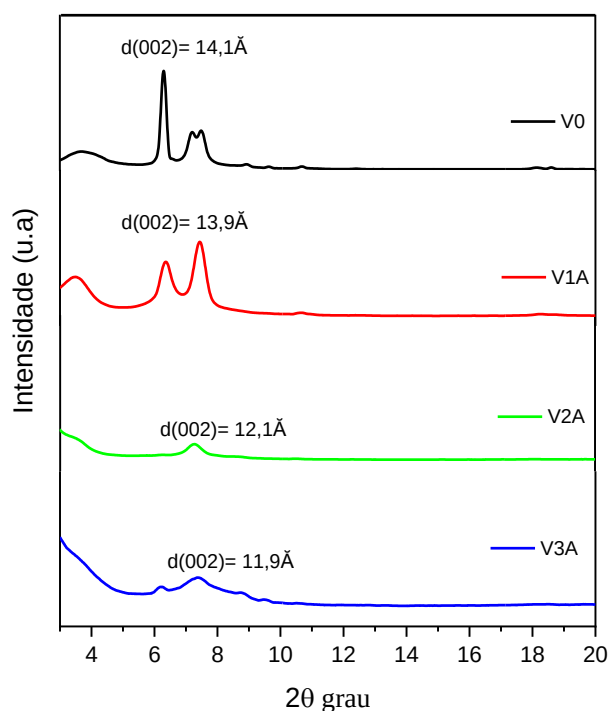
Figura 4.1: Difratoograma de raios-X da vermiculita *in natura*.



Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas de raios X dos sólidos obtidos após o tratamento ácido da vermiculita, apresentados na Figura 4.2, mostram uma diminuição progressiva na intensidade do pico correspondente ao plano (002), até seu desaparecimento completo na amostra V3A. Esse comportamento indica que o aumento da concentração de ácido utilizado no tratamento promove a remoção de metais da estrutura da vermiculita, o que resulta em um aumento da quantidade de óxido de silício nos materiais, como evidenciado na Tabela 4.1. É esperado que os sólidos submetidos ao tratamento ácido possuam maior área superficial, porosidade e maior quantidade de grupos silanóis (STAWIŃSKI et al., 2018a; WĘGRZYN et al., 2018). Observa-se também que, mesmo com concentrações de ácido de 1 mol. L⁻¹, há modificações na estrutura e na composição química dos materiais, um comportamento amplamente relatado na literatura (CHEN et al., 2022; CHMIELARZ et al., 2012; WANG et al., 2016).

Figura 4.2: Difratoograma de raios-X dos suportes obtidos a através do tratamento ácido a diferentes concentrações da vermiculita.



Fonte: Próprio autor.

A amostra V0 apresentou uma composição química característica do argilomineral vermiculita (Tabela 4.1), constituída principalmente por silício, alumínio, ferro e magnésio hidratados (BRIGATTI et al., 2006). Observa-se que ao realizar o tratamento ácido, aumenta a quantidade de SiO_2 e diminuído a quantidade de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MgO , confirmando que ocorreu a remoção dos cátions Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} (STAWIŃSKI et al., 2018b).

Como pode ser visto na Figura 4.2 o aumento da concentração de ácido acima de 1 mol L^{-1} leva a uma diminuição dos picos de difração o que é consistente com destruição da estrutura cristalina, sugerindo que tanto as folhas octaédricas quanto as tetraédricas foram severamente modificadas ocorrendo a desestruturação da argila, assim como alterações na composição química, mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores referentes às distâncias interplanares d (002) para vermiculita com tratamento ácido em diferentes concentrações.

Amostras	Composição Química (%) *						Distância Interlamelar (Å)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	D
VO	44	12	17	14	2	2	14,07; 12,31
V1A	68	7	11	7	-	< 1	13,9; 11,93
V2A	75	5	7	5	1	-	12,12
V3A	76	4	7	4	1	< 1	12,04

Fonte: Próprio autor. * Dados obtidos por FRX, a Tabela completa poder ser observada no material suplementar Tabela 6.1.

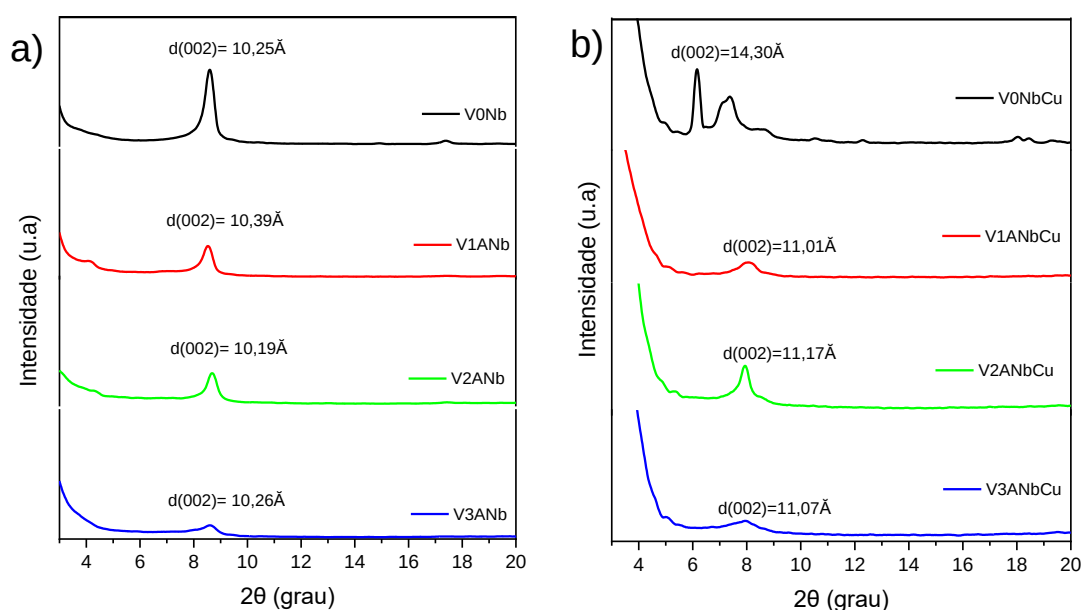
Segundo a literatura, o tratamento ácido do argilomineral para a geração de materiais com composição de maior teor de sílica dependerá de fatores como: o tipo de argilomineral, a razão ácido/argila, o tempo e a temperatura, além do tipo e da concentração do ácido. (NGUETNKAM et al., 2011; PENTRÁK et al., 2012b; SANTOS et al., 2015b; YANG et al., 2014). A concentração elevada de ácidos provoca grandes modificações, de modo que pode ocorrer a perda da estrutura lamelar devido à dissolução das placas octaédricas nos argilominerais, como também a lixiviação dos elementos estruturais dos sítios tetraédricos.

O padrão de difração de raios X (DRX) da vermiculita tratada com ácido (Figura 4-2) revelou uma variação no espaçamento basal, conforme mostrado na Tabela 4.1. A transformação parcial da estrutura cristalina da vermiculita em uma estrutura desordenada foi acompanhada por uma redução na distância interlamelar. Esse efeito é provavelmente causado pela substituição dos cátions interlamelares por íons hidrônio, como sugerido por estudos anteriores (WANG et al., 2016; ZATTA et al., 2013).

A Figura 4.3(a) apresenta o difratograma de raios X das vermiculitas modificadas com ácido nióbio. Com a adição do ácido nióbio à vermiculita, observa-se um deslocamento do pico d (002) para cerca de $8,60^\circ$, o que sugere que as moléculas de água da região interlamelar foram deslocadas pela presença das espécies de nióbio. Isso é evidenciado pela redução do espaçamento basal, que diminuiu de 14,07 Å para 10,25 Å

ao comparar os dados da vermiculita não tratada (V0) com a modificada com nióbio (V0Nb). A interação entre as espécies de nióbio e o filossilicato é tão intensa que altera a estrutura do argilomineral, resultando na completa desidratação da região interlamelar do suporte.

Figura 4.3: Difratomogramas de raios X dos materiais vermiculita com tratamento ácido em diferentes concentrações seguida por adição de ácido nióbio (a) e os suportes modificados com adição de ácido nióbio e íons de cobre (b).



Fonte: Próprio autor.

Vale ressaltar que o ácido nióbio é obtido a partir de uma fonte aniônica de nióbio, o que dificulta a troca catiônica no primeiro contato com o argilomineral catiônico. Contudo, a formação do ácido nióbio insolúvel em água, após a hidrólise com a adição de base, sugere que as espécies de nióbio também possam estar presentes na superfície externa da vermiculita.

A forte interação com hidróxidos metálicos nas superfícies de filossilicatos é explicada nos artigos de Hunter e James (1992) e Çelik (2004). A interação do nióbio com outros filossilicatos foi objeto de estudos anteriores (QIU et al., 2019; GALLO et al., 2006), nos quais o cloreto de nióbio foi utilizado como fonte de nióbio. Esses ensaios relatam a intercalação do nióbio na montmorillonita; no entanto, o estudo aqui apresentado utiliza uma fonte aniônica de nióbio, e a vermiculita possui uma carga lamelar mais alta que a montmorillonita, o que poderia dificultar a entrada das espécies

na região interlamelar,

A Figura 4.3(b) mostra o padrão de DRX para amostras de vermiculita impregnadas com ácido nióbio e íons de cobre. Pode-se observar uma alteração no pico d (002) para ângulos menores ao comparar V0Nb (Figura 4.3 (a)) e V0NbCu (Figura 4.3(b)), que apresentaram distâncias interplanares de 10,25 Å e 14,30 Å, respectivamente. Assim, acredita-se que a adição de íons de cobre modifica a reflexão da difração, sugerindo que os cátions hidratados adicionados preferem o espaço interlamelar.

A Tabela 4.2 mostra o resultado de FRX para as amostras contendo ácido nióbio e íons de cobre, mostrando a porcentagem de composição química do pentóxido de nióbio e óxido de cobre presente nesses materiais.

Tabela 4.2: Resultado de FRX para as amostras com conteúdo ácido nióbio e íons de cobre.

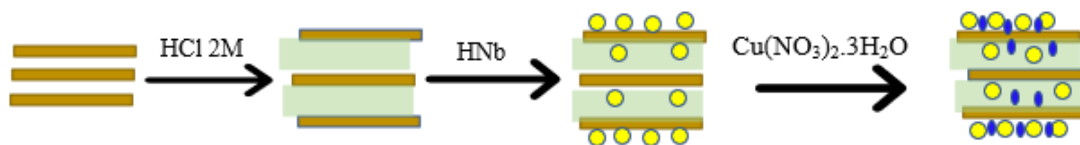
Composição Química (%)	Amostras							
	V0Nb	V0NbCu	V1Nb	V1NbCu	V2Nb	V2NbCu	V3Nb	V3NbCu
	b	u	b	u	b	u	b	u
Nb ₂ O ₅	14	11	13	10	8	7	13	11
CuO	-	1	-	0,6	-	0,4	-	0,5

Fonte: Próprio autor * Dados obtidos por FRX, a tabela completa poder ser observada no material complementar Tabela 6.1

Os dados da Tabela 4.2 demonstram a efetiva incorporação do nióbio, com a quantidade incorporada se mantendo em torno de 12%, com exceção do suporte V2A. Nota-se também que os íons de cobre adicionados estão presentes na composição dos materiais em quantidades relativamente baixas, o que está relacionado à concentração de nitrato de cobre trihidratado utilizado na impregnação e a capacidade de troca catiônica dos suportes que deve diminuir com o tratamento ácido.

Sendo assim, conclui-se que a disposição dos ácidos nióbio e íons de cobre influencia diretamente a estruturação desses materiais na vermiculita. Observando o modelo ilustrativo apresentado na Figura 4.4, pode-se propor que os sítios de nióbio estão disponíveis na superfície da vermiculita, enquanto o cobre prefere o espaço interlamelar e/ou superficial.

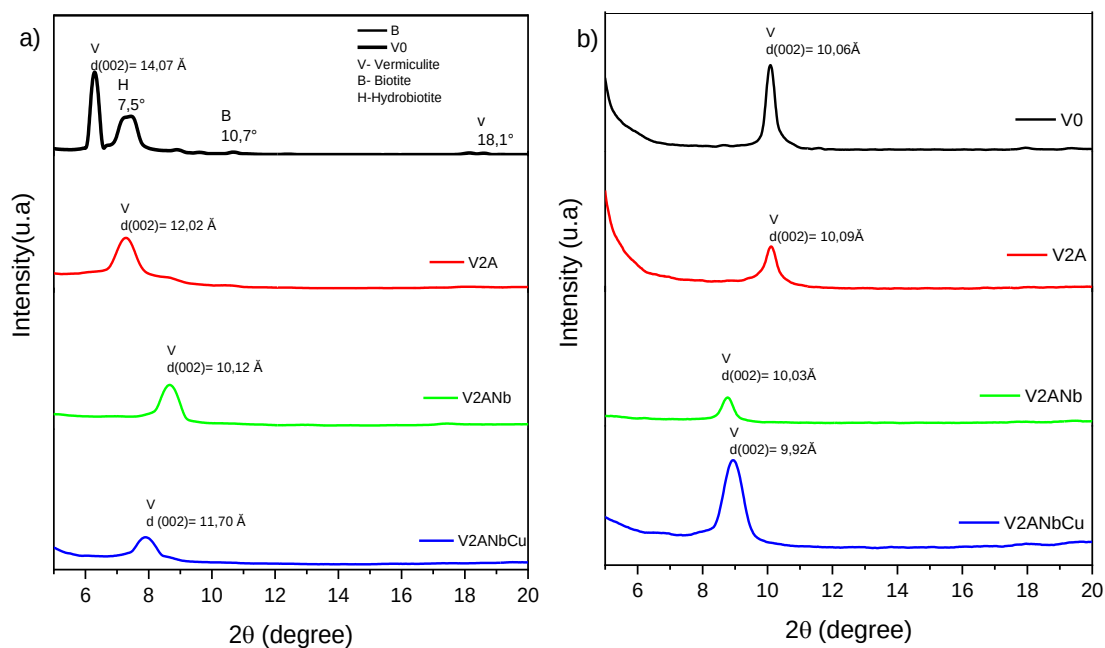
Figura 4.4: Modelo proposto para os catalisadores, com base no difratograma de raio-X.



Fonte Próprio autor.

Os sólidos obtidos a partir do suporte V2A foram submetidas a tratamento térmico, os seus difratogramas de raios X são apresentados na Figura 4.5(b), os difratogramas das amostras antes da calcinação são mostrados na Figura 4.5(a) para fins de comparação. A amostra tratada com HCl 2M foi selecionada para aplicação, pois apresenta a maior mudança estrutural, conforme observado nos difratogramas de raios-X, e ainda preserva minimamente o empilhamento lamelar e a composição química da amostra original.

Figura 4.5: Difratograma de raios-X dos catalisadores antes (a) e após (b) a calcinação



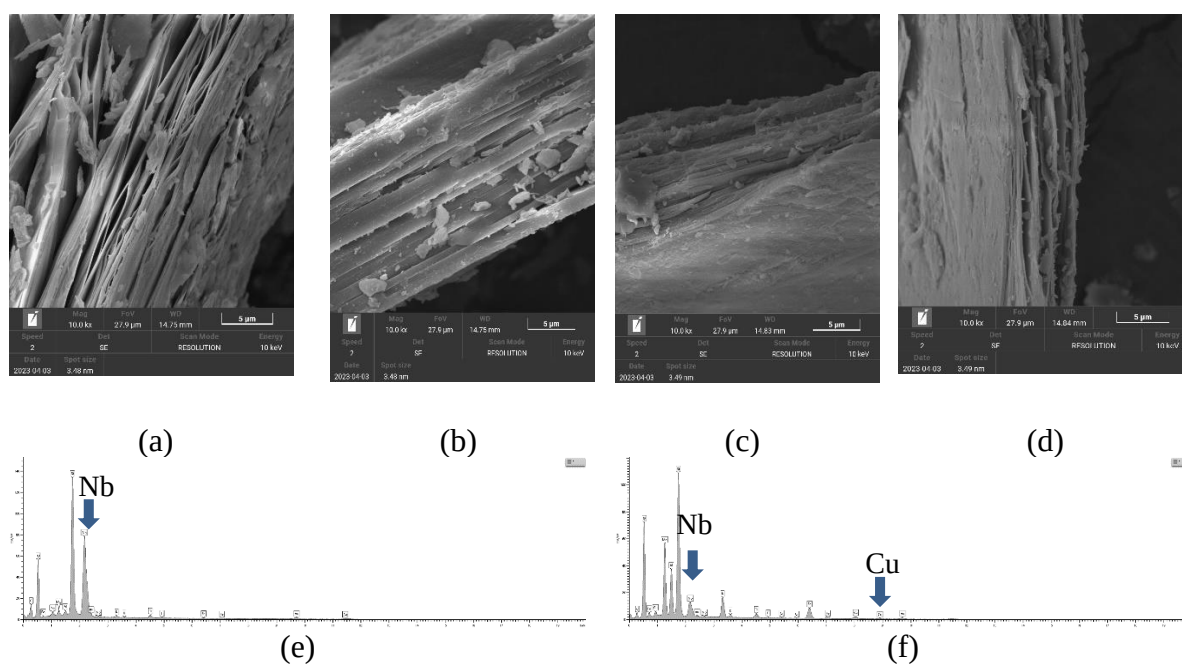
Fonte: Próprio autor.

Observa-se o deslocamento do pico d(002) para ângulos menores ao comparar V2ANb e V2ANbCu, os quais apresentaram distância interplanar de 10,15 Å e 11,70 Å, respectivamente após a calcinação.

As amostras obtidas a partir dos suportes V2A calcinados foram selecionados para os testes catalíticos, assim com o sólido V0 calcinado. Com isso, a partir deste ponto todas as discussões se referem exclusivamente aos sólidos calcinados.

As micrografias dos materiais V0, V2A, V2ANb, e V2ANbCu obtidas por MEV são apresentadas na Figura 4.6, as morfologias em formatos de placas ou folhas, sobrepostas, típica de filossilicatos, disposta em blocos de formas irregulares, podendo observar empilhamento das folhas. Essa morfologia é típica desse argilomineral e esses dados corroboram com as evidências já relatadas na literatura (HONGO et al., 2012; YU et al., 2012).

Figura 4.6: Micrografia dos sólidos calcinados: a) V0, b) V2A, c) V2ANb, d) V2ANbCu. EDS acoplado ao MEV dos sólidos: e) V2ANb e f) V2ANbCu.



Fonte: Próprio autor.

Colocar imagem mais elaborados

Na Figura 4.6 observa-se que o tratamento com ácido bem como a incorporação das espécies de nióbio e cobre não alteraram a morfologia das placas presente no suporte, sendo possível observar uma maior quantidade de fragmentos dispersos que provavelmente foram gerados pela ação do ácido, alterando sua composição química e modificando as propriedades morfológicas do argilomineral como já relatado na literatura (STAWIŃSKI et al., 2018b). Os resultados do EDS, Figura 4.6(e) e Figura 4.6(f), pode

concluir que os metais estão dispersos no material, o que corrobora com os resultados apresentado no FRX.

4.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

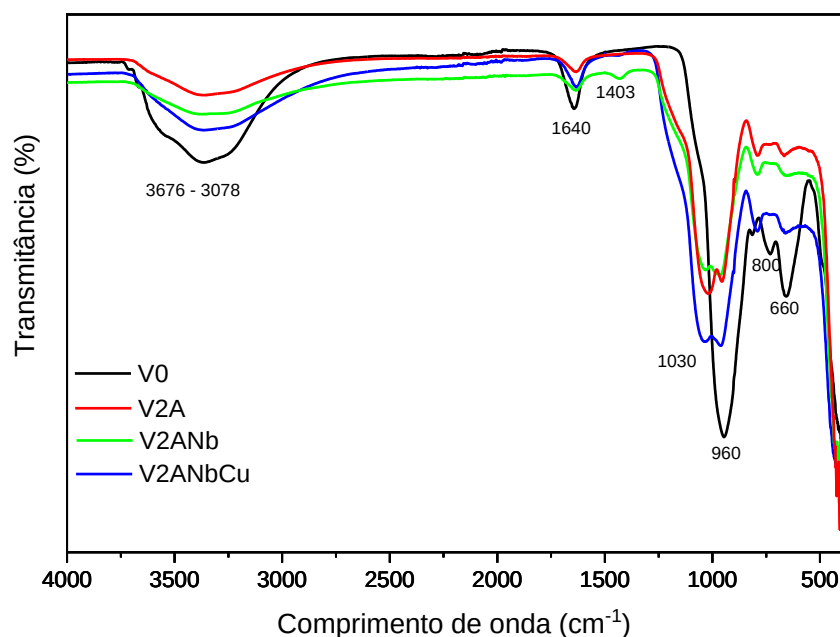
Os espectros na região do infravermelho de todos os materiais obtidos estão apresentados no anexo desse trabalho, a Figura 4.7 mostra os espectros de infravermelho para o material selecionado para aplicação. As vibrações referentes ao estiramento do grupo OH da água é observada em torno de $3429\sim 3474\text{ cm}^{-1}$ (WANG et al., 2016; YANG et al., 2006). Todas as amostras mostradas na Figura 4.7, apresentaram bandas de absorção referentes às moléculas de água adsorvidas, a partir da vibração de estiramento de O-H e deformação angular do O-H em 3406 e 1640 cm^{-1} respectivamente (MORAES et al., 2019).

As mudanças espectrais podem ser observadas quando as vermiculitas são tratadas com ácido clorídrico (HCl). A Figura 4.7 mostra as regiões entre 1100 e 960 cm^{-1} . Nesta faixa, as vermiculitas *in natura* (V0) apresentam uma banda mais intensa em 960 cm^{-1} , enquanto as vermiculitas tratadas com ácido apresentam uma banda em 1030 cm^{-1} , essa banda indica mudança na coordenação do Si ou mias ligações do Si-OH presente no material. A banda de absorção em 960 cm^{-1} deve-se à vibração de alongamento das ligações Si-O, característica das vermiculitas, assim como de outros filossilicato (SANTOS et al., 2015). Observa-se que a banda de absorção 960 cm^{-1} diminuiu de intensidade quando realizou o tratamento ácido acompanhado do surgimento do ombro, em torno de 1100 cm^{-1} , pertencente à vibração de estiramento das ligações Si-O (HONGO et al., 2012; SANTOS et al., 2015, WANG et al., 2016, TORRES-MÉNDEZ & LÓPEZ-MAYORGA, 2020). As bandas em torno de 680 cm^{-1} , Figura 4.7 são atribuídas a vibrações e deformação do plano R-O-Si, onde R= Mg, Al ou Fe (HONGO ET al., 2012, CHMIELARZ et al., 2014).

Observa-se uma alteração nas bandas de absorção, com o surgimento de novas bandas em 1403 cm^{-1} e na faixa de 800 a 650 cm^{-1} . A banda em 1403 cm^{-1} está associada a impurezas do sal precursor do nióbio, sendo característica das vibrações simétricas dos grupos NH_4^+ (Batista et al., 2017; de Almeida Bino et al., 2021), as bandas em torno de

650 a 800 cm^{-1} correspondem às vibrações simétricas e antissimétricas das ligações Nb-O-Nb, e são atribuídas a octaedros levemente distorcidos (BURCHAM et al., 1999; de ALMEIDA BINO et al., 2021).

Figura 4.7 : FTIR dos catalisadores calcinados.



Na Figura 6.1 em anexo, é apresentada uma ampliação da faixa entre 750 e 400 cm^{-1} , permitindo observar algumas vibrações na região de 460 a 440 cm^{-1} , relacionadas com Cu-O. Esses picos de absorção também indicam a interação entre espécies de Cu e Nb na superfície, provavelmente ocorrendo através da formação de ligações Nb-O-Cu (BRAGA et al., 2007).

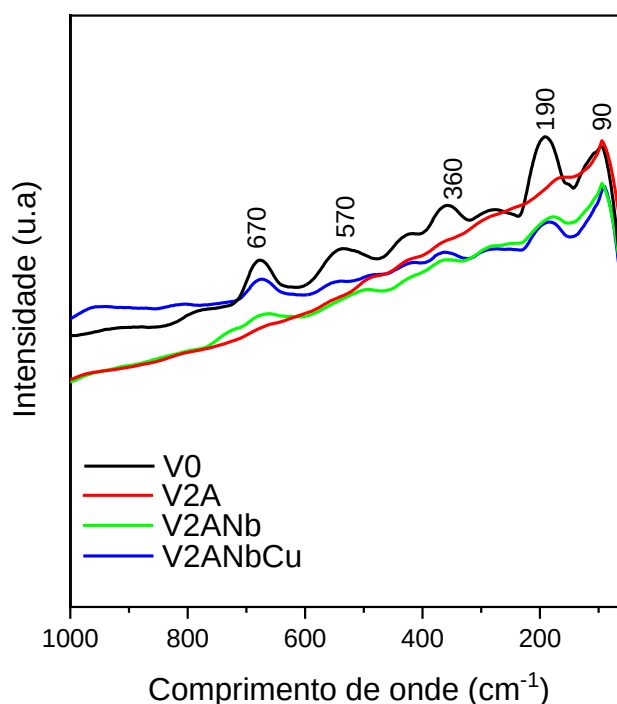
4.1.3 Espectroscopia Raman

Os resultados referentes à espectroscopia Raman de todos os materiais estão apresentados no anexo deste trabalho. Segundo alguns pesquisadores, os espectros Raman da maioria dos silicatos trioctaédricos em camadas podem ser divididos em regiões espectrais como: vibração tetraédrica na região de 800–300 cm^{-1} ; vibrações OH de cátions

com hidratação da água na região de $300\text{--}200\text{ cm}^{-1}$; vibração de octaedros na região de $200\text{--}100\text{ cm}^{-1}$; e vibração de cátions interlamelares na região abaixo de 100 cm^{-1} (FROST et al., 1993; RITZ & VALÁŠKOVÁ, 2018).

Observando a Figura 4.8 dos espectros Raman para os sólidos selecionados, a vermiculita apresenta bandas Raman na região espectral de $800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, atribuídas aos modos de deformação de Si-O-Si (onde O- é oxigênio ponteante que conecta os tetraedros de SiO_4 em uma folha). A região espectral de $670\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ está relacionada ao deslocamento do número de onda e é provavelmente devido a diferentes substituições de Fe^{3+} e Al^{3+} nos tetraedros de SiO_4 da vermiculita (RITZ & VALÁŠKOVÁ, 2018).

Figura 4.8: Espectros Raman dos materiais selecionados.



Fonte: Próprio autor.

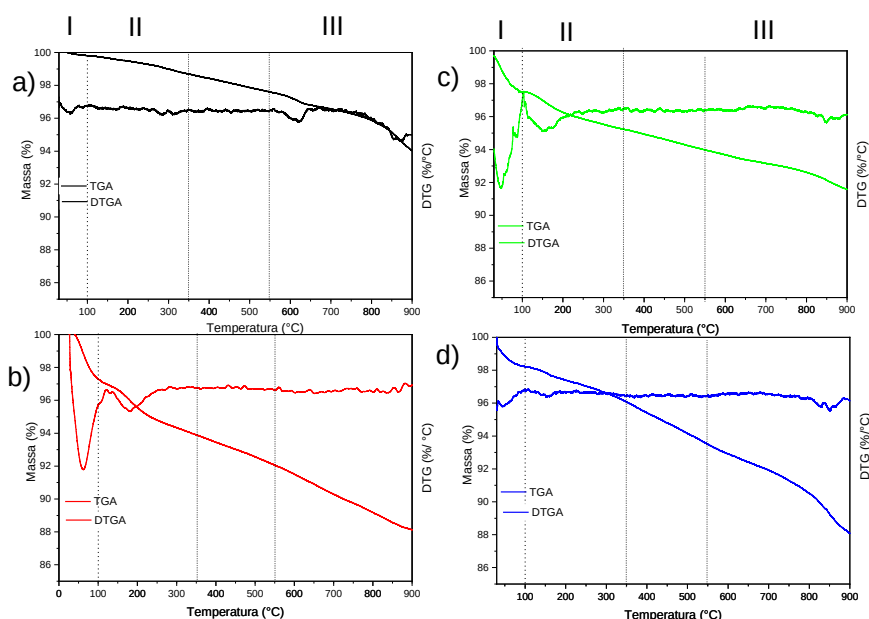
Os modos vibracionais na região espectral na região de $600\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ estão relacionados com a vibração combinada de grupos SiO_4 em sítios tetraédricos ou vibracionais do grupo OH. As bandas em cerca de 300 cm^{-1} são atribuídas ao modo de deformação simétrica da vibração não degenerada da água com cátions presentes na região interlamelar, estando essas vibrações relacionadas com O-H-O. (RITZ & VALÁŠKOVÁ, 2018). Observa-se nos materiais a presença de bandas em torno de 190 cm^{-1} , atribuídas ao modo de deformação simétrica da vibração não degenerada do Mg-O

em octaedros. As bandas em torno de 100 cm^{-1} são atribuídas ao modo de vibração de cátions presentes na região interlamelar da vermiculita (RITZ & VALÁŠKOVÁ, 2018).

4.1.4 Acidez dos materiais

Através da análise termogravimetria (TG), é possível observar os sítios ácidos dos materiais, com base na quantidade de *n*-butilamina quimissorvida termicamente. Sabe-se que a força dos sítios ácidos ativos provém dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis presentes no material. A Figura 4.9 mostra os resultados da TG, incluindo as perdas de massa, a DTG e suas respectivas faixas de temperatura. Na faixa de temperatura estudada (30 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), os pontos de perda de massa indicam que a molécula de *n*-butilamina está ligada aos sítios ácidos dos materiais, evidenciando os diferentes níveis de concentração, resistência e força ácida.

Figura 4.9: Curvas TG/DTG da termodessorção da *n*-butilamina em: a) V0, b) V2A, c) V2ANb e d) V2ANbCu.



Fonte: Próprio autor.

Segundo Araujo & Jaroniec, (1999) os pontos de perda de massa observadas na DTG, indicam que a molécula de *n*-butilamina está ligada aos sítios ácidos dos materiais.

Em temperaturas baixas, em torno de 30°C a 100°C, observa-se que apenas os catalisadores V2A e V2ANb apresentam pico nesse intervalo de temperatura, sendo considerados sítios ácidos fracos. Na faixa de temperatura 100°C a 300°C, a perda de massa é relacionado à presença de sítios ácidos moderado, nota-se que os materiais V2A e V2ANb, apresentam um ombro nesse intervalo de temperatura e os demais catalisadores (V0 e V2ANbCu) apenas algumas vibrações. No enquanto, na faixa de temperatura de 550°C a 900°C, as perdas de massas estão relacionados a sítios ácidos fortes, neste caso, verifica-se que os catalisadores estudados não apresentaram nenhum pico nesses intervalos de temperatura, de modo que se constata que há ausência de acidez Lewis (ARAUJO; JARONIEC, 1999).

Tabela 4.3: Propriedades ácidas da dessorção de n-butilamina nas amostras V0, V2A, V2ANb e V2ANbCu.

Amostras	Concentrações de sítios ácidos em mol.g ⁻¹		
	Moderados ^a	Forte ^b	Total
V0	6,53x10 ⁻⁶	4,05x10 ⁻⁴	4,11x10 ⁻⁴
V2A	5,50x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻³	1,75x10 ⁻³
V2ANb	4,19x10 ⁻⁴	1,07x10 ⁻³	1,49x10 ⁻³
V2ANbCu	2,98x10 ⁻⁴	1,48x10 ⁻³	1,78x10 ⁻³

Faixas de temperatura: ^a (T=100 a 300°C), ^b (T = 550 a 900°C)

Com base nas curvas TG/DTG, foi possível calcular as propriedades ácidas dos sítios ácidos, avaliadas em termos das concentrações de sítios ácidos totais em mol por grama de catalisador. Na Tabela 4.4, são apresentados apenas os picos moderados e fortes observados nas curvas TG/DTG. Os valores dos sítios ácidos totais são expressos em termos de NH₃ e não de n-butilamina, pois a amônia é uma espécie resultante da dessorção de n-butilamina em sítios de ácidos moderados a fortes (ARAÚJO et al., 2017). Propõe-se que a acidez desses materiais é acentuada devido à presença de nióbio e íons de cobre impregnados no suporte. Nota-se que o catalisador que apresentou maior concentração de sítios ácidos foi o V2ANbCu.

4.2 Estudo cinético da degradação termocatalítica do óleo de cártamo.

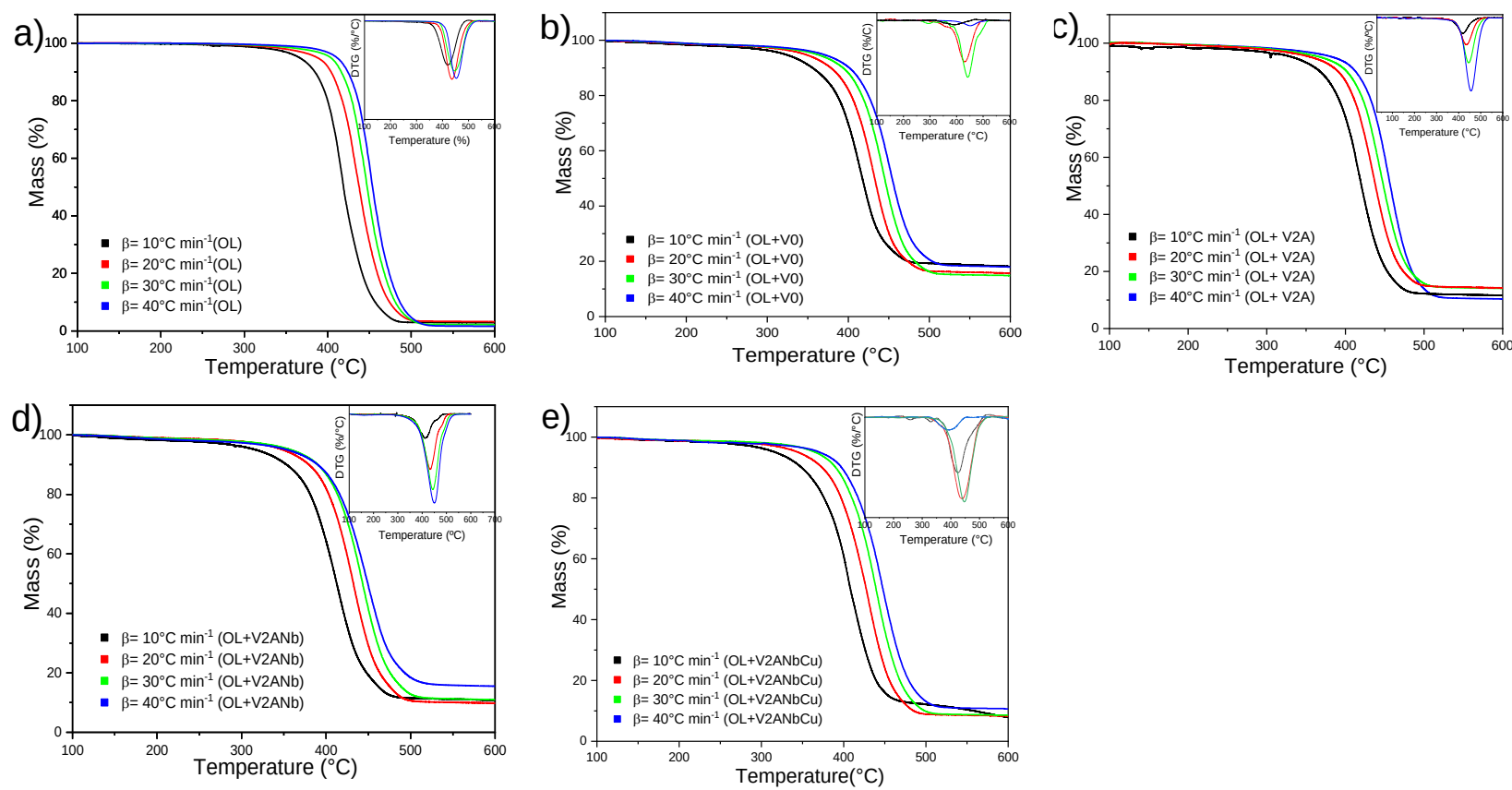
4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG) para Óleo de cártamo (OL) e Óleo cártamo mais catalisadores.

A análise termogravimétrica foi empregada para avaliar a atividade catalítica dos sólidos na degradação térmica do óleo, conforme ilustrado na Figura 4.10. As principais perdas de massa e degradações ocorreram nas temperaturas apresentadas na Tabela 4.4

Todas as curvas TG apresentam uma perda de massa bem definida na faixa de 350 a 500 °C, atribuída à degradação do óleo de cártamo. Observa-se uma diminuição da temperatura inicial (TI) com a adição do catalisador. Esse efeito foi mais significativo para a amostra V2ANbCu, sugerindo uma maior atividade catalítica para este material, o que é atribuído ao efeito sinérgico das espécies metálicas e do suporte.

As massas residuais menores para os sólidos modificados com cobre indicam, mais uma vez, a atividade catalítica desse sólido. Valores residuais superiores à massa inicial do catalisador indicam a formação de coque, o que pode estar relacionado às moléculas de óleo que ficaram aprisionadas na estrutura lamelar dos catalisadores. Esse fato também foi observado no craqueamento catalítico do óleo de girassol na presença de catalisadores de óxidos de zircônio suportados em MCM-41 (SILVA et al., 2018).

Figura 4.10 TG/DTG referente a: a) óleo puro; b) OL + V0; c) OL + V2A; d) OL + V2ANb; e e) OL + V2ANbCu



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.4: Temperaturas iniciais e finais, para degradação do óleo puro e com catalisadores nas diferentes razões de aquecimento.

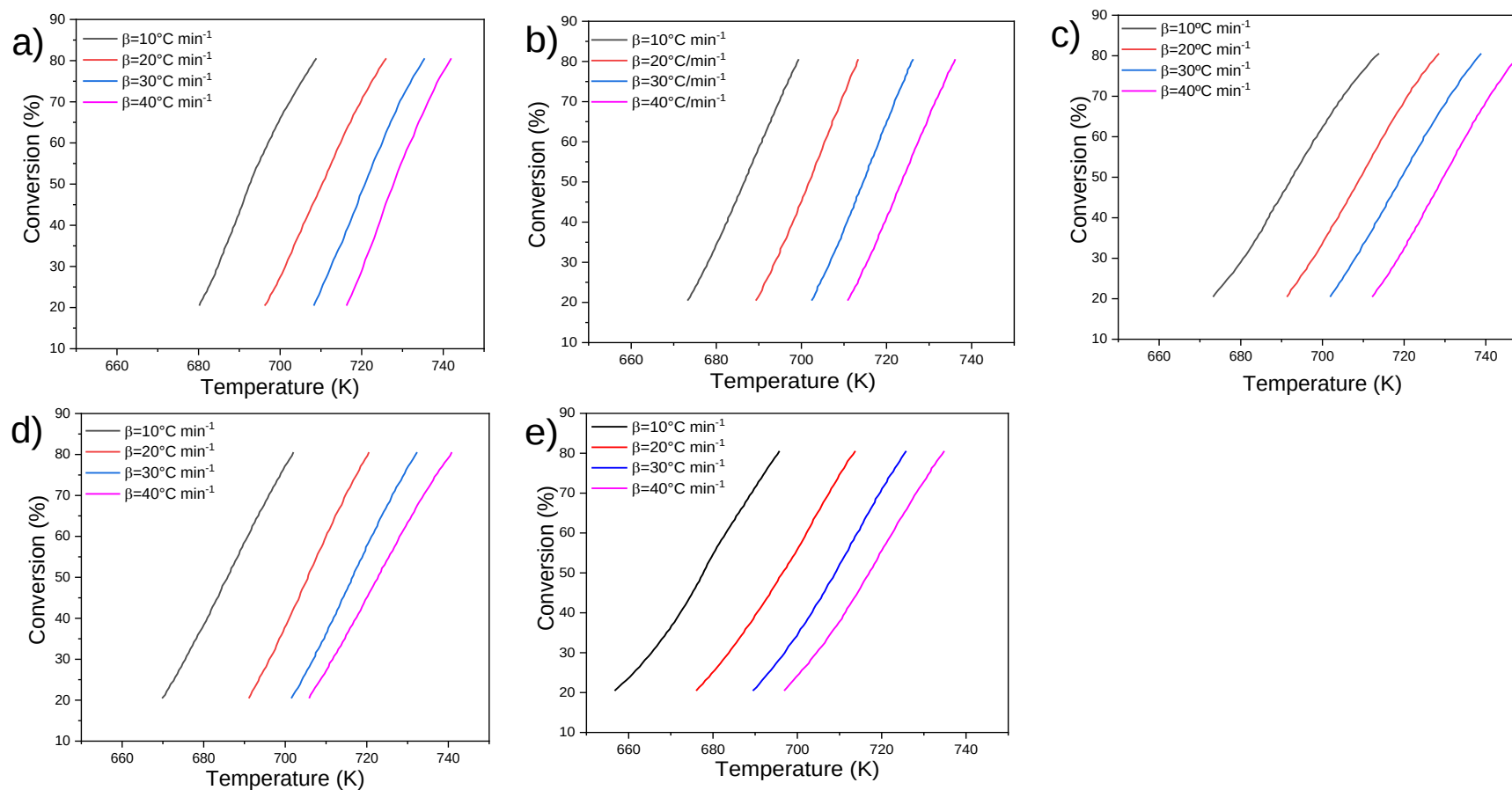
β (°C. min ⁻¹)	Amostras	TI (°C)	TF (°C)	Pico DTG (°C)	Massa residual (%)
10	OL	391	483,1	419,9	9,9
	OL+ 12% V0	360,4	469,8	392,9	20,5
	OL+ 12% V2A	368,2	483,2	419,4	12,7
	OL+ 12% V2ANb	355,7	460,7	410,2	15,8
	OL+12 % V2ANbCu	351	458,1	393,6	14,5
20	OL	404,5	473,4	436,9	9,9
	OL+ 12% V0	369,7	495,3	431,4	16,7
	OL+ 12% V2A	391,9	488,8	435,7	16,2
	OL+ 12% V2ANb	366,5	503,7	432,5	10,5
	OL+12 % V2ANbCu	364,2	488,7	424,5	9,5
30	OL	416,3	473,4	446,9	9,9
	OL+ 12% V0	393,5	506,7	443,2	17,2
	OL+ 12% V2A	402,3	499,9	445,7	15,8
	OL+ 12% V2ANb	396,8	507,4	444,3	12,1
	OL+12 % V2ANbCu	394,7	494,7	438,3	10,6
40	OL	423,9	486	453,5	10,3
	OL+ 12% V0	399,2	511,9	452,2	18,6
	OL+ 12% V2A	413,3	509,2	455,3	12,1
	OL+ 12% V2ANb	402,4	515,4	449,6	16,6
	OL+12 % V2ANbCu	397,6	500,3	445,2	13,1

Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Estudo cinético

Na Figura 4.11 estão apresentados os dados obtidos a partir da análise térmica para o estudo cinético do óleo de cártamo. Observa-se que nas conversões apresentadas em destaque para a razão de aquecimento 10°C min⁻¹, o grau de conversão é superior as demais razões, isto porque, quanto maior a razão de aquecimento, maiores temperaturas são necessárias para a degradação do óleo. Nota-se, que ao adicionar catalisadores ao óleo a temperatura de degradação diminui, provando atividades desses catalisadores. Segundo a literatura, isso ocorre porque em baixas taxas de aquecimento a amostra é aquecida por mais tempo e de maneira mais uniforme do que em altas taxas de aquecimento, assim, a conversão ocorre completamente e em um período menor (MIRO DE MEDEIROS et al., 2022).

Figura 4.11: Curvas de conversão em função da temperatura para degradação termocatalítica do Óleo de Cártamo: a) OL, b) OL+ V0, c) OL+ V2A, d) OL + V2ANb e e) OL + V2ANbCu.



Fonte: Próprio autor.

A obtenção das energias aparentes de ativação (E_a) foi realizada a partir da observação das taxas de conversão variando entre $0,2 \leq \alpha \leq 0,8$ durante o processo termogravimétrico. Com isso e de acordo com a curva do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura absoluta ($\log\beta \times 1000T^{-1}$) em diferentes pontos de conversão mostrados na Figura 4.12, foi possível observar uma linearidade que se ajusta ao modelo FWO, assim como ao modelo de KAS, na Figura 4.13.

Observa-se que todos os materiais analisados, apresentaram coeficiente de correlação, próximo à 1, mostrado na Tabela 4.5.

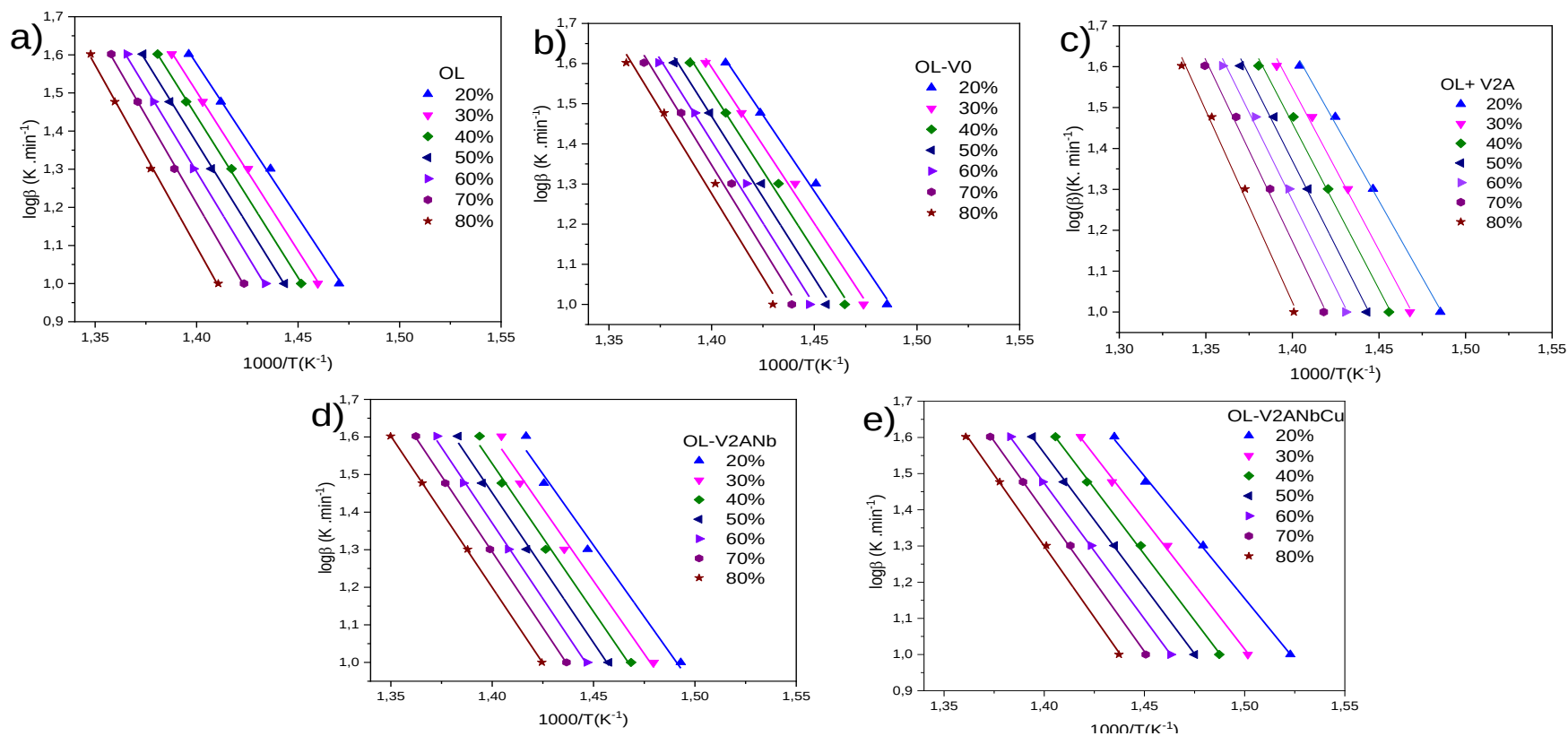
A Figura 4.14 mostra a energia de ativação versus conversão, obtida pelo modelo OFW e KAS, nela observa-se a influência dos catalisadores nos processos reacionais, diminuindo a energia de ativação nos diferentes graus de conversão.

O estudo cinético do processo de decomposição térmica do óleo de cártamo com e sem catalisador permite avaliar a atividade do catalisador frente a um processo térmico nas temperaturas estudadas. Para o processo térmico, pode-se observar que na faixa de conversão de 20% a 80% há um aumento nos valores de E_a devido à volatilização dos compostos mais leves em baixas conversões e dos compostos mais pesados nas conversões finais, como já relatados na literatura (GUPTA; MONDAL, 2019).

De acordo com os dados mostrados na Tabela 4.6, observa-se que, para conversão de 50% a E_a diminui de $156,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para $147,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $152,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $145,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $134,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, utilizando OL, OL+V0, OL+V2A, OL+V2ANb e OL+V2ANbCu respectivamente, ao aplicar o modelo OFW. Em relação ao modelo KAS, o óleo de cártamo (OL) apresentou $E_a = 176,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e, quando foram adicionados os catalisadores, essa E_a diminuiu para $166,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $171,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $164,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $153,10 \text{ kJ.mol}^{-1}$, utilizando V0, V2A, V2ANb, V2ANbCu. Os modelos utilizados (OFW e KAS) mostra que o uso de catalisadores nas reações provocou uma redução considerável na energia de ativação em comparação com o processo térmico. Além disso, a adição das espécies de óxido de nióbio e óxido de cobre causam o decréscimo mais acentuados dos valores da E_a .

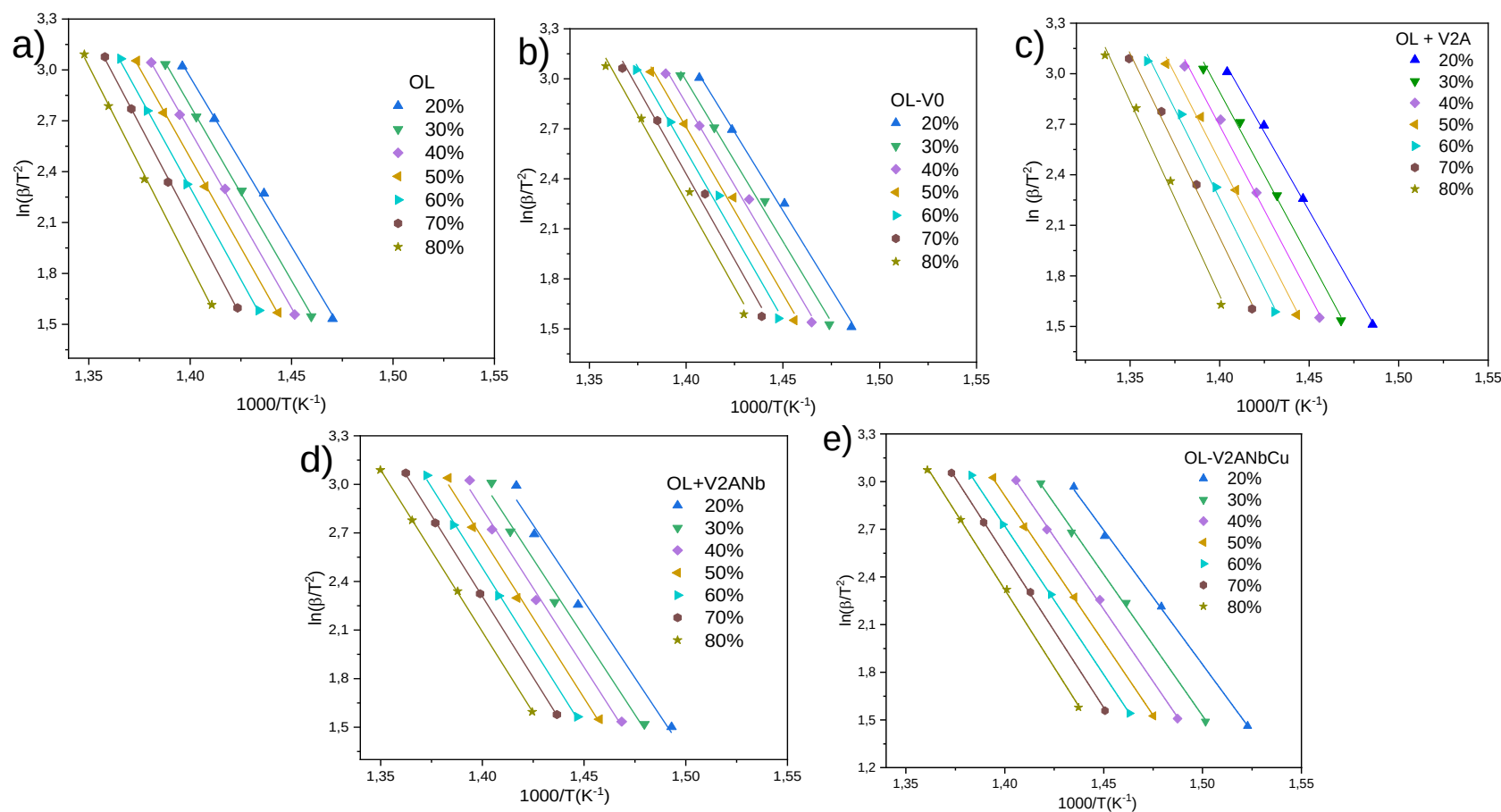
Figura 4.12: Logaritmo da razão de aquecimento ($\log \beta$) versus o inverso da temperatura (K) para a degradação termocatalítica do Óleo de cártamo:

a) OL; b) OL + V0; c) OL + V2A, d) OL + V2ANb e e) OL + V2ANbCu.



Fonte: Próprio autor

Figura 4.13: Logaritmo natural da razão de aquecimento ($\ln(\beta/T^2)$) versus o inverso da temperatura (K) para a degradação termocatalítica do Óleo de cártamo: a) OL; b) OL + V0; c) OL + V2A, d) OL + V2ANb e e) OL + V2ANbCu.



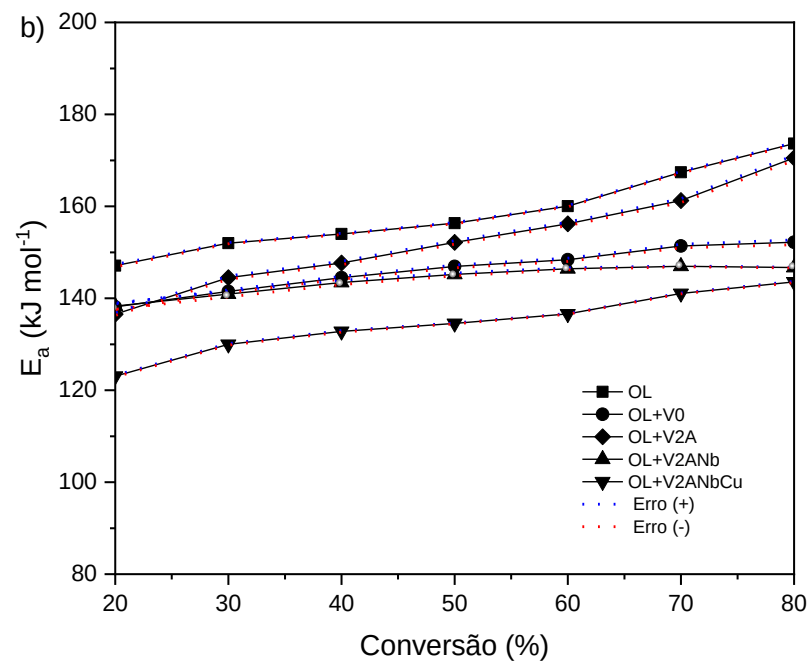
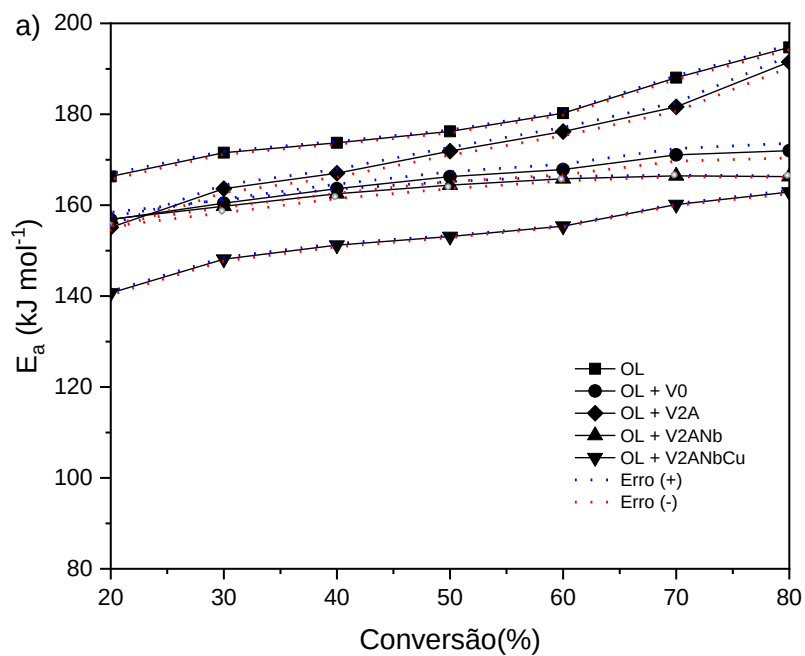
Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.5: Coeficientes de correlação obtido através do método OFW E KAS.

OFW						KAS					
Amostr tras	Conversão (%)	Coeficiente de correlação (R ²)	Amostr as	Conversão (%)	Coeficiente de correlação (R ²)	Amo stras	Conversão (%)	Coeficiente de correlação (R ²)	Amostr as	Conversão (%)	Coeficiente de correlação (R ²)
OL	20	0,9965	OL + V0	20	0,9986	OL	20	0,9971	OL + V0	20	0,9945
	30	0,9991		30	0,9984		30	0,9992		30	0,9932
	40	0,9993		40	0,9981		40	0,9994		40	0,9923
	50	0,9993		50	0,9978		50	0,9994		50	0,9915
	60	0,9991		60	0,9955		60	0,9992		60	0,9898
	70	0,9989		70	0,9949		70	0,9991		70	0,9864
OL+V 2A	80	0,9983	OL+V2 ANb	80	0,9931	OL+V 2A	80	0,9984	OL+ V2ANb	80	0,9819
	20	0,9963		20	0,9769		20	0,99695		20	0,9799
	30	0,99356		30	0,9819		30	0,99454		30	0,9843
	40	0,99362		40	0,9904		40	0,99456		40	0,9916
	50	0,99391		50	0,9947		50	0,9948		50	0,9954
	60	0,99337		60	0,9980		60	0,99432		60	0,9983
OL+V 2ANb Cu	70	0,99298		70	0,9991	OL+V 2ANb Cu	70	0,99396		70	0,9997
	80	0,98969		80	0,9998		80	0,99106		80	0,9998
	20	0,9981					20	0,9983			
	30	0,9982					30	0,9984			
	40	0,9985					40	0,9987			
	50	0,9995					50	0,9995			
	60	0,9998					60	0,9998			
	70	0,9996					70	0,9996			
	80	0,9987					80	0,9989			

Fonte: Próprio autor

Figura 4.14: Energia de ativação aparente de decomposição térmica e catalítica do Óleo de Cártamo, através do modelo: a) KAS e b) OFW de Cártamo,



Fonte: Próprio autor.

O V2A apresentou uma menor decomposição do óleo em comparação com o V0, V2ANb e V2ANbCu. Isso se deve às fracas propriedades texturais, ocasionadas pelo tratamento ácido, o que faz com que a atividade catalítica não seja promissora. Por outro lado, o aumento da degradação observado com o V2ANbCu deve-se à boa dispersão dos metais nióbio e cobre na estrutura da vermiculita, o que aumenta as diferentes interações químicas e texturais e proporciona uma maior superfície ácida, favorecendo a eficiência do processo catalítico.

Outra explicação para os menores valores das energias de ativação aparentes utilizando os catalisadores é devido à maior facilidade de rearranjos moleculares facilitados pelas propriedades dos catalisadores, sendo esse comportamento térmico reacional já relatados em outro estudo com óleos vegetais (SILVA et al., 2017).

Na Figura 4.15, é mostrada graficamente a relação entre a energia de ativação (E_a), a conversão (%) e a temperatura (K) para o modelo OFW. Pode-se observar a influência dos catalisadores, que resultou na diminuição da temperatura reacional, assim como na E_a nas diferentes conversões apresentadas. O modelo KAS não está incluído nesta figura, mas pode ser encontrado no material suplementar Figura 6.3 deste trabalho, devido ao comportamento bastante similar ao do OFW.

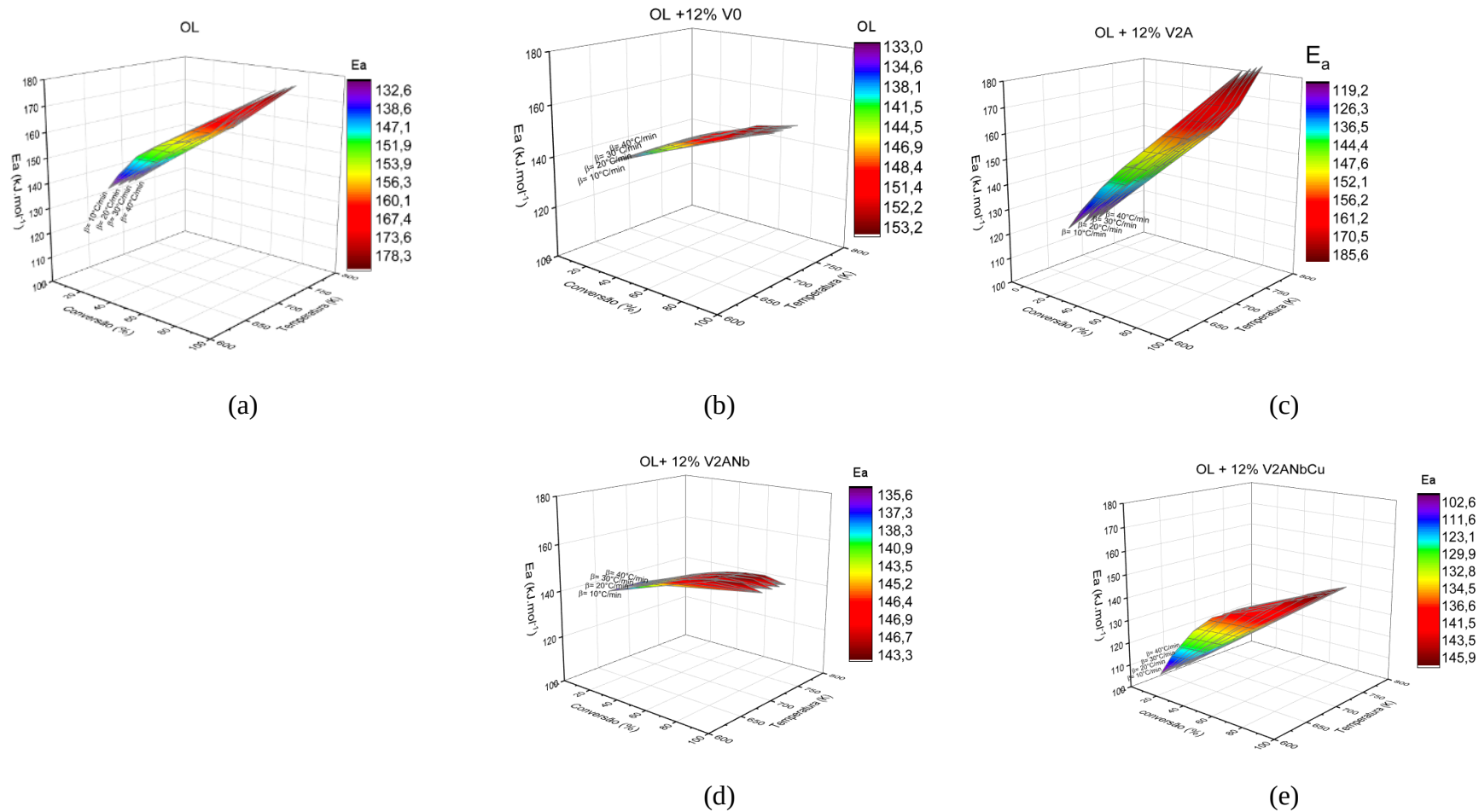
Tabela 4.6: Valores dos parâmetros termodinâmicos, usando o FWO E KAS, na razão de aquecimento em 10°C.min⁻¹ e conversões de 20 a 80 %.

OFW							KAS				
		Ea	A	ΔH	ΔG	ΔS	Ea	A	ΔH	ΔG	ΔS
		(kJ.mol ⁻¹)	(s ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)	(J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)	(s ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)	(J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
OL	20	147,08	9,95x10 ⁰⁸	141,55	201,68	-87,65	166,32	3,28x10 ¹⁰	160,66	200,98	-58,77
	30	151,99	2,43x10 ⁰⁹	146,39	201,49	-80,32	171,55	8,47x10 ¹⁰	165,86	200,80	-50,94
	40	153,99	3,50x10 ⁰⁹	148,35	201,42	-77,37	173,72	1,26x10 ¹¹	168,00	200,73	-47,72
	50	156,33	5,35x10 ⁰⁹	150,63	201,33	-73,91	176,24	1,98x10 ¹¹	170,48	200,65	-43,98
	60	160,05	1,05x10 ¹⁰	154,31	201,20	-68,36	180,23	4,08x10 ¹¹	174,43	200,52	-38,03
	70	167,41	4,00x10 ¹⁰	161,63	200,94	-57,31	188,05	1,68x10 ¹²	182,21	200,28	-26,34
OL+V0	80	173,66	1,24x10 ¹¹	167,82	200,73	-47,98	194,72	5,59x10 ¹²	188,83	200,08	-16,40
	20	138,13	4,56x10 ⁰⁸	132,61	195,14	-94,13	156,81	1,52x10 ¹⁰	151,28	194,44	-64,97
	30	141,51	8,61x10 ⁰⁸	135,91	195,01	-88,95	160,44	3,00x10 ¹⁰	154,84	194,31	-59,42
	40	144,48	1,50x10 ⁰⁹	138,83	194,89	-84,39	163,63	5,46x10 ¹⁰	157,98	194,21	-54,53
	50	146,93	2,38x10 ⁰⁹	141,23	194,80	-80,63	166,27	8,95x10 ¹⁰	160,58	194,12	-50,48
	60	148,37	3,13x10 ⁰⁹	142,63	194,75	-78,45	167,86	1,20x10 ¹¹	162,12	194,06	-48,09
OL+ V2A	70	151,36	5,48x10 ⁰⁹	145,58	194,64	-73,84	171,07	2,20x10 ¹¹	165,29	193,96	-43,16
	80	152,17	6,38x10 ⁰⁹	146,34	194,61	-72,65	172,00	2,61x10 ¹¹	166,17	193,93	-41,79
	20	136,54	1,13x10 ⁰⁸	130,94	204,21	-105,80	155,13	3,25x10 ⁰⁹	149,53	203,48	-77,90
	30	144,50	4,79x10 ⁰⁸	138,83	203,18	-92,91	163,63	1,50x10 ¹⁰	157,96	203,17	-65,28
	40	147,66	8,47x10 ⁰⁸	141,95	203,09	-88,29	167,05	2,78x10 ¹⁰	161,33	203,05	-60,24
	50	152,16	1,91x10 ⁰⁹	146,40	202,97	-81,69	171,87	6,61x10 ¹⁰	166,11	202,89	-53,10
OL+ V2ANb	60	156,18	3,93x10 ⁰⁹	150,37	202,86	-75,80	176,20	1,44x10 ¹¹	170,39	202,74	-46,72
	70	161,24	9,78x10 ⁰⁹	155,38	202,74	-68,38	181,62	3,80x10 ¹¹	175,76	202,57	-38,71
	80	170,52	5,18x10 ¹⁰	164,59	202,52	-54,77	191,52	2,23x10 ¹²	185,59	202,26	-24,08
	20	138,30	2,07x10 ⁰⁸	132,73	201,74	-100,74	156,90	6,16x10 ⁰⁹	151,33	201,02	-72,54
	30	140,91	3,34x10 ⁰⁸	135,29	201,64	-96,85	159,75	1,04x10 ¹⁰	154,13	200,92	-68,31
	40	143,45	5,31x10 ⁰⁸	137,78	201,53	-93,06	162,50	1,71x10 ¹⁰	156,84	200,82	-64,20
OL+ V2ANbCu	50	145,18	7,29x10 ⁰⁸	139,47	201,47	-90,49	164,41	2,42x10 ¹⁰	158,71	200,76	-61,38
	60	146,43	9,16x10 ⁰⁸	140,69	201,42	-88,65	165,82	3,12x10 ¹⁰	160,08	200,71	-59,31
	70	146,95	1,01x10 ⁰⁹	141,16	201,40	-87,93	166,45	3,50x10 ¹⁰	160,66	200,69	-58,43
	80	146,68	9,59x10 ⁰⁸	140,85	201,41	-88,40	166,28	3,39x10 ¹⁰	160,44	200,69	-58,76
	20	123,04	2,62x10 ⁰⁷	117,58	195,84	-117,77	140,67	7,29x10 ⁰⁸	135,21	195,10	-90,13
	30	129,98	9,73x10 ⁰⁸	124,44	195,54	-106,99	148,11	2,95x10 ⁰⁹	142,57	194,82	-78,62
	40	132,81	1,66x10 ⁰⁸	127,22	195,42	-102,63	151,19	5,27x10 ⁰⁹	145,61	194,70	-73,88
	50	134,53	2,29x10 ⁰⁸	128,89	195,35	-100,00	153,10	7,52x10 ⁰⁹	147,46	194,63	-70,99
	60	136,60	3,39x10 ⁰⁸	130,92	195,26	-96,82	155,37	1,15x10 ¹⁰	149,69	194,55	-67,51

70	141,04	$7,83 \times 10^{08}$	135,31	195,09	-89,95	160,14	$2,82 \times 10^{10}$	154,41	194,38	-60,16
80	143,55	$1,25 \times 10^{09}$	137,76	194,99	-86,11	162,88	$4,70 \times 10^{10}$	157,10	194,29	-55,97

Fonte: Próprio autor

Figura 4.15: Energia de ativação em função da temperatura e conversão para o modelo OFW: a) OL, b) OL + V0, c) OL+V2A, d) OL+ V2ANb, e) OL+ V2ANbCu.



4.2.3 Parâmetros termodinâmicos

Para o cálculo do fator pré-exponencial (A) e dos parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔG e ΔS), foi utilizada a energia de ativação (E_a) derivada dos modelos isoconvencionais utilizados (OFW e KAS).

Segundo os dados apresentados na Tabela 4.6, na degradação térmica a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, o óleo de cártamo (OL) apresentou um fator pré-exponencial $A = 5,35 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ para uma conversão de 50% pelo método FWO. e quando os catalisadores V0, V2A, V2ANb e V2ANbCu foram adicionados, os valores de A foram $2,38 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $1,91 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $7,29 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ e $2,29 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Enquanto o modelo KAS o óleo de cártamo apresentou $A = 1,98 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ e quando adicionados os catalisadores V0, V2A, V2ANb e V2ANbCu, os valores de A foram $8,65 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $6,61 \times 10^{10}$, $2,42 \times 10^{10}$, $2,42 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ e $7,57 \times 10^9$ respectivamente.

Nota-se que os valores de A, tiveram menores fatores utilizando catalisadores V2ANbCu, estando diretamente relacionada a uma menor frequência de colisões entre as moléculas. Verifica-se também que quando há variação da E_a , têm-se um aumento em A, e segundo a literatura os valores de A pode indicar o mecanismo de controle das reações de craqueamento, de modo que quando apresenta valores baixos ($<10^9 \text{ s}^{-1}$), a reação pode ter um processo controlado pela superfície ou compostos ramificados podem estar presentes na reação. Porém quando o valor de A é alto ($\geq 10^9 \text{ s}^{-1}$), os complexos podem ser transferidos livremente na superfície, e os compostos lineares estão presentes (CHONG et al., 2019; GUPTA; MONDAL, 2019; KUMAR; UPADHYAY; MISHRA, 2020; MANUEL RÊGO SILVA et al., 2023; NARNAWARE; PANWAR, 2022).

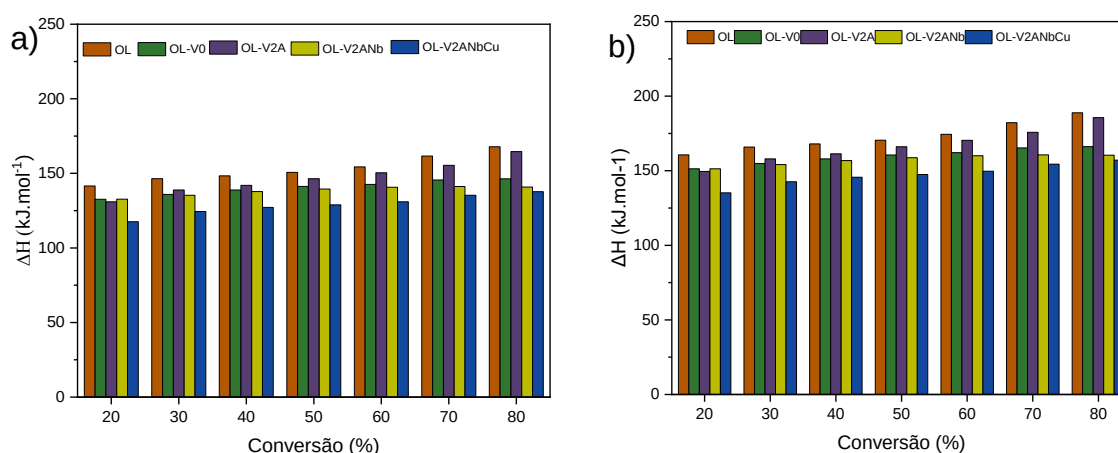
Identifica-se que os valores A apresentaram uma variação na faixa entre 10^8 s^{-1} e 10^{12} s^{-1} , para uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, para ambos os métodos estudados, apontando que pode haver um processo com compostos ramificados e lineares. Pelos dados obtidos, nota-se que o craqueamento térmico do óleo de cártamo apresenta valores altos de A (10^8 s^{-1} e 10^{12} s^{-1}), consequentemente, os maiores E_a , indicando que a reação de degradação do óleo tem características de ser mais lenta e complexa. No entanto os menores valores de A foram observados utilizando o catalisador V2ANbCu,

na faixa de 10^8 a 10^{10} , estando relacionado com degradação termocatalítica mais rápida, fácil e consequentemente, menores valores de E_a .

A variação de entalpia (ΔH) é a energia necessária para dissociar as ligações complexa presente no óleo para formar novas ligações química (KUMAR; UPADHYAY; MISHRA, 2020).

Os modelos estudados mostram valores positivos de ΔH , indicam que reação é endotérmica para o reagente em seu estado de transição (BHARDWAJ et al., 2021). Na conversão de 50% o óleo de cártamo apresentou $\Delta H = 150,63 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e quando adicionados os catalisadores V0, V2A, V2ANb e V2ANbCu os valores foram $141,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $146,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $139,47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $128,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$ respectivamente para o modelo OFW. Já para o modelo KAS, o valor do OL apresentou $\Delta H = 170,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e OL+V0, OL+V2A, OL+V2ANb e OL+V2ANbCu foram $160,58 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $166,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $158,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $147,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$ respectivamente, como mostra a Figura 4.16. Observa-se também que os dois modelos apresentaram poucas diferenças entre a entalpia e energia de ativação, o que pode estar relacionados a formação de produtos que fornece uma pequena quantidade de energia extra ao complexo ativado (SINGH et al., 2021). Portanto nas reações estudadas nota-se uma característica endotérmica, de modo que a energia térmica é absorvida pelas moléculas para quebrar e formar novas ligações químicas. **Especificação padrão**

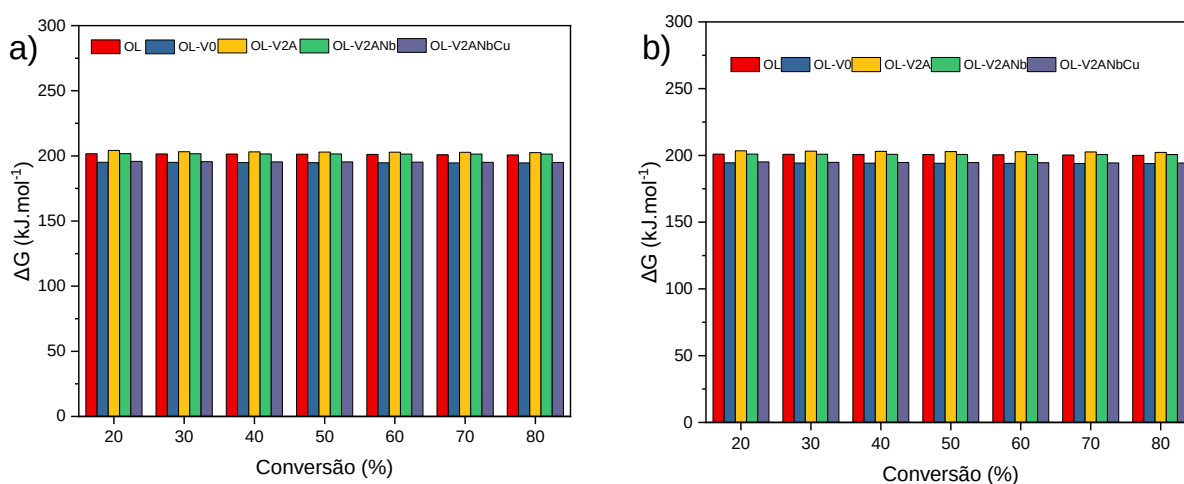
Figura 4.16: Variação de entalpia (ΔH) para os modelos OFW(a) e KAS(b) ($10^\circ\text{C. min}^{-1}$).



Fonte: Próprio autor.

Os valores na conversão de 50% de ΔG do OL e OL+V0, OL+V2A, OL+V2ANb e OL+V2ANbCu foram 201,3 kJ.mol⁻¹, 194,80 kJ.mol⁻¹, 202,97 kJ.mol⁻¹, 201,47 kJ.mol⁻¹ e 195,35 kJ.mol⁻¹ calculados pelos métodos OFW respectivamente. No entanto, para o modelo KAS foram 200,85 kJ.mol⁻¹, 194,12 kJ.mol⁻¹, 202,89 kJ.mol⁻¹, 200,76 kJ.mol⁻¹ e 194,63 kJ.mol⁻¹ para o OL, OL+V0, OL+V2A, OL+V2ANb e OL+V2ANbCu respectivamente. Esses valores de indica a facilidade de formação de produtos do óleo durante a pirólise. A Figura 4.17 mostra graficamente os resultados encontrados.

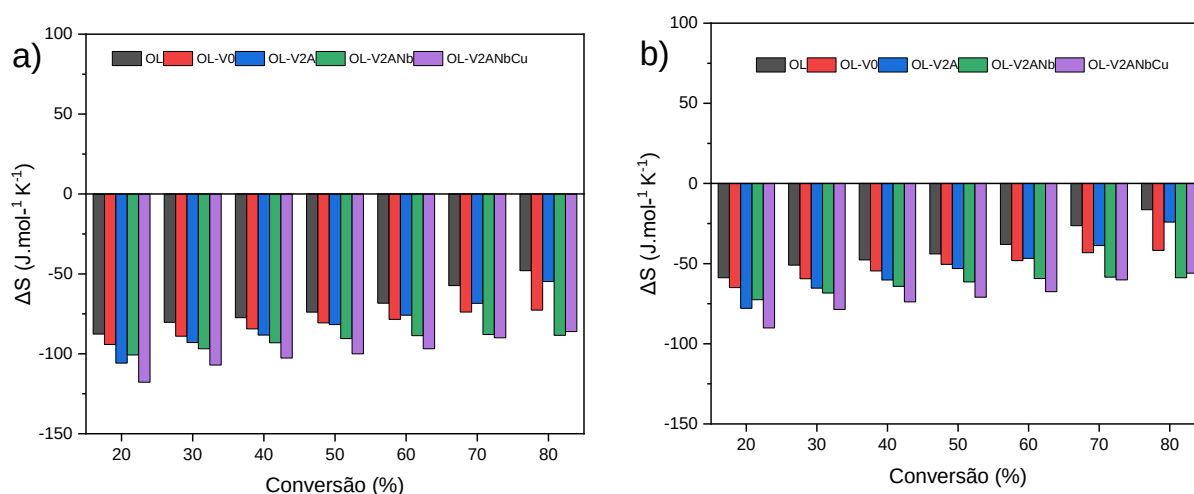
Figura 4.17: Variação de energia livre de Gibbs (ΔG) para os modelos OFW(a) e KAS(b) (10 °C. min⁻¹).



Fonte: Próprio autor

Observa-se que no óleo de cártamo com e sem catalisadores mostraram valores de entropia negativos nos dois modelos estudados, a Figura 4.18 mostra graficamente os resultados obtidos. Os valores negativos na variação de entropia indicam o grau de desordem do produto (GUPTA; MONDAL, 2019), significando que os produtos formados possuem menor grau de desordem. Deste modo, esses valores também indicam a aleatoriedade do produto formado a partir da quebra da ligação do reagente, sendo menor que o reagente inicial (KUMAR; UPADHYAY; MISHRA, 2020). Segundo a literatura, valores negativos de variação de entropia indicam o alinhamento bem definido de moléculas no complexo ativado. Como também, apontam baixa reatividade e resposta atrasada do sistema para formar o complexo ativado (SINGH et al., 2021). Os parâmetros termodinâmicos para as taxas de aquecimento 20, 30 e 40°C mostraram comportamento similar a 10°C m⁻¹, e podem ser visto na Tabela 6.5 a 6.7 do anexo desse trabalho.

Figura 4.18: Variação de entropia (ΔS) para os modelos OFW(a) e KAS(b) ($10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).



Fonte: Próprio autor.

4.3 Pirolise

Após o estudo cinético, a reação de pirólise térmica foi realizada com o óleo de cártamo, seguida das reações de pirólise catalítica, usando o óleo de cártamo com catalisadores V0, V2A, V2ANb e V2ANbCu. A Tabela 4.7 mostra o rendimento calculado para bio-óleo obtido em cada reação após os testes de pirólise.

Tabela 4.7: Rendimentos de massa nas reações de pirólise térmica e termocatalítica do óleo de cártamo.

Amostra	Rendimento em Massa (%)
OL	86,45
V0	61,14
V2A	61,94
V2ANb	81,23
V2ANbCu	59,45

Fonte: Próprio autor

O bio-óleo obtido nas reações de pirólise foi caracterizado por análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), conforme

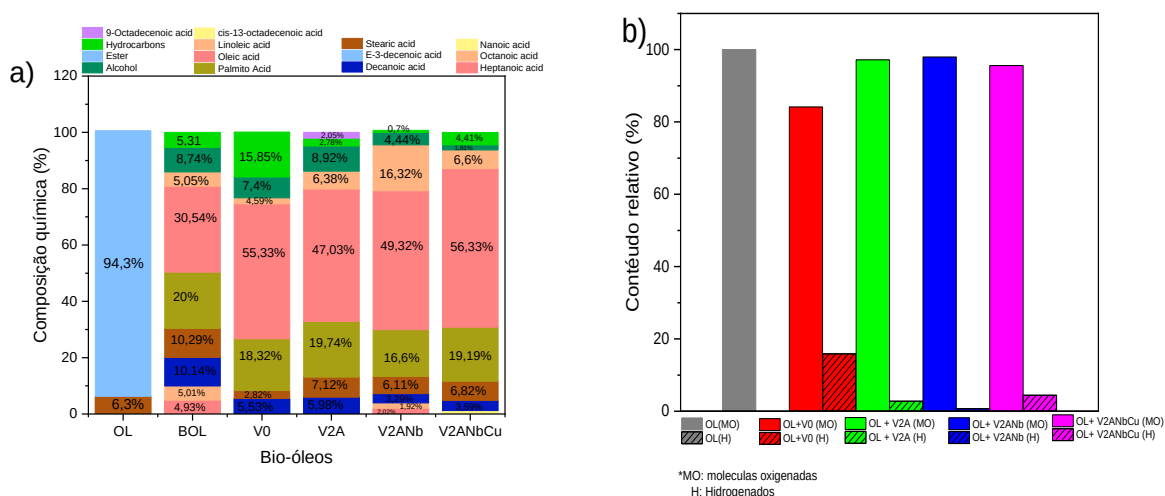
mostrado na Tabela 6.8, e por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ilustrado na Figura 4.20.

Os principais compostos presentes óleo bruto e bio-óleo são mostrados na Figura 4.19(a.) O óleo de cártamo bruto tem uma composição majoritária de ácido graxos, tais como: éster metílico do ácido 10-trans,12-cis-linoléico, éster metílico e diisooctil ftalato, conforme mostrado também na Tabela 6.8 em anexo a este trabalho. Após ser realização da pirólise térmica, observa-se que a pirólise termocatalítica a formação de compostos hidrogenados e oxigenados (Figura 4.19(b)), com predominância de compostos ácidos.

A pirólise termocatalítica usando V0 e V2ANbCu resultou em porcentagem de hidrocarbonetos 15,41% e 4,41% respectivamente. Já os demais catalisadores, V2A e V2ANb, apresentaram predominância os compostos ácidos em sua composição.

Na Tabela 4.8 são mostrados as frações de hidrocarbonetos no processo de pirólise térmica e termocatalítica. Observa-se que as conversões apresentaram faixas de carbono que se enquadra nas faixas de bioquerosene ($C_{11} - C_{15}$) e biodiesel ($C_{16} - C_{24}$). Na pirólise termocatalítica, foram formados 15,85%, 2,78% e 4,41% de hidrocarbonetos na faixa de biodiesel utilizando os catalisadores V0, V2A e V2ANbCu respectivamente, enquanto com V2ANb foram formados 0,7 % de hidrocarbonetos, dos quais estavam na faixa do bioquerosene. Já no processo térmico observa-se que a formação dos hidrocarbonetos está na faixa do biodiesel.

Figura 4.19: a) Compostos presente no bio-óleo, b) representação dos compostos oxigenados e hidrogenados presente no bio-óleo.



Fonte: Próprio autor.

Nota-se que as substâncias presentes em maior proporção nos processos catalíticos foram o ácido palmito e ácido decanoico. O ácido decanoico são os principais ácidos graxo saturado presente no óleo vegetais; sua presença indica que seus triglicerídeos foram decompostos em seus ácidos graxos. Observa-se também que 20% de ácido palmito foram produzidos na composição bio-óleo, denotando que esse bio-óleo formado apresenta alta estabilidade oxidativa em altas temperaturas e sendo altamente preferido nas indústrias alimentícia, lubrificantes e cosméticas (KAMMILI; YADAV, 2022b).

O catalisador VZANbCu apresentou 46,7% de ácido oleico, porém não obteve frações de hidrocarbonetos. O ácido oleico é bastante utilizado na produção de biodiesel nas reações de esterificação (STURT; VIEIRA; MOURA, 2019b). Sabe-se também que o alto teor de ácido oleico está diretamente relacionado a estabilidade, sendo requerida no processo industrial, pois desempenha um aumento da estabilidade oxidativa (FOLAYAN et al., 2019; NOGALES-DELGADO; ENCINAR; GONZÁLEZ CORTÉS, 2021b)

Geralmente, a presença de catalisador no processo de pirólise desempenha um papel fundamental, proporcionando rotas reacionais de descarboxilação e descarboxilação, que posteriormente se convertem em hidrocarbonetos. Verifica-se que os catalisadores estudados não tiveram boa conversão em hidrocarbonetos, porém tiveram

uma boa conversão em ácidos que são considerados estáveis (como ácido oleico, ácido esteárico e ácido palmito), os quais são bastante utilizados na indústria química.

Tabela 4.8: Frações de hidrocarbonetos obtidas nos processos de pirólise térmica e termocatalítica do óleo de cártamo.

Amostra/quantidade de Carbono	C5-C10 ¹	C11-C15 ²	C16-24 ³
OL	0	0	5,31
V0	0	0	15,85
V2A	0	0	2,78
V2ANb	0	0,73	0
V2ANbCu	0	0	4,41

Fonte: Próprio autor.

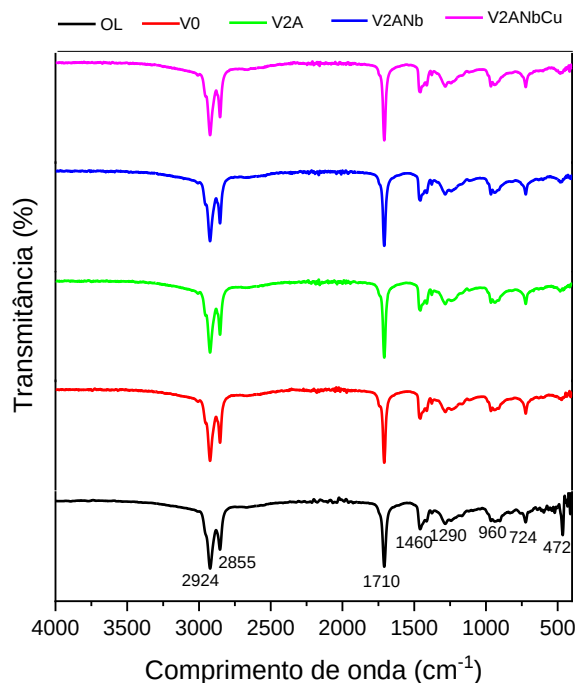
¹Faixa da biogasolina

²Faixa do bioquerosene

³Faixa do biodiesel

A Figura 4.20 mostra os resultados da análise de FTIR para os bio-óleos obtido através da pirólise térmica e termocatalítica. Observa-se que os materiais analisados apresentam algumas bandas em comum. A faixa de absorção $2930\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ corresponde às vibrações de estiramento do grupo C-H de hidrocarbonetos, alifáticos, aromáticos saturados e insaturados (SHAH et al., 2012; STANKOVIKJ; GARCIA-PEREZ, 2017). O pico em torno de 1710 cm^{-1} é referente à vibração de estiramento da dupla ligação C=O, presente em ésteres e ácidos carboxílicos (ADELAWON et al., 2021; SHAH et al., 2012). Já o pico em torno de 1464 cm^{-1} está associado à flexão das ligações C-H (HOIDY et al., 2010). Os picos de absorção na região de $1287\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao estiramento das ligações C-O de ácidos carboxílicos, álcoois ou ésteres, como também CO_2 presentes no ambiente (MIRO DE MEDEIROS et al., 2022; SUN et al., 2017). Também foram observadas bandas de baixas intensidades na faixa de $700\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, possivelmente relacionados ao alongamento das ligações C-C nas amostras de bio-óleo (VASU et al., 2020).

Figura 4.20: Espectros de infravermelho de amostras de óleo de cártamo e de bio-óleos obtidos por processos térmicos e termocatalítica, na presença de V0, V2A, V2ANb e V2ANbCu.



Fonte: Próprio autor.

Através da análise dos espectros de infravermelho das amostras de bio-óleo obtidas por processos termocatalítico, pode-se revelar a complexidade da composição do óleo e bio-óleo, indicando a presença de funções orgânicas oxigenadas e alifáticas (MIRO DE MEDEIROS et al., 2022). Dessa forma, a Tabela 4.9 lista as principais bandas de absorção e suas respectivas contribuições.

Tabela 4.9: Número de onda e suas atribuições presentes nos espectros de infravermelho das amostras de bio-óleo obtidas através da mistura do óleo de cártamo com catalisadores.

Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
Óleo e bio-óleo	2920–2855	Ligação de alongamento C-H
	1710	alongamento C=O de ácidos carboxílicos e cetonas
	1460	Flexão C-H
	1290- 960	Alongamento O-H, alongamento C-O(H) (ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos ou ésteres)
	724	Vibração dos compostos de cadeia de carbono saturada longa
	472	Estiramento C-C

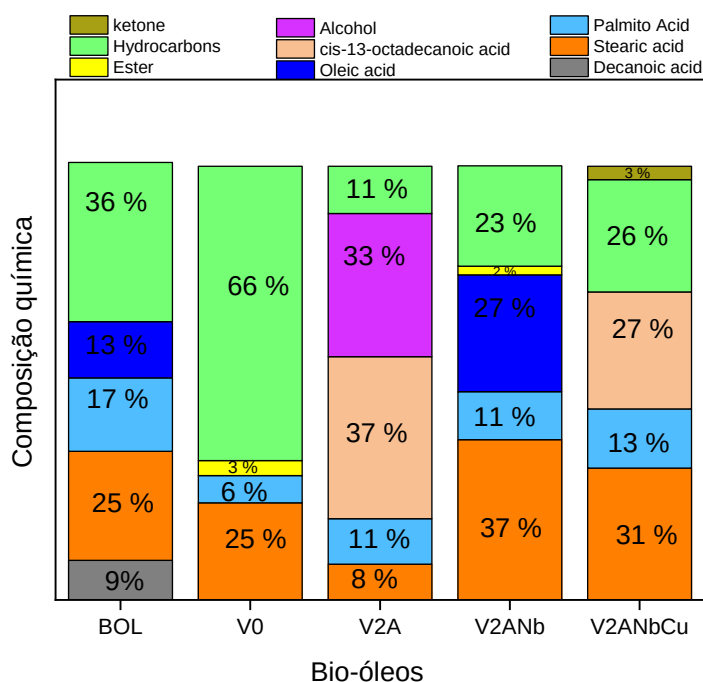
Fonte: Próprio autor.

As reações ocorridas durante e após a pirólise são complexas e difíceis de identificar, principalmente porque, no processo, foram utilizados catalisadores. Dependendo da acidez e do tamanho dos poros desses catalisadores, pode haver uma seletividade para diferentes tipos de transformações catalíticas. Isso pode resultar em uma seletividade tanto para a produção de ácidos quanto para a formação de hidrocarbonetos nas faixas de bioquerosene e biodiesel.

4.4 Hidrotratamento dos bio-óleos

Após a pirólise térmica e termocatalítica, os materiais foram submetidos ao processo de hidrotratamento, seguido pela análise de CG-MS. Espera-se que o processo de hidrogenação não apenas aumente o teor de hidrogênio, mas também reduza o teor de oxigênio presente nas moléculas do bio-óleo. Dessa forma, os principais resultados obtidos estão mostrados na Figura 4.21.

Figura 4.21: Composição química obtidos após o hidrotratamento.

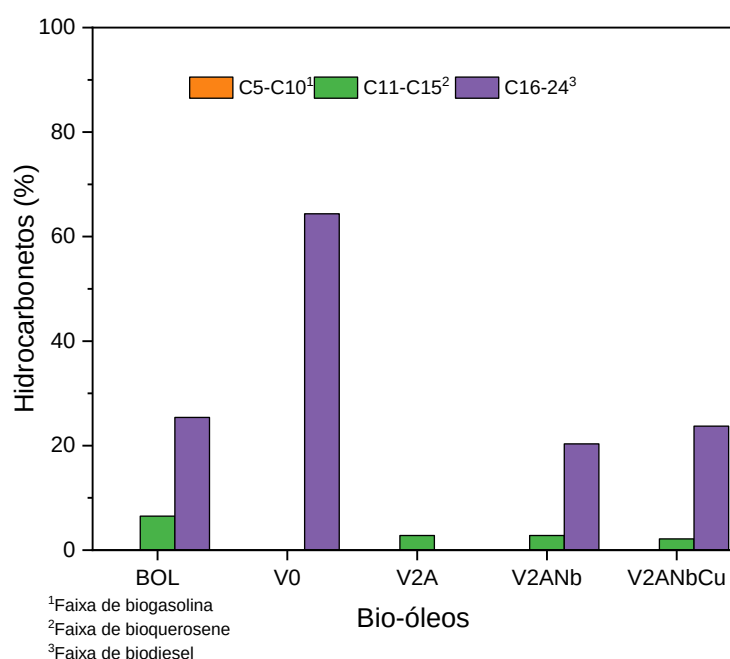


Fonte: Próprio autor.

Conforme mostrado na Figura 4.21, o processo de hidrogenação foi eficiente, apresentando maiores quantidades de hidrocarbonetos produzidos nos bio-óleos obtidos a partir da pirólise termocatalítica, em comparação com a pirólise térmica (BOL) (Figura 4.19(a)). A produção de bio-hidrocarbonetos alcançou 66%, 11%, 23% e 26% nos bio-óleos obtidos com os catalisadores V0, V2A, V2ANb e V2ANbCu, respectivamente, durante o processo de hidrogenação. Por outro lado, a hidrogenação do bio-óleo obtido por pirólise térmica apresentou 36% de conversão em bio-hidrocarbonetos. Observa-se que a composição do bio-óleo submetido à hidrogenação é um fator determinante para o produto final.

As moléculas dos hidrocarbonetos obtidos podem se enquadrar na faixa do biodiesel e do bioquerosene, como mostrado na Figura 4.22.

Figura 4.22: Frações de hidrocarbonetos obtidas no hidrotratamento dos bio-óleos.



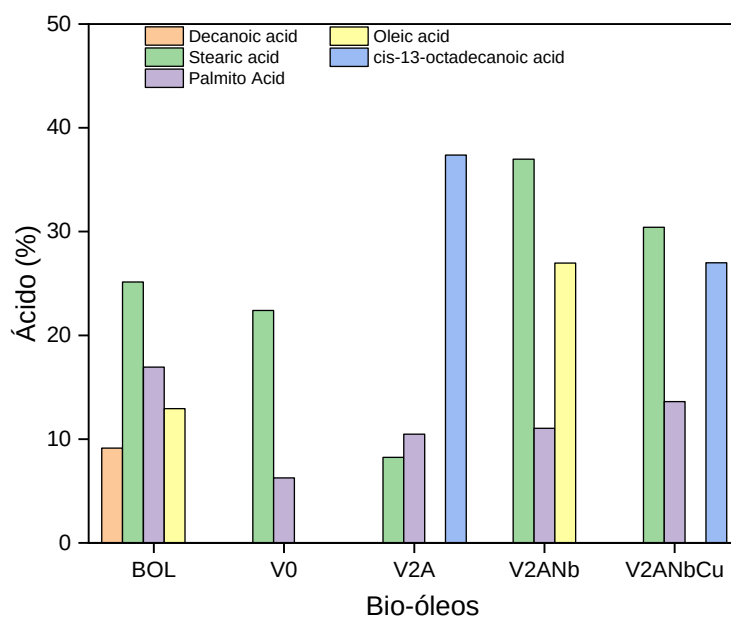
Fonte: Próprio autor.

O bio-óleo obtido a partir da pirólise catalisada por V0 apresentou os melhores resultados na obtenção de bio-hidrocarbonetos na faixa do biodiesel. Observa-se que o bio-óleo obtido na pirólise catalisada por V2A apresentou m baixo desempenho na produção de hidrocarbonetos. Na Tabela 6.5, presente no anexo deste trabalho, nota-se que a composição dos bio-óleos apresenta maiores concentrações de ácidos carboxílicos insaturados quando os catalisadores utilizados no processo de pirólise são V2A, V2ANb e V2ANbCu. O baixo rendimento na produção de hidrocarbonetos a partir dos ácidos graxos insaturados deve-se à presença das ligações C=C, que precisam ser saturadas, resultando em várias reações colaterais. No entanto, o aumento na porcentagem de ácidos graxos saturados durante a hidrogenação demonstra que o processo foi eficiente. Destaca-se que, apesar da baixa seletividade, a inserção dos óxidos metálicos na estrutura do sólido V2A melhora gradativamente a qualidade do bio-óleo para a produção de hidrocarbonetos.

Destaca-se que os ácidos obtidos, como mostrado na Figura 4.23, incluindo ácido esteárico, ácido palmítico e ácido oleico, apresentaram boas porcentagens de produção,

sendo de interesse para a indústria química. O ácido oleico desperta interesse específico industrialmente por sua boa estabilidade na presença de oxigênio, o que evita a polimerização espontânea, além de possuir um ponto de fusão inferior ao dos ácidos graxos saturados (PASQUAL LAVERDURA et al., 2023). Biodiesel de boa qualidade, com melhor estabilidade oxidativa para armazenamento prolongado, pode ser obtido a partir de fontes com alto teor de ácido oleico (IDRIS et al., 2017).

Figura 4.23: Composição ácida do bio-óleo obtida através do hidrotratamento.



Fonte: Próprio autor.

Segundo Sharma et al., (2020) o biodiesel obtido a partir de ácidos graxos saturados, como o ácido esteárico, apresenta um excelente índice de cetano e alta estabilidade oxidativa. Dessa forma, a qualidade do biodiesel está diretamente relacionada ao número de cetano, que indica a eficiência da ignição no motor.

CAPÍTULO V: CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusão

Com base nos resultados dos experimentos de caracterização, pode-se concluir que os dados confirmam a formação dos óxidos de nióbio e óxido de cobre nos catalisadores suportados V2ANb e V2ANbCu. Assim como a influência do tratamento ácido nos catalisadores, no qual alterou a composição química dos catalisadores com resultados compatíveis com os dados disponíveis na literatura.

A análise térmica dos materiais revelou uma redução na temperatura de degradação do óleo de cártamo na presença dos catalisadores V0, V2A, V2ANb e V2ANbCu. Os modelos cinéticos OFW e KAS demonstraram que todos os catalisadores reduziram consideravelmente a energia necessária para que as reações ocorressem, em comparação com o processo térmico. Entre eles, o catalisador V2ANbCu destacou-se pela melhor eficiência catalítica, diminuindo a energia de ativação da reação de $E_a = 156,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ na análise térmica para $E_a = 134,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ quando avaliado pelo modelo cinético OFW. Este modelo revelou-se o mais adequado para descrever o processo de degradação termocatalítica do óleo de cártamo.

Na pirólise, observou-se que todos os catalisadores contribuíram positivamente para a formação de bio-óleo, resultando na produção de hidrocarbonetos e ácidos, com uma predominância de compostos ácidos.

Após o hidrotratamento do bio-óleo resultante da pirólise térmica e termocatalítica, obteve-se uma conversão de 66% em hidrocarbonetos na faixa do diesel para o bio-óleo obtido com o catalisador V0. O catalisador V2ANbCu foi o que apresentou a melhor formação de hidrocarbonetos. Todos os catalisadores apresentaram maior porcentagens de ácido esterático. Ácido palmito e ácido oleico, sendo esses ácidos bastante utilizados na indústria química.

A utilização de vermiculita, tanto em sua forma natural quanto ativada, surge como uma alternativa promissora para a degradação de óleos vegetais, com destaque para o óleo de cártamo. Essa abordagem oferece uma estratégia eficaz para a produção de combustíveis sustentáveis e ácidos de valor comercial, especialmente por envolver catalisadores de baixo custo, o que favorece a produção industrial. Além disso, o uso do óxido de nióbio como fase ativa melhora o processo termocatalítico no sistema reacional e estimula o avanço de estudos científicos e tecnológicos sobre o nióbio no país, que é o maior produtor mundial desse metal.

5.2 Trabalhos futuros

1. Aplicar catalisadores com ativação ácida de 1 M e 3 M de HCl impregnados com óxidos de nióbio e cobre e testar sua eficácia com óleo de cártamo e outros óleos vegetais. Além de realizar os estudos cinéticos e pirolise.
2. Executar o hidrotratamento com os catalisadores sintetizados ao invés do Paládio (Pd)
3. Realizar a análise de BET para os catalisadores.
4. Aplicar os catalisadores sintetizados na degradação de polímeros.

REFERÊNCIAS

ADELAWON, B. O. et al. Comparison of the slow, fast, and flash pyrolysis of recycled maize-cob biomass waste, box-benhen process optimization and characterization studies for the thermal fast pyrolysis production of bio-energy. <https://doi.org/10.1080/00986445.2021.1957851>, v. 209, n. 9, p. 1246–1276, 2021.

AGARWAL, P.; AL-KHATTAF, S. S.; KLEIN, M. T. Molecular-Level Kinetic Modeling of Triglyceride Hydroprocessing. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 8, p. 7377–7384, 15 ago. 2019.

AHMAD, M. S. et al. Pyrolysis, kinetics analysis, thermodynamics parameters and reaction mechanism of *Typha latifolia* to evaluate its bioenergy potential. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 491–501, 1 dez. 2017.

AHMED, H. A. et al. Effect of Reaction Parameters on Catalytic Pyrolysis of Waste Cooking Oil for Production of Sustainable Biodiesel and Biojet by Functionalized Montmorillonite/Chitosan Nanocomposites. **ACS Omega**, v. 7, n. 5, p. 4585–4594, 8 fev. 2022.

ALAM, M. et al. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 469–479, 1 set. 2014.

ARAÚJO, A. M. DE M. et al. Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AIMCM-41. **Renewable Energy**, v. 101, p. 900–906, 1 fev. 2017.

ARAÚJO, A. M. M. et al. Fast Pyrolysis of Sunflower Oil in the Presence of Microporous and Mesoporous Materials for Production of Bio-Oil. **Catalysts** 2018, Vol. 8, Page 261, v. 8, n. 7, p. 261, 28 jun. 2018.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M. Synthesis and Properties of Lanthanide Incorporated Mesoporous Molecular Sieves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 218, n. 2, p. 462–467, 15 out. 1999.

ÅSBRINK, S.; NORRBY, L.-J. A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s. **urn:issn:0567-7408**, v. 26, n. 1, p. 8–15, 15 jan. 1970.

BAHADOR, F. et al. Enhancement of Biodiesel Production from Chicken Fat Using MgO and MgO@Na₂O Nanocatalysts. **Chemical Engineering & Technology**, v. 44, n. 1, p. 77–84, 1 jan. 2021.

BALASUNDRAM, V. et al. 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, 15 jun. 2018.

BALIMA, F. et al. Effect of the temperature on the structural and textural properties of a compressed K-vermiculite. **Chemical Engineering Science**, v. 134, p. 555–562, 29 set. 2015.

BASU, P. Pyrolysis. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical**

Design and Theory, p. 155–187, 1 jan. 2018.

BATISTA, L. M. B. et al. Solar photocatalytic application of NbO₂OH as alternative photocatalyst for water treatment. **Science of The Total Environment**, v. 596–597, p. 79–86, 15 out. 2017.

BATISTA, L. M. B. et al. PYROLYSIS of glycerol with modified vermiculite catalysts: Kinetic and PY-GC/MS. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, n. 6, p. 1929–1938, 30 set. 2019.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Purification of Natural Clays. **Developments in Clay Science**, v. 5, p. 213–221, 1 jan. 2013.

BHARDWAJ, G. et al. Kinetic analysis of the slow pyrolysis of paper wastes. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 4, p. 3087–3100, 1 fev. 2021.

BHOSALE, M. A.; BHANAGE, B. M. A facile one-step approach for the synthesis of uniform spherical Cu/Cu₂O nano- and microparticles with high catalytic activity in the Buchwald–Hartwig amination reaction. **RSC Advances**, v. 4, n. 29, p. 15122–15130, 24 mar. 2014.

BHOSALE, M. A.; KAREKAR, S. C.; BHANAGE, B. M. Room Temperature Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles: Morphological Evaluation and Their Catalytic Applications for Degradation of Dyes and C–N Bond Formation Reaction. **ChemistrySelect**, v. 1, n. 19, p. 6297–6307, 16 nov. 2016.

BIESEKI, L. et al. Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays. **Applied Clay Science**, v. 85, n. 1, p. 46–52, 1 nov. 2013.

BRAGA, T. P.; ESSAYEM, N.; VALENTINI, A. NON-CRYSTALLINE COPPER OXIDE HIGHLY DISPERSED ON MESOPOROUS ALUMINA: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY IN GLYCEROL CONVERSION TO ACETOL. **Química Nova**, v. 39, n. 6, p. 691–696, 1 jul. 2016.

BRAGA, V. S. et al. Catalyst materials based on Nb₂O₅ supported on SiO₂-Al₂O₃: Preparation and structural characterization. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 3, p. 690–695, 8 fev. 2005.

BRAGA, V. S. et al. Copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina: Synthesis, characterization, and application on diesel soot oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 247, n. 1, p. 68–77, 1 abr. 2007.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. C, p. 19–86, 1 jan. 2006.

BURCHAM, L. J.; DATKA, J.; WACHS, I. E. In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 29, p. 6015–6024, 22 jul. 1999.

CAI, J. et al. Research on the application of catalytic materials in biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 177, p. 106321, 1 jan. 2024.

CAMPOS FRAGA, M. M. et al. Fast Pyrolysis Oil Upgrading via HDO with Fe-Promoted Nb₂O₅-Supported Pd-Based Catalysts. **Energies**, v. 15, n. 13, p. 4762, 1 jul. 2022.

CAMPOS FRAGA, M. M. et al. Investigation of Nb₂O₅ and Its Polymorphs as Catalyst Supports for Pyrolysis Oil Upgrading through Hydrodeoxygenation. **Energy and Fuels**, v. 37, n. 14, p. 10474–10492, 20 jul. 2023.

CATRINCK, M. N. et al. One-step process to produce furfural from sugarcane bagasse over niobium-based solid acid catalysts in a water medium. **Fuel Processing Technology**, v. 207, p. 106482, 1 out. 2020.

CATRINESCU, C. et al. Selective methoxylation of limonene over ion-exchanged and acid-activated clays. **Applied Catalysis A: General**, v. 467, p. 38–46, 2 out. 2013.

CHEN, X. et al. Acid Leaching Vermiculite: A Multi-Functional Solid Catalyst with a Strongly Electrostatic Field and Brønsted Acid for Depolymerization of Cellulose in Water. **Molecules** 2022, **Vol. 27, Page 3149**, v. 27, n. 10, p. 3149, 14 maio 2022.

CHMIELARZ, L. et al. Acid-activated vermiculites as catalysts of the DeNO_x process. **Catalysis Today**, v. 191, n. 1, p. 25–31, 15 set. 2012.

CHONG, C. T. et al. Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 180, p. 1260–1267, 15 jan. 2019.

COSTA, D. S. et al. Study of nickel, lanthanum and niobium-based catalysts applied in the partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, v. 344, p. 15–23, 15 mar. 2020.

CUNHA, R. et al. The Stability of Anthocyanins and Their Derivatives through Clay Minerals: Revising the Current Literature. **Minerals** 2023, **Vol. 13, Page 268**, v. 13, n. 2, p. 268, 14 fev. 2023.

DA SILVA, I. A.; MOTA, C. J. A. Conversion of CO₂ to light olefins over iron-based catalysts supported on niobium oxide. **Frontiers in Energy Research**, v. 7, n. MAY, p. 49, 28 maio 2019.

DA SILVA, R. A. D. et al. Oil Quality and Yield of Different *Carthamus tinctorius* Cultivars: Promising Oilseeds for Biodiesel in Semi-Arid Regions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 98, n. 3, p. 241–251, 1 mar. 2021.

DASSANAYAKE, S. M. et al. Clay Mineral Composites as Environmental Catalysts. p. 343–371, 2023.

DE ALMEIDA BINO, M. C. et al. Structural and morphological characterization of Ti6Al4V alloy surface functionalization based on Nb₂O₅ thin film for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 557, p. 149739, 15 ago. 2021.

DE CARVALHO, G. S. G. et al. Nb₂O₅ supported in mixed oxides catalyzed mineralization process of methylene blue. **Heliyon**, v. 6, n. 6, p. e04128, 1 jun. 2020.

DE CARVALHO, J. H. L.; BREGADIOLLI, B. A.; DA SILVA-FILHO, L. C. Niobium compounds in transesterification reactions of soybean oil: A promising use of NbCl₅. **Orbital**, v. 10, n. 5, p. 423–429, 1 abr. 2018.

DE FREITAS PAULA, R. **Vermiculita**. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/vermiculita_sm_2018>. Acesso em: 10 jan. 2023.

DE LACERDA, J. G. P. et al. Characterization of biodiesel from frying oil obtained by hydro-esterification using vermiculite as heterogeneous catalyst. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, n. 6, p. 2045–2052, 30 set. 2019.

DE OLIVEIRA, C. V. K. et al. Chemical characterization of oil and biodiesel from four safflower genotypes. **Industrial Crops and Products**, v. 123, p. 192–196, 1 nov. 2018.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716, 1 dez. 2018.

DIONIZIO, D. G. B. et al. Enhancement of hydrodeoxygenation catalytic performance through the addition of copper to molybdenum oxide-based catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 536, p. 112882, 1 fev. 2023.

DONG, L. et al. Comparison of two multifunctional catalysts [M/Nb₂O₅ (M = Pd, Pt)] for one-pot hydrodeoxygenation of lignin. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 23, p. 6129–6136, 26 nov. 2018.

DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 639–642, 1 nov. 1962.

E, J. et al. Effect of different technologies on combustion and emissions of the diesel engine fueled with biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 620–647, 1 dez. 2017a.

E, J. et al. Effect of different technologies on combustion and emissions of the diesel engine fueled with biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 620–647, 1 dez. 2017b.

EDMUNDS, C. W. et al. Vapor-Phase Stabilization of Biomass Pyrolysis Vapors Using Mixed-Metal Oxide Catalysts. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 7, p. 7386–7394, 1 abr. 2019.

EL-SAYED, S. A.; KHASS, T. M.; MOSTAFA, M. E. Thermal degradation behaviour and chemical kinetic characteristics of biomass pyrolysis using TG/DTG/DTA techniques. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 15, p. 17779–17803, 1 ago. 2024.

FAHMY, T. Y. A. et al. Biomass pyrolysis: past, present, and future. **Environment, Development and Sustainability**, v. 22, n. 1, p. 17–32, 1 jan. 2020.

FERNANDES DE OLIVEIRA UGARTE, J. et al. CAPÍTULO 38 Vermiculita. 2005.

FIORE, A. M. et al. Partial Hydrogenation of Soybean and Waste Cooking Oil Biodiesel over Recyclable-Polymer-Supported Pd and Ni Nanoparticles. **Catalysts**, v. 12, n. 5, p. 506, 1 maio 2022.

FISCHER, O.; LEMAIRE, R.; BENSAXHRIA, A. Thermogravimetric analysis and kinetic modeling of the pyrolysis of different biomass types by means of model-fitting, model-free and network modeling approaches. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1–23, 21 mar. 2024.

FLEMMER, A. C.; FRANCHINI, M. C.; LINDSTRÖM, L. I. Description of safflower (*Carthamus tinctorius*) phenological growth stages according to the extended BBCH scale. **Annals of Applied Biology**, v. 166, n. 2, p. 331–339, 1 mar. 2015.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry**, v. 70A, n. 6, p. 487, nov. 1966.

FOLAYAN, A. J. et al. Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass. **Energy Reports**, v. 5, p. 793–806, 1 nov. 2019.

FOO, G. S. et al. Role of Lewis and brønsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 3180–3192, 5 set. 2014.

GAJERA, Z. R. et al. Kinetics of co-gasification of rice husk biomass and high sulphur petroleum coke with oxygen as gasifying medium via TGA. **Bioresource Technology Reports**, v. 11, p. 100479, 1 set. 2020.

GOLLAKOTA, A. R. K. et al. A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1543–1568, 1 maio 2016.

GOMES, G. H. M.; MOHALLEM, N. D. S. Insights into the TT-Nb₂O₅ crystal structure behavior. **Materials Letters**, v. 318, p. 132136, 1 jul. 2022.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 504–517, 1 fev. 2008.

GUPTA, G. K.; MONDAL, M. K. Kinetics and thermodynamic analysis of maize cob pyrolysis for its bioenergy potential using thermogravimetric analyzer. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, n. 4, p. 1431–1441, 30 ago. 2019.

GUPTA, N. K.; FUKUOKA, A.; NAKAJIMA, K. Amorphous Nb₂O₅ as a Selective and

Reusable Catalyst for Furfural Production from Xylose in Biphasic Water and Toluene. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 4, p. 2430–2436, 7 abr. 2017.

HALL, C. Overview of the Oilseed Safflower (*Carthamus tinctorius* L.). **Reference Module in Food Science**, 1 jan. 2016.

HARRAZ, H. Z.; HAMDY, M. M. Interstratified vermiculite–mica in the gneiss–metapelite–serpentine rocks at Hafafit area, Southern Eastern Desert, Egypt: From metasomatism to weathering. **Journal of African Earth Sciences**, v. 58, n. 2, p. 305–320, 1 set. 2010a.

HARRAZ, H. Z.; HAMDY, M. M. Interstratified vermiculite–mica in the gneiss–metapelite–serpentine rocks at Hafafit area, Southern Eastern Desert, Egypt: From metasomatism to weathering. **Journal of African Earth Sciences**, v. 58, n. 2, p. 305–320, 1 set. 2010b.

HATFIELD, A. K. Vermiculite 2018. [s.d.].

HILLIER, S.; MARWA, E. M. M.; RICE, C. M. On the mechanism of exfoliation of ‘Vermiculite’. **Clay Minerals**, v. 48, n. 4, p. 563–582, set. 2013.

HOANG, A. T. et al. Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. **Fuel Processing Technology**, v. 223, p. 106997, 1 dez. 2021.

HOIDY, W. H. et al. Chemical Synthesis and Characterization of Palm Oil-Based Difatty Acyl Thiourea. **Journal of Oleo Science**, v. 59, n. 5, p. 229–233, 2010.

HONGO, T. et al. Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability. **Applied Clay Science**, v. 70, p. 74–78, 1 dez. 2012a.

HONGO, T. et al. Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability. **Applied Clay Science**, v. 70, p. 74–78, 1 dez. 2012b.

HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H. et al. Safflower-based biorefinery producing a broad spectrum of biofuels and biochemicals: A life cycle assessment perspective. **Science of The Total Environment**, v. 802, p. 149842, 1 jan. 2022.

JING, Y. et al. Highly efficient Nb₂O₅ catalyst for aldol condensation of biomass-derived carbonyl molecules to fuel precursors. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 8, p. 1168–1177, 1 ago. 2019.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and biochemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 945–967, 1 abr. 2017.

KADIRVEL, P. et al. Marker-assisted selection for fast-track breeding of high oleic lines in safflower (*Carthamus tinctorius* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 158, p. 112983, 15 dez. 2020.

KAMMILI, A.; YADAV, P. Enhancing oleic acid and oil content in low oil and oleic type Indian safflower (*Carthamus tinctorius* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 175, p. 114254, 1 jan. 2022a.

KAMMILI, A.; YADAV, P. Enhancing oleic acid and oil content in low oil and oleic type Indian safflower (*Carthamus tinctorius* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 175, p. 114254, 1 jan. 2022b.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126–1140, 1 maio 2016.

KANG, S. et al. Sustainable production of fuels and chemicals from biomass over niobium based catalysts: A review. **Catalysis Today**, v. 374, p. 61–76, 15 ago. 2021a.

KANG, S. et al. Sustainable production of fuels and chemicals from biomass over niobium based catalysts: A review. **Catalysis Today**, v. 374, p. 61–76, 15 ago. 2021b.

KAROD, M. et al. Clay-catalyzed in situ pyrolysis of cherry pits for upgraded biofuels and heterogeneous adsorbents as recoverable by-products. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 1, p. 1–13, 24 jun. 2022.

KHALID, R.; DIN, M. I.; HUSSAIN, Z. A comparative study on kinetic and thermodynamic studies for pyrolysis of corn-cob with and without aluminium oxides catalyst using thermogravimetric analysis. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 46, n. 1, p. 2738–2749, 31 dez. 2024.

KIATKITTIPONG, W. et al. Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of relevant refining palm oil. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 16–26, 1 dez. 2013.

KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal Analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, n. 4, 1956.

KOMADEL, P. Acid activated clays: Materials in continuous demand. **Applied Clay Science**, v. 131, p. 84–99, 1 out. 2016.

KONG, L. et al. Catalytic hydrotreatment of kraft lignin into aromatic alcohols over nickel-rhenium supported on niobium oxide catalyst. **Bioresource Technology**, v. 299, p. 122582, 1 mar. 2020.

KONGTO, P. et al. Physicochemical characteristics of rubberwood biomass and its thermal decomposition kinetics for thermochemical conversion applications. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 149, n. 15, p. 8097–8112, 1 ago. 2024.

KORICHI, S. et al. The effect of microwave irradiation and conventional acid activation on the textural properties of smectite: Comparative study. **Applied Clay Science**, v. 59–60, p. 76–83, 1 maio 2012.

KREISSL, H. T. et al. Structural Studies of Bulk to Nanosize Niobium Oxides with

Correlation to Their Acidity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 36, p. 12670–12680, 13 set. 2017.

KUMAR, M.; UPADHYAY, S. N.; MISHRA, P. K. Effect of Montmorillonite clay on pyrolysis of paper mill waste. **Bioresource Technology**, v. 307, p. 123161, 1 jul. 2020.

KURIAN, M.; KAVITHA, S. **A Review on the Importance of Pillared Interlayered Clays in Green Chemical Catalysis**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.iosrjournals.org>.

KWON, J. et al. ZnO/CuO/M (M = Ag, Au) Hierarchical Nanostructure by Successive Photoreduction Process for Solar Hydrogen Generation. **Nanomaterials** **2018**, Vol. **8**, Page **323**, v. 8, n. 5, p. 323, 12 maio 2018.

LEAL, G. F. et al. Design of Nickel Supported on Water-Tolerant Nb₂O₅ Catalysts for the Hydrotreating of Lignin Streams Obtained from Lignin-First Biorefining. **iScience**, v. 15, p. 467–488, 31 maio 2019.

LI, K. et al. Fe-, Ti-, Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 800–809, 1 jun. 2017.

LI, P. et al. Bio-oil from biomass fast pyrolysis: Yields, related properties and energy consumption analysis of the pyrolysis system. **Journal of Cleaner Production**, v. 328, p. 129613, 15 dez. 2021.

LI, S. et al. Catalytic fast pyrolysis of enzymatic hydrolysis lignin over Lewis-acid catalyst niobium pentoxide and mechanism study. **Bioresource Technology**, v. 316, p. 123853, 1 nov. 2020.

LIU, H. et al. A hybrid kinetic and optimization approach for biomass pyrolysis: The hybrid scheme of the isoconversional methods, DAEM, and a parallel-reaction mechanism. **Energy Conversion and Management**, v. 208, p. 112531, 15 mar. 2020a.

LIU, H. et al. Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl Stearate and Microbial Lipids to Diesel-Range Alkanes over Pd/HPA-SiO₂ Catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 39, p. 17440–17450, 30 set. 2020b.

LIU, L.; GUAN, L. L.; YANG, Y. X. A review of fatty acids and genetic characterization of safflower (*Carthamus Tinctorius* L.) seed oil. **World Journal of Traditional Chinese Medicine**, v. 2, n. 2, p. 48–52, 1 abr. 2016.

LOPES, O. F. et al. ÓXIDOS DE NÍOBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb₂O₅ E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NIOBIUM OXIDES: AN OVERVIEW OF THE SYNTHESIS OF Nb₂O₅ AND ITS APPLICATION IN. **Quim. Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015a.

LOPES, O. F. et al. ÓXIDOS DE NÍOBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb₂O₅ E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NIOBIUM OXIDES: AN OVERVIEW OF THE SYNTHESIS OF Nb₂O₅ AND ITS APPLICATION IN. **Quim. Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015b.

MAIA, A. A. D.; DE MORAIS, L. C. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 157–163, 1 mar. 2016.

MAJUMDAR, D.; GHOSH, S. Recent advancements of copper oxide based nanomaterials for supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, v. 34, p. 101995, 1 fev. 2021.

MAJUMDER, T. et al. Electrophoretic deposition of metal-organic framework derived porous copper oxide anode for lithium and sodium ion rechargeable cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 879, p. 160462, 25 out. 2021.

MANGONI, A. P.; DIAS, P. M.; LEOPOLDO CONSTANTINO, V. R. A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação. **Eclética Química**, v. 40, n. 1, p. 192–203, 2015.

MANSIR, N. et al. **Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review**. **Energy Conversion and Management** Elsevier Ltd, , 2017.

MANUEL RÊGO SILVA, J. et al. Evaluation of the kinetic and thermodynamic parameters in catalytic pyrolysis process of sunflower oil using Al-MCM-41 and zeolite H-ZSM-5. **Fuel**, v. 333, p. 126225, 1 fev. 2023.

MARCOS, C.; RODRIGUEZ, I. Structural changes on vermiculite treated with methanol and ethanol and subsequent microwave irradiation. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 304–314, 1 abr. 2016.

MARDHIAH, H. H. et al. Investigation of carbon-based solid acid catalyst from *Jatropha curcas* biomass in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 144, p. 10–17, 15 jul. 2017.

MIRO DE MEDEIROS, A. et al. Catalytic pyrolysis of coconut oil with Ni/SBA-15 for the production of bio jet fuel. **RSC Advances**, v. 12, n. 16, p. 10163–10176, 31 mar. 2022.

MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Thermal and catalytic pyrolysis of pine sawdust (*Pinus ponderosa*) and Gulmohar seed (*Delonix regia*) towards production of fuel and chemicals. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 2, p. 139–149, 1 ago. 2019.

MORAES, D. S. et al. New sodium activated vermiculite process. Testing on Cu²⁺ removal from tailing dam waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, p. 34–38, 15 mar. 2019.

MOREIRA, J. D. B. D. et al. Uso de compostos de nióbio como catalisadores na produção de biocombustíveis: uma revisão. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 8, n. 1, 12 jan. 2022.

MUNYENTWALI, A.; LI, H.; YANG, Q. **Review of advances in bifunctional solid acid/base catalysts for sustainable biodiesel production**. **Applied Catalysis A: General** Elsevier B.V., , 5 mar. 2022.

MUTSENGERERE, S. et al. A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 104, p. 328–336, 1 abr. 2019.

NARNAWARE, S. L.; PANWAR, N. L. Kinetic study on pyrolysis of mustard stalk using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 17, p. 100942, 1 fev. 2022.

NGUETNKAM, J. P. et al. Alteration of cameroonian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents. **Applied Clay Science**, v. 52, n. 1–2, p. 122–132, 1 abr. 2011.

NICO, C. et al. Sintered NbO Powders for Electronic Device Applications. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 4879–4886, 2011.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 1 jul. 2016.

NOGALES-DELGADO, S.; ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ CORTÉS, Á. High oleic safflower oil as a feedstock for stable biodiesel and biolubricant production. **Industrial Crops and Products**, v. 170, p. 113701, 15 out. 2021a.

NOGALES-DELGADO, S.; ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ CORTÉS, Á. High oleic safflower oil as a feedstock for stable biodiesel and biolubricant production. **Industrial Crops and Products**, v. 170, p. 113701, 15 out. 2021b.

OH, S. et al. Fast hydrolysis of biomass Conversion: A comparative review. **Bioresource Technology**, v. 342, p. 126067, 1 dez. 2021.

OLIVEIRA, J. L. F. et al. Clay-supported zinc oxide as catalyst in pyrolysis and deoxygenation of licuri (*Syagrus coronata*) oil. **Renewable Energy**, v. 168, p. 1377–1387, 1 maio 2021a.

OLIVEIRA, J. L. F. et al. Clay-supported zinc oxide as catalyst in pyrolysis and deoxygenation of licuri (*Syagrus coronata*) oil. **Renewable Energy**, v. 168, p. 1377–1387, 1 maio 2021b.

ONG, H. C. et al. A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A TG-FTIR approach. **Energy Conversion and Management**, v. 209, p. 112634, 1 abr. 2020.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, nov. 1965.

OZAWA, T. Non-isothermal kinetics and generalized time. **Thermochimica Acta**, v. 100, n. 1, p. 109–118, 1 maio 1986.

PENTRÁK, M. et al. Changes in layer charge of clay minerals upon acid treatment as

obtained from their interactions with methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 55, p. 100–107, 1 jan. 2012a.

PENTRÁK, M. et al. Changes in layer charge of clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 55, p. 100–107, 1 jan. 2012b.

PESTANA, C. F. M. et al. Metal-Supported Niobium Catalysts Investigation for Conversion of Bio-Renewable Glycerol to Organic Compounds. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 10, p. 1154–1162, 2022.

POUYA, E. S. et al. Batch adsorptive removal of benzoic acid from aqueous solution onto modified natural vermiculite: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 199–215, 25 nov. 2015.

PUGAZHENDHI, A. et al. Optimization, kinetic and thermodynamic studies on sustainable biodiesel production from waste cooking oil: An Indian perspective. **Fuel**, v. 273, p. 117725, 1 ago. 2020.

QIU, G. et al. Highly active niobium-loaded montmorillonite catalysts for the production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose. **Green Chemistry**, v. 21, n. 14, p. 3930–3939, 2019.

RADINA, V. R.; MANYAKIN, M. D.; KURGANSKII, S. I. Electronic Structure and X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy of Copper Oxides. **Inorganic Materials**, v. 59, n. 10, p. 1111–1117, 1 out. 2023.

RAHMAN, M. M. et al. Hydrothermally prepared Ag₂O/CuO nanomaterial for an efficient chemical sensor development for environmental remediation. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 1–9, 1 dez. 2018.

RAMEEZ KHAN, R. M. et al. Copper oxide nanoparticles: a heterogeneous catalyst for synthesis of 3-(2-chlorophenyl)-2,4-pentadione. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, 16 dez. 2021.

RANI, R. A. et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 38, p. 15683–15703, 9 set. 2014.

RITZ, M.; VALÁŠKOVÁ, M. Infrared and Raman spectroscopy of three commercial vermiculites doped with cerium dioxide nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 201, p. 39–45, 5 ago. 2018.

RUIZ, E. et al. Electronic structure and properties of Cu₂O. 1997.

SÁNCHEZ, M. A. et al. Selective hydrogenation of fatty acids and methyl esters of fatty acids to obtain fatty alcohols—a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 1, p. 27–42, 1 jan. 2017.

SANTOS, S. S. G. et al. Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with

nitric acid. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 286–294, 1 fev. 2015a.

SANTOS, S. S. G. et al. Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 286–294, 1 fev. 2015b.

SERRA, A. C. S. et al. Reviewing the use of zeolites and clay based catalysts for pyrolysis of plastics and oil fractions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** 2022 40:2, v. 40, n. 2, p. 287–319, 4 ago. 2022.

ŠESTÁK, J.; BERGGREN, G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 3, n. 1, p. 1–12, 1 out. 1971.

SHAH, A. et al. Physicochemical properties of bio-oil and biochar produced by fast pyrolysis of stored single-pass corn stover and cobs. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 348–352, 1 dez. 2012.

SHAO, Y. et al. Pd/Nb₂O₅/SiO₂ Catalyst for the Direct Hydrodeoxygenation of Biomass-Related Compounds to Liquid Alkanes under Mild Conditions. **ChemSusChem**, v. 8, n. 10, p. 1761–1767, 11 maio 2015.

SHARMA, J. et al. Microalgal consortia for municipal wastewater treatment – Lipid augmentation and fatty acid profiling for biodiesel production. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 202, p. 111638, 1 jan. 2020.

SIDDIKI, S. M. A. H. et al. Lewis Acid Catalysis of Nb₂O₅ for Reactions of Carboxylic Acid Derivatives in the Presence of Basic Inhibitors. **ChemCatChem**, v. 11, n. 1, p. 383–396, 9 jan. 2019.

SILVA, A. A. L. et al. Catalytic cracking of sunflower oil under Zr catalysts using thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 643–651, 1 jan. 2018.

SILVA, A. O. S. et al. Development of HZSM-12 zeolite for catalytic degradation of high-density polyethylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 244, p. 1–6, 15 maio 2017.

SILVA, G. C. R.; DE ANDRADE, M. H. C. Simulation of deoxygenation of vegetable oils for diesel-like fuel production in continuous reactor. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 3, p. 1843–1857, 1 fev. 2023.

SINGH, R. et al. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors for selective production of phenolic monomers over metal oxide modified alumina catalysts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 111518, 1 dez. 2023.

SINGH, S. et al. Studies on individual pyrolysis and co-pyrolysis of corn cob and polyethylene: Thermal degradation behavior, possible synergism, kinetics, and thermodynamic analysis. **Science of The Total Environment**, v. 783, p. 147004, 20 ago. 2021.

SKRODCZKY, K. et al. Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts. **Communications Chemistry** **2019** **2:1**, v. 2, n. 1, p. 1–11, 13 nov. 2019.

SOLAK, A.; RUTKOWSKI, P. The effect of clay catalyst on the chemical composition of bio-oil obtained by co-pyrolysis of cellulose and polyethylene. **Waste Management**, v. 34, n. 2, p. 504–512, 1 fev. 2014.

SONI, A. et al. Recent advances in copper oxide nanocatalyzed CC cross-coupling transformations. **Results in Chemistry**, v. 4, p. 100513, 1 jan. 2022.

SOUZA, T. E. et al. Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. **Catalysis Today**, v. 254, p. 83–89, 1 out. 2015.

STANKOVÍKJ, F.; GARCIA-PEREZ, M. TG-FTIR Method for the Characterization of Bio-oils in Chemical Families. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 2, p. 1689–1701, 16 fev. 2017.

STANLEY WHITTINGHAM, M. Transport properties of the mineral vermiculite. **Solid State Ionics**, v. 32–33, n. PART 1, p. 344–349, 1 fev. 1989.

STAWIŃSKI, W. et al. Sustainable adsorbents formed from by-product of acid activation of vermiculite and leached-vermiculite-LDH hybrids for removal of industrial dyes and metal cations. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 6–14, 1 set. 2018a.

STAWIŃSKI, W. et al. Sustainable adsorbents formed from by-product of acid activation of vermiculite and leached-vermiculite-LDH hybrids for removal of industrial dyes and metal cations. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 6–14, 1 set. 2018b.

STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102866, 1 fev. 2019a.

STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102866, 1 fev. 2019b.

SUN, Z. et al. Thermogravimetric and kinetics investigation of pine wood pyrolysis catalyzed with alkali-treated CaO/ZSM-5. **Energy Conversion and Management**, v. 146, p. 182–194, 15 ago. 2017.

TAGUSAGAWA, C. et al. Synthesis and catalytic properties of porous Nb–Mo oxide solid acid. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 358–363, 30 abr. 2011.

TAMURA, M.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Recent Developments of Heterogeneous Catalysts for Hydrogenation of Carboxylic Acids to their Corresponding Alcohols. **Asian Journal of Organic Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 126–143, 1 fev. 2020.

TIAN, Y. et al. **A review on solid acid catalysis for sustainable production of levulinic acid and levulinate esters from biomass derivatives**. **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 dez. 2021.

TOURNASSAT, C. et al. Surface Properties of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, v. 6, p. 5–31, 1 jan. 2015.

UKAEW, S. et al. Full Chain Life Cycle Assessment of Greenhouse Gases and Energy Demand for Canola-Derived Jet Fuel in North Dakota, United States. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 5, p. 2771–2779, 2 maio 2016.

VALÁŠKOVÁ, M. et al. Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use. **Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application**, 12 set. 2012.

VALENCIA-BALVÍN, C. et al. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 133–140, 1 jan. 2014.

VASU, H. et al. Insight into Co-pyrolysis of Palm Kernel Shell (PKS) with Palm Oil Sludge (POS): Effect on Bio-oil Yield and Properties. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 11, p. 5877–5889, 1 nov. 2020.

VIDYASAGAR, C. C. et al. Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of Cu–ZnO, Cu–CdO and CuO nanoparticles. **Powder Technology**, v. 214, n. 3, p. 337–343, 25 dez. 2011.

VIDYASAGAR, C. C. et al. Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of CuO nanoparticles. **Nano-Micro Letters**, v. 4, n. 2, p. 73–77, 1 jun. 2012.

WANG, F. et al. Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb₂O₅ catalyst in organic solvent. **Carbohydrate Research**, v. 368, p. 78–83, 7 mar. 2013a.

WANG, L. et al. TiO₂ supported on silica nanolayers derived from vermiculite for efficient photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 216, p. 95–103, 1 nov. 2013b.

WANG, L. et al. Insights into the physicochemical characteristics from vermiculite to silica nanosheets. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 17–23, 1 nov. 2016.

WĘGRZYN, A. et al. Study of adsorptive materials obtained by wet fine milling and acid activation of vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 155, p. 37–49, 1 abr. 2018.

XIN, Y. et al. Correlation of the catalytic performance with Nb₂O₅ surface properties in the hydrodeoxygenation of lignin model compound. **Journal of Catalysis**, v. 375, p. 202–212, 1 jul. 2019.

XU, Y.; CHEN, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. 2013.

XUE, Y.; BAI, X. Synergistic enhancement of product quality through fast co-pyrolysis of acid pretreated biomass and waste plastic. **Energy Conversion and Management**, v. 164, p. 629–638, 15 maio 2018.

- YANG, H. et al. Preparation of porous material from talc by mechanochemical treatment and subsequent leaching. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 3–4, p. 290–297, 1 mar. 2006.
- YANG, J. H. et al. TiO₂-pillared clays with well-ordered porous structure and excellent photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 5, n. 11, p. 8210–8215, 2015.
- YANG, X. et al. Kinetics of pressure leaching of niobium ore by sulfuric acid. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 45, p. 218–222, 1 jul. 2014.
- YAO, X. et al. Catalytic hydrothermal deoxygenation of lipids and fatty acids to diesel-like hydrocarbons: a review. **Green Chemistry**, v. 23, n. 3, p. 1114–1129, 15 fev. 2021.
- YESILYURT, M. K. et al. The production of biodiesel from safflower (*Carthamus tinctorius* L.) oil as a potential feedstock and its usage in compression ignition engine: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, p. 109574, 1 mar. 2020.
- YI, T.-F. et al. A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors. **Nano Energy**, v. 85, p. 105955, jul. 2021.
- YU, X. BIAO et al. Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 369, n. 1, p. 344–351, 1 mar. 2012.
- ZANÃO JÚNIOR, L. A. et al. Seed productivity, oil content and accumulation of macronutrients in safflower (*Carthamus tinctorius* L.) genotypes in subtropical region. **Australian Journal of Crop Science**, v. 11, n. 10, p. 1254–1260, 2017.
- ZHANG, Z.; XU, H.; LI, H. Insights into the catalytic performance of Ni/Nb₂O₅ catalysts for vanillin hydrodeoxygenation in aqueous phase: The role of Nb₂O₅ crystal structures. **Fuel**, v. 324, p. 124400, 15 set. 2022.
- ZHOU, C. et al. Recent advances in niobium-based semiconductors for solar hydrogen production. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 419, p. 213399, 15 set. 2020.
- ZHOU, X. et al. Towards a better understanding of medicinal uses of *Carthamus tinctorius* L. in traditional Chinese medicine: A phytochemical and pharmacological review. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 151, n. 1, p. 27–43, 10 jan. 2014.
- ZHOU, Y. et al. Tuning the selectivity of natural oils and fatty acids/esters deoxygenation to biofuels and fatty alcohols: A review. **Green Energy & Environment**, v. 8, n. 3, p. 722–743, 1 jun. 2023.
- ZHU, X. et al. Combining torrefaction pretreatment and co-pyrolysis to upgrade biochar derived from bio-oil distillation residue and walnut shell. **Energy Conversion and Management**, v. 199, p. 111970, 1 nov. 2019.
- ZHU, Y. et al. Catalytic pyrolysis of cellulose over solid acidic catalysts: an environment-

friendly method for furan production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 11, n. 6, p. 2695–2702, 1 dez. 2021.

ZHUANG, X. et al. Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 68–75, 1 jan. 2016.

MATERIAL SUPPLEMENTAR

Tabela 6.1: Composição química dos materiais através da análise FRX.

Amostras	Massa (%)											
	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	CuO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	Cl
VO	43,59	-	11,61	16,92	14,5	1,6	2,53	-	0,21	5,84	1,89	0,21
V1A	67,71	-	7,37	11,00	7,7	-	0,11	-	-	-	1,69	0,5
V2A	74,56	-	4,97	7,17	5,2	1,4	-	-	0,28	2,10	1,38	2,30
V3A	76,26	-	4,27	6,83	4,3	1,1	0,15	-	0,29	1,69	1,40	3,02
V0Nb	36,84	14,18	10,47	11,32	10,90	2,7	3,06	-	1,59	-	-	0,46
V1ANb	55,08	12,88	6,84	7,73	6	2,30	1,15	-	2,02	2,95	1,68	0,22
V2ANb	70	7,58	4,74	5,04	4,20	1,20	-	-	2,93	1,77	1,21	0,20
V3ANb	64,50	12,90	4,94	4,75	3,90	2,10	0,96	-	1,52	1,94	1,47	0,21
V0NbCu	44,39	11,03	8,84	9,12	11,3	1,0	0,74	0,94 0,56	6,16	5,93	1,72	0,31
V1ANbCu	56,36	10,13	6,42	8,04	6,2	1,5	0,16	-	6,86	3,06	1,74	0,30
V2ANbCu	69,04	7,05	4,74	5,14	4,1	1,3	-	0,44	5,77	1,87	1,23	0,27
V3ANbCu	64,38	11,4	4,40	4,50	3,8	1,8	0,15	0,49	6,43	1,71	1,42	0,27

Fonte: Próprio autor

Tabela 6.2: Valores referentes às distâncias interplanares d(002) para Vermiculita com tratamento ácido em diferentes concentrações; Vermiculita após tratamento ácido, com adição do ácido Nióbio; Vermiculita após tratamento ácido com adição do ácido Nióbio e íons C

Materiais	Distância interplanar	Materiais	Distância interplanar	Materiais	Distância interplanar
V0	14,07; 12,31 Å	V0Nb	10,25Å	V0NbCu	14,30; 12,01Å
V1A	13,9;11,93Å	V1ANb	10,39Å	V1ANbCu	11,01Å
V2A	12,12Å	V2ANb	10,19Å	V2ANbCu	11,17Å
V3A	12,04Å	V3ANb	10,26Å	V3ANbCu	11,07Å

Fonte: Próprio autor

Tabela 6.3: Valores referentes às distâncias interplanares d (002)

Materiais	Distância interplanar(Å)	Nb₂O₅* (%)	CuO* (%)
V0	14,02	-	-
V2A	12,12	-	-
V2A Nb	10,15	7,58	-
V2ANb Cu	11,70	7,05	0,44

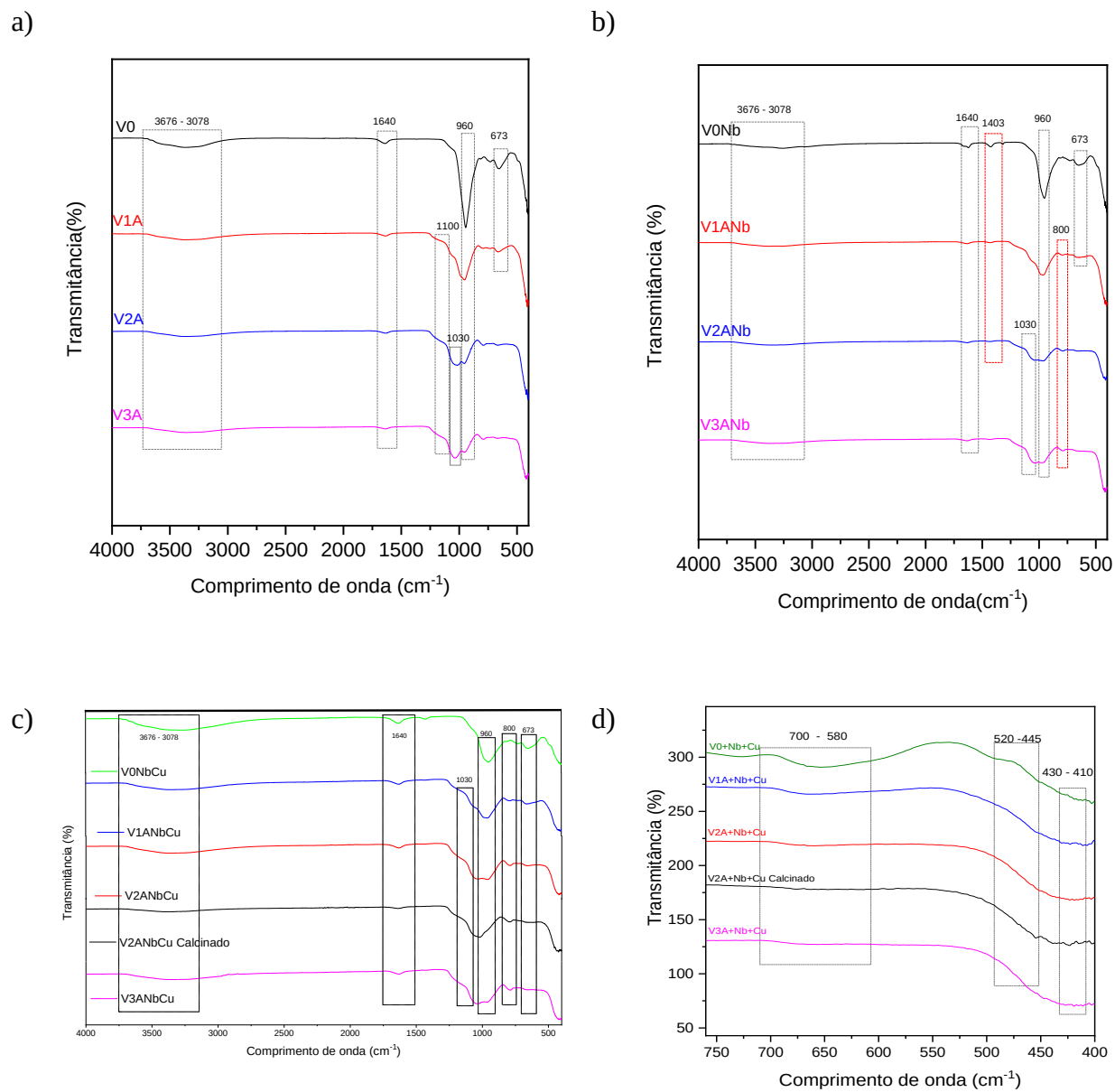
Fonte: Próprio autor. * dados FRX, ** análise a ser realizada.

Tabela 6.4: Frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referente à análise FT-IR, para as amostras a base de vermiculita

Frequências vibracionais (cm⁻¹)	Atribuição
3676	Vibração de alongamento de Mg-OH
3429-3474	Vibração de alongamento OH da água absorvida
1640	Vibração de flexão OH da água absorvida
1017-1094	Vibração de estiramento no plano de Si-O
1030	Vibração de estiramento de Si-O
960	Vibração de alongamento dos grupos silanol
720-580	Vibrações angulares Nb-O-Nb
680	Vibração de alongamento de Si-O-Mg
460-440	Vibrações de ligação Cu-O

Fonte: Próprio auto

Figura 6.1: Espectroscopia na região do Infravermelho para as vermiculitas: a) vermiculitas com HCl; b) vermiculita ácidas com HNb; c) vermiculitas ácidas com HNb e íons de Cu; d) Vermiculita ácidas com HNb e íons de Cu na região de 750 a 400 cm^{-1}



Fonte: Próprio autor.

Figura 6.2 Espectro RAMAN dos sólidos sintetizado

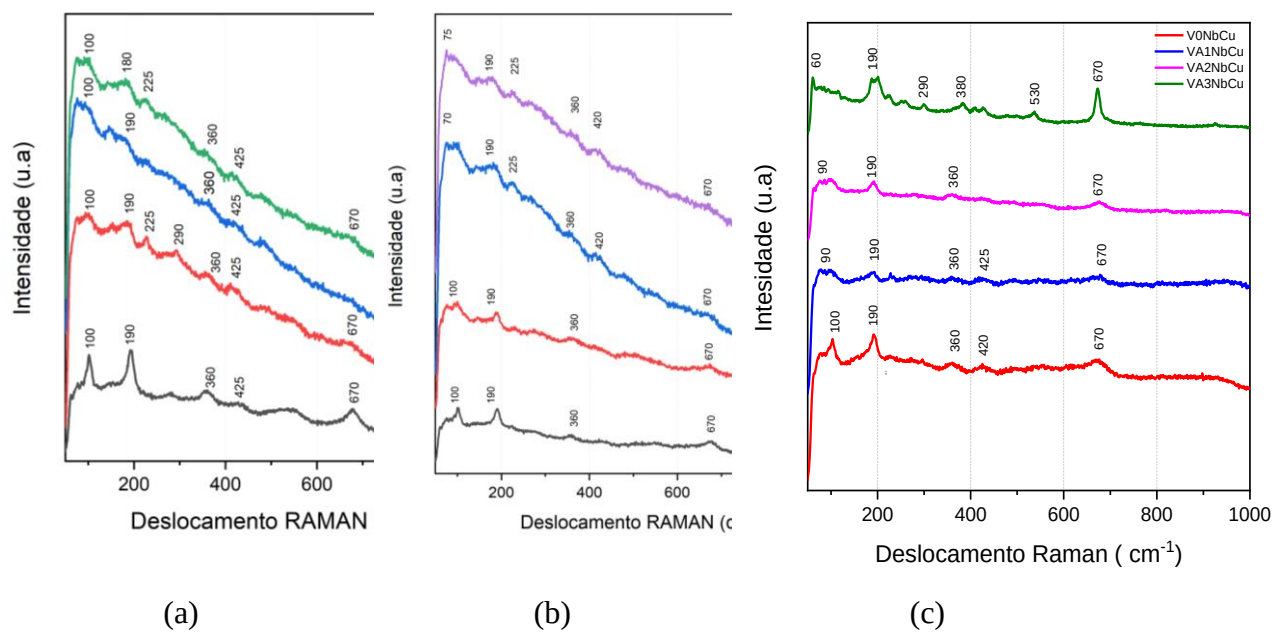


Figura 6.3: Energia de ativação em função da temperatura e conversão para o modelo OFW (a-d) e e KAS (f-j)

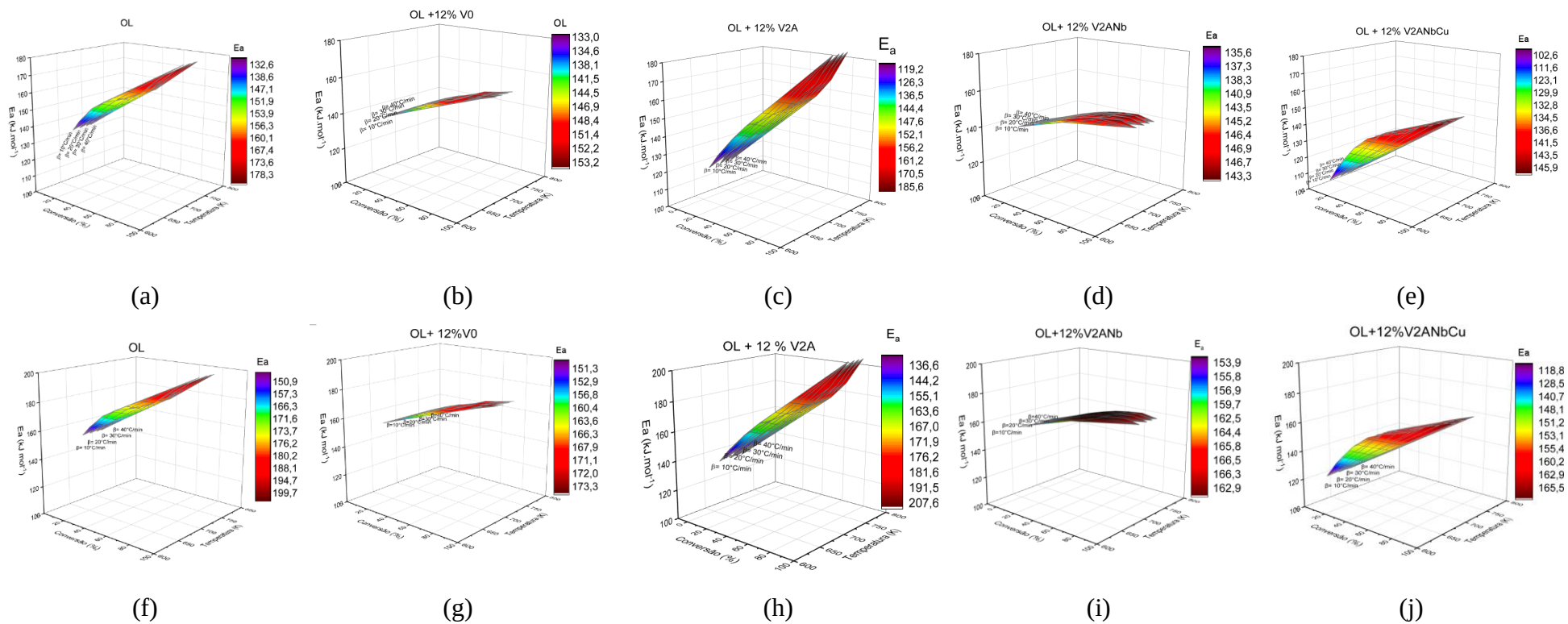


Tabela 6.5: Valores dos parâmetros termodinâmicos, usando o FWO e KAS, na razão de aquecimento em 20°C.min⁻¹e conversões de 20 a 80 %.

Amostras	Conversão (%)	FWO					KAS				
		Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (S ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
OL	20	147,083	7,92 x10 ⁰⁸	141,29	205,09	-89,92	166,32	2,34x10 ¹⁰	160,53	204,36	-61,79
	30	151,99	1,88 x10 ⁰⁹	146,16	204,89	-82,79	171,55	5,86 x10 ¹⁰	165,72	204,18	-54,21
	40	153,99	2,68 x10 ⁰⁹	148,13	204,81	-79,91	173,72	8,57 x10 ¹⁰	167,86	204,10	-51,09
	50	156,33	4,04 x10 ⁰⁹	150,42	204,73	-76,55	176,24	1,33 x10 ¹¹	170,33	204,02	-47,48
	60	160,05	7,77 x10 ⁰⁹	154,10	204,59	-71,16	180,23	2,68 x10 ¹¹	174,28	203,89	-41,73
	70	167,42	2,83 x10 ¹⁰	161,43	204,32	-60,47	188,05	1,05 x10 ¹²	182,07	203,64	-30,41
OL+ VO	80	173,66	8,47 x10 ¹⁰	167,62	204,11	-51,43	194,72	3,38 x10 ¹²	188,68	203,43	-20,79
	20	138,14	1,89 x10 ⁰⁸	132,46	204,17	-101,67	156,81	5,18 x10 ⁰⁹	151,13	203,43	-74,15
	30	141,51	3,45 x10 ⁰⁸	141,51	204,03	-88,64	160,43	9,85 x10 ⁰⁹	154,69	203,29	-68,91
	40	144,48	5,83 x10 ⁰⁸	144,48	203,91	-84,26	163,63	1,73 x10 ¹⁰	157,83	203,18	-64,29
	50	146,93	9,01 x10 ⁰⁸	146,93	203,81	-80,64	166,27	2,76 x10 ¹⁰	160,43	203,08	-60,47
	60	148,37	1,16 x10 ⁰⁹	148,37	203,75	-78,51	167,86	3,65 x10 ¹⁰	161,97	203,03	-58,20
OL+ V2A	70	151,36	1,98 x10 ⁰⁹	151,36	203,63	-74,11	171,07	6,44 x10 ¹⁰	165,14	202,92	-53,55
	80	152,18	2,28 x10 ⁰⁹	152,18	203,60	-72,91	172,00	7,59 x10 ¹⁰	166,02	202,88	-52,26
	20	136,54	1,26 x10 ⁰⁸	130,79	205,35	-105,18	155,13	3,34 x10 ⁰⁹	149,38	204,59	-77,89
	30	144,50	5,13 x10 ⁰⁸	138,69	205,01	-93,56	163,63	1,49 x10 ¹⁰	157,82	204,28	-65,65
	40	147,66	8,97 x10 ⁰⁸	141,81	204,88	-88,98	167,05	2,72 x10 ¹⁰	161,19	204,16	-60,71
	50	152,16	1,98 x10 ⁰⁹	146,26	204,71	-82,46	171,87	6,35 x10 ¹⁰	165,97	203,99	-53,72
OL+ V2ANb	60	156,18	4,03 x10 ⁰⁹	150,23	204,55	-76,63	176,20	1,36 x10 ¹¹	170,25	203,84	-47,46
	70	161,24	9,81 x10 ⁰⁹	155,25	204,37	-69,29	181,62	3,51 x10 ¹¹	175,63	203,66	-39,61
	80	170,52	5,01 x10 ¹⁰	164,46	204,04	-55,83	191,52	1,98 x10 ¹²	185,46	203,35	-25,28
	20	138,30	1,79 x10 ⁰⁸	132,55	204,91	-102,25	156,90	4,78 x10 ⁰⁹	151,15	204,17	-74,92
	30	140,91	2,84 x10 ⁰⁸	135,12	204,80	-98,46	159,75	7,90 x10 ⁰⁹	153,95	204,06	-70,80
	40	143,45	4,45 x10 ⁰⁸	137,62	204,70	-94,78	162,50	1,28 x10 ¹⁰	156,67	203,96	-66,82
OL+ V2ANbCu	50	145,18	6,04 x10 ⁰⁸	139,31	204,63	-92,29	164,41	1,80 x10 ¹⁰	158,55	203,89	-64,08
	60	146,43	7,54 x10 ⁰⁸	140,53	204,57	-90,50	165,82	2,30 x10 ¹⁰	159,92	203,84	-62,07
	70	146,95	8,25 x10 ⁰⁸	141,00	204,55	-89,80	166,45	2,57 x10 ¹⁰	160,50	203,82	-61,21
	80	146,68	7,88 x10 ⁰⁸	140,69	204,56	-90,25	166,28	2,50 x10 ¹⁰	160,29	203,83	-61,52
	20	123,04	1,92 x10 ⁰⁷	117,42	201,01	-120,59	140,67	4,68 x10 ⁰⁸	135,05	200,24	-94,05
	30	129,98	6,77 x10 ⁰⁷	124,29	200,69	-110,23	148,11	1,79 x10 ⁰⁹	142,42	199,94	-82,98

40	132,81	$1,13 \times 10^{08}$	127,07	200,57	-106,04	151,19	$3,13 \times 10^{09}$	145,45	199,82	-78,44
50	134,53	$1,54 \times 10^{08}$	128,74	200,50	-103,53	153,10	$4,40 \times 10^{09}$	147,30	199,75	-75,66
60	136,60	$2,25 \times 10^{08}$	130,76	200,41	-100,48	155,37	$6,63 \times 10^{09}$	149,53	199,67	-72,33
70	141,0459	$5,01 \times 10^{08}$	135,16	200,22	-93,86	160,14	$1,56 \times 10^{10}$	154,26	199,49	-65,26
80	143,55	$7,88 \times 10^{08}$	137,61	200,12	-90,18	162,88	$2,56 \times 10^{10}$	156,95	199,39	-61,24

Fonte: Próprio autor

Tabela 6.6: Valores dos parâmetros termodinâmicos, usando o FWO e KAS, na razão de aquecimento em 30°C.min⁻¹ e conversões de 20 a 80 %

Amostras	Conversão (%)	FWO					KAS				
		Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
OL	20	147,08	8,18 x10 ⁰⁸	141,19	205,80	-89,80	166,32	2,30 x10 ¹⁰	160,43	205,06	-62,04
	30	151,99	1,92 x10 ⁰⁹	146,06	205,60	-82,76	171,55	5,71 x10 ¹⁰	165,63	204,88	-54,56
	40	153,99	2,72 x10 ⁰⁹	148,03	205,52	-79,91	173,72	8,31 x10 ¹⁰	167,76	204,80	-51,48
	50	156,33	4,08 x10 ⁰⁹	150,33	205,43	-76,59	176,24	1,28 x10 ¹¹	170,25	204,71	-47,91
	60	160,05	7,78 x10 ⁰⁹	154,02	205,29	-71,27	180,23	2,56 x10 ¹¹	174,20	204,58	-42,23
	70	167,42	2,79 x10 ¹⁰	161,35	205,02	-60,71	188,05	9,87 x10 ¹¹	181,99	204,33	-31,05
	80	173,66	8,21 x10 ¹⁰	167,54	204,80	-51,79	194,72	3,11 x10 ¹²	188,60	204,12	-21,56
OL+ VO	20	138,14	1,95 x10 ⁰⁸	132,35	205,05	-101,56	156,90	5,54 x10 ⁰⁹	151,06	203,77	-73,81
	30	141,51	3,52 x10 ⁰⁸	135,66	204,91	-96,74	159,75	9,12 x10 ⁰⁹	153,86	203,66	-69,74
	40	144,48	5,92 x10 ⁰⁸	138,58	204,79	-92,49	162,50	1,48 x10 ¹⁰	156,58	203,56	-65,79
	50	146,93	9,10 x10 ⁰⁸	140,99	204,69	-88,99	164,41	2,06 x10 ¹⁰	158,45	203,49	-63,07
	60	148,37	1,17 x10 ⁰⁹	142,39	204,63	-86,95	165,82	2,64 x10 ¹⁰	159,82	203,44	-61,08
	70	151,36	1,97 x10 ⁰⁹	145,34	204,51	-82,67	166,45	2,94 x10 ¹⁰	160,41	203,42	-60,23
	80	152,18	2,28 x10 ⁰⁹	146,10	204,48	-81,56	166,28	2,85 x10 ¹⁰	160,19	203,43	-60,55
OL+ V2A	20	136,54	1,33 x10 ⁰⁸	130,70	206,07	-104,85	155,13	3,38x10 ⁰⁹	149,29	205,31	-77,93
	30	144,50	5,32 x10 ⁰⁸	138,61	205,73	-93,38	163,63	1,48x10 ¹⁰	157,74	204,99	-65,73
	40	147,66	9,23 x10 ⁰⁸	141,72	205,60	-88,86	167,05	2,68x10 ¹⁰	161,11	204,86	-60,87
	50	152,16	2,02 x10 ⁰⁹	146,17	205,42	-82,42	171,87	6,17x10 ¹⁰	165,89	204,69	-53,98
	60	156,18	4,06 x10 ⁰⁹	150,15	205,27	-76,67	176,20	1,31x10 ¹¹	170,17	204,55	-47,82
	70	161,24	9,78 x10 ⁰⁹	155,16	205,08	-69,44	181,62	3,33x10 ¹¹	175,54	204,36	-40,09
	80	170,52	4,88 x10 ¹⁰	164,38	204,74	-56,15	191,52	1,84x10 ¹²	185,38	204,05	-25,97
OL+ V2ANb	20	138,30	2,13 x10 ⁰⁸	132,46	204,52	-100,90	156,90	5,54 x10 ⁰⁹	151,06	203,77	-73,81
	30	140,91	3,37 x10 ⁰⁸	135,03	204,41	-97,16	159,75	9,12 x10 ⁰⁹	153,86	203,66	-69,74
	40	143,45	5,26 x10 ⁰⁸	137,53	204,30	-93,51	162,50	1,48 x10 ¹⁰	156,58	203,56	-65,79
	50	145,18	7,13 x10 ⁰⁸	139,22	204,23	-91,04	164,41	2,06 x10 ¹⁰	158,45	203,49	-63,07
	60	146,43	8,88 x10 ⁰⁸	140,43	204,18	-89,27	165,82	2,64 x10 ¹⁰	159,82	203,44	-61,08
	70	146,95	9,72 x10 ⁰⁸	140,91	204,16	-88,57	166,45	2,94 x10 ¹⁰	160,41	203,42	-60,23
	80	146,68	9,28 x10 ⁰⁸	140,59	204,17	-89,03	166,28	2,85 x10 ¹⁰	160,19	203,43	-60,55
OL+V2ANbCu	20	123,04	1,47 x10 ⁰⁷	117,31	205,07	-122,97	140,67	3,28 x10 ⁰⁸	134,93	204,28	-97,16
	30	129,98	5,01 x10 ⁰⁷	124,18	204,75	-112,89	148,11	1,21 x10 ⁰⁹	142,31	203,97	-86,40
	40	132,81	8,25 x10 ⁰⁷	126,96	204,62	-108,82	151,19	2,08 x10 ⁰⁹	145,35	203,85	-81,98
	50	134,53	1,12 x10 ⁰⁸	128,63	204,54	-106,37	153,10	2,90 x10 ⁰⁹	147,20	203,77	-79,27
	60	136,60	1,61 x10 ⁰⁸	130,66	204,45	-103,40	155,37	4,33 x10 ⁰⁹	149,43	203,69	-76,03
	70	141,05	3,51 x10 ⁰⁸	135,06	204,26	-96,96	160,14	9,96 x10 ⁰⁹	154,16	203,51	-69,15
	80	143,55	5,45 x10 ⁰⁸	137,51	204,16	-93,38	162,88	1,61 x10 ¹⁰	156,85	203,41	-65,24

Fonte: Próprio autor.

Tabela 6.7: Valores dos parâmetros termodinâmicos, usando o FWO, na razão de aquecimento em 40°C. min⁻¹ e conversões de 20 a 80 %.

Amostras	Conversão (%)	FWO					KAS				
		Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
OL	20	147,1	8,81 x10 ⁰⁸	141,13	205,87	-89,28	166,32	2,30 x10 ¹⁰	160,36	205,42	-62,13
	30	151,99	2,05 x10 ⁰⁹	146,00	205,67	-82,29	171,55	5,71 x10 ¹⁰	165,56	205,19	-54,65
	40	153,99	2,90 x10 ⁰⁹	147,97	205,60	-79,46	173,72	8,31 x10 ¹⁰	167,70	205,10	-51,57
	50	156,33	4,34 x10 ⁰⁹	150,28	205,50	-76,16	176,24	1,28 x10 ¹¹	170,19	204,99	-47,99
	60	160,05	8,23 x10 ⁰⁹	153,96	205,36	-70,88	180,23	2,56 x10 ¹¹	174,14	204,83	-42,31
	70	167,42	2,92 x10 ¹⁰	161,29	205,09	-60,40	188,05	9,87 x10 ¹¹	181,93	204,51	-31,13
	80	173,66	8,53 x10 ¹⁰	167,49	204,87	-51,55	194,72	3,11 x10 ¹²	188,55	204,24	-21,64
OL+ VO	20	138,13	1,44 x10 ⁰⁸	132,28	207,80	-105,50	156,81	4,82 x10 ⁰⁹	150,95	205,30	-75,01
	30	141,51	3,52 x10 ⁰⁸	135,59	205,76	-98,04	160,44	9,02 x10 ⁰⁹	160,44	204,54	-60,87
	40	144,48	5,92 x10 ⁰⁸	138,51	205,60	-93,73	163,63	1,56 x10 ¹⁰	163,63	204,47	-56,36
	50	146,93	9,10 x10 ⁰⁸	140,91	205,47	-90,19	166,27	2,46 x10 ¹⁰	166,27	204,40	-52,62
	60	148,37	1,17 x10 ⁰⁹	142,31	205,39	-88,13	167,86	3,23 x10 ¹⁰	167,86	204,37	-50,38
	70	151,36	1,97 x10 ⁰⁹	145,25	205,24	-83,80	171,07	5,61 x10 ¹⁰	171,07	204,29	-45,85
	80	152,18	2,28 x10 ⁰⁹	146,00	205,19	-82,69	172,00	6,59 x10 ¹⁰	172,00	204,27	-44,53
OL+ V2ANb	20	136,54	1,27 x10 ⁰⁸	130,61	207,32	-105,30	155,13	3,12x10 ⁰⁹	149,21	206,55	-78,72
	30	144,50	5,02 x10 ⁰⁸	138,52	206,98	-93,98	163,63	1,34x10 ¹⁰	157,65	206,22	-66,68
	40	147,66	8,65 x10 ⁰⁸	141,64	206,85	-89,52	167,05	2,40x10 ¹⁰	161,02	206,10	-61,88
	50	152,16	1,87 x10 ⁰⁹	146,09	206,66	-83,16	171,87	5,49x10 ¹⁰	165,80	205,93	-55,08
	60	156,18	3,74 x10 ⁰⁹	150,06	206,51	-77,48	176,20	1,15x10 ¹¹	170,09	205,78	-48,99
	70	161,24	8,90 x10 ⁰⁹	155,08	206,31	-70,33	181,62	2,90x10 ¹¹	175,46	205,59	-41,36
	80	170,52	4,35 x10 ¹⁰	164,30	205,97	-57,21	191,52	1,57x10 ¹²	185,30	205,27	-27,42
OL+ V2ANb	20	138,30	2,12 x10 ⁰⁸	132,43	204,55	-100,99	156,90	5,32 x10 ⁰⁹	151,03	204,63	-74,20
	30	140,91	3,37 x10 ⁰⁸	134,99	204,41	-97,21	159,75	8,71 x10 ⁰⁹	153,83	204,52	-70,17
	40	143,45	5,26 x10 ⁰⁸	137,48	204,30	-93,57	162,50	1,40 x10 ¹⁰	156,54	204,42	-66,28
	50	145,18	7,13 x10 ⁰⁸	139,17	204,23	-91,11	164,41	1,95 x10 ¹⁰	158,40	204,35	-63,60
	60	146,43	8,88 x10 ⁰⁸	140,38	204,18	-89,35	165,82	2,49 x10 ¹⁰	159,77	204,30	-61,64
	70	146,95	9,72 x10 ⁰⁸	140,84	204,16	-88,66	166,45	2,77 x10 ¹⁰	160,35	204,28	-60,81
	80	146,68	9,28 x10 ⁰⁸	140,52	204,17	-89,13	166,28	2,69 x10 ¹⁰	160,12	204,28	-61,13
OL+V2ANbCu	20	123,04	1,62 x10 ⁰⁷	117,25	205,22	-122,25	140,67	3,53 x10 ⁰⁸	134,87	204,42	-96,64
	30	129,98	5,47 x10 ⁰⁷	124,11	204,90	-112,25	148,11	1,29 x10 ⁰⁹	142,25	204,11	-85,97
	40	132,81	8,98 x10 ⁰⁷	126,89	204,77	-108,21	151,19	2,21 x10 ⁰⁹	145,28	203,99	-81,58
	50	134,53	1,21 x10 ⁰⁸	128,57	204,69	-105,78	153,10	3,07 x10 ⁰⁹	147,13	203,92	-78,90
	60	136,60	1,74 x10 ⁰⁸	130,59	204,60	-102,83	155,37	4,56 x10 ⁰⁹	149,36	203,83	-75,68
	70	141,56	3,78 x10 ⁰⁸	134,99	204,41	-96,46	160,14	1,04 x10 ¹⁰	154,08	203,65	-68,87
	80	143,55	5,84 x10 ⁰⁸	137,44	204,30	-92,91	162,88	1,68 x10 ¹⁰	156,77	203,55	-65,00

Fonte: Próprio autor.

Tabela 6.8: Principais substâncias presentes nos bio-óleos obtidos por pirólise térmica e catalítica.

Amostras	Compostos	Área (%)	Tempo de retenção	Amostras	Compostos	Área (%)	Tempo de retenção
OL	Ácido hexadecanóico	6,28	37,53	V2ANb	Ácido heptanoico	2,02	13,53
	Éster metílico do ácido 10-trans,12-cis-Linoléico	51,38	45,8		(E)-2-Dodeceno	0,26	14,06
BOL	éster metílico	11,21	46,0	V2ANbCu	Ácido octanoico	1,92	15,48
	Estearato de metila	3,7	46,8		Tetradecano	0,47	18,05
	diisooctil ftalato	28,03	64,7		Ácido decanóico	3,29	19,05
	Ácido heptanóico4,9	4,93	13,65		Ácido hexadecanóico,	16,60	27,82
	Ácido octanóico	5,01	15,54		Ácido linoleico	13,02	29,93
	Ácido decanoico	10,14	19,11		Ácido oleico	49,32	30,01
	Ácido hexadecanóico	20	27,82		Ácido esteárico	6,11	30,24
	Ácido linoleico	5,05	29,91		Ácido linoleico	3,3	30,94
	Ácido oleico	18,58	30		2-[(E)-octadec-9-enoxi]etanol	2,39	31,39
	Ácido oleico	11,96	30,06		2-[(E)-octadec-9-enoxi]etanol	2,05	34,73
V0	Ácido octadecanóico	10,29	30,24		Ácido nanoico	1,23	17,32
	9-Hexadecen-1-ol, (Z)-	8,74	31,37		Ácido decanóico	3,59	19,09
	1,3,12-Nonadecatrieno	5,31	34,7		Ácido hexadecanóico,	19,19	27,85
	Ácido decanóico	5,53	19,12		Ácido oleico	56,33	30,06
	Ácido hexadecanóico,	18,35	27,85		Ácido esteárico	6,82	30,28
	9-Nonadecene	1,69	29,38		Ácido linoleico	3,21	30,52
	Ácido oleico	47,93	30,40		Ácido linoleico	3,40	30,96
	Ácido esteárico	2,82	30,26		2-[(E)-octadec-9-enoxi]etanol	1,81	31,40
	9-Octadecen-1-ol, (Z)	7,40	31,40		1,3,12-Nonadecatrieno	3,05	34,73
	9-Hexacoseno,	2,10	32,61		1,3,12-Nonadecatrieno	1,36	34,84
V2A	Linolein	2,12	33,17				
	11-hexacosino	8,56	34,73				
	9-Eicosina	3,50	34,84				
	Ácido decanóico	5,98	19,14				
	Ácido hexadecanóico,	19,74	27,88				
	Ácido oleico	47,03	30,09				
	Ácido esteárico	7,12	30,31				
	Ácido linoleico	3,06	30,54				
	Ácido linoleico	3,32	30,97				
	9-hexadecen-1-ol	4,59	31,40				
	9-octadecenoico	2,05	33,18				
	(Z)-9-Hexadecenol	4,33	34,74				
	1,3,12-Nonadecatrieno	2,78	34,83				

Tabela 6.9: Principais substâncias presentes nos bio-óleos obtidos através do hidrotratamento

Amostras	Compostos	Área (%)	Tempo de retenção	Amostras	Compostos	Área (%)	Tempo de retenção
BOL	Ácido decanoico	9,14	19,06	V2ANb	Pentadecano	2,79	21,37
	Pentadecano	6,51	21,37		hexadecano	2,37	22,91
	Hexadecano	3,69	22,90		heptadecano	5,7	24,36
	Heptadecano	6,45	24,36		Ácido hexadecanóico	11,04	27,78
	Ácido hexadecanoico	16,94	27,79		Ácido oleico	26,87	30,01
	Ácido oleico	12,04	30,01		Ácido octadecanoico	36,97	30,21
	Ácido octadecanoico	25,14	30,23		Estearato de ascorbila	2	31,66
	17-Pentatriaconteno	4,85	31,57		Eicosano	4,64	37,77
	Eicosano	8,49	31,77		17-pentatriaconteno	2,51	35,09
	Tetracosano	6,76	35,36		Tetracosano	5,12	35,36
V0	Icosano	6,02	24,36	V2ANbCu	Pentadecano	2,16	21,37
	Icosano	3,94	25,75		Heptadecano	4,69	24,36
	Ácido hexadecanóico	6,26	27,78		Ácido hexadecanoico	13,62	27,79
	Heneicosano	3,48	29,52		2-Heptilciclopentanona	3,11	29,37
	Ácido octadecanoico	22,4	30,21		Ácido cis-13-octadecenoico	26,99	30,02
	Tetracosano	18,22	31,77		Ácido octadecanoico	30,42	30,24
	Tetracosano	7,22	32,83		Eicosano	6,26	31,77
	Estearina	3,49	33,42		Tetracosano	2,27	32,83
	Tetracosano	3,25	33,98		Hexacosano	2,15	35,09
	Tetracosano	25,72	35,37		Tetracosano	8,35	35,36
V2A	8-heptedeceno	6,69	24,15				
	2,6,10-Trimetiltetradecano	4,19	24,36				
	Ácido hexadecanoico	10,48	27,78				
	2-metil-1- hexadecanol	3,92	29,36				
	Ácido cis-13-octadecenóico	37,37	29,95				
	Ácido octadecanoico	8,24	30,20				
	Z,E-2-Metil-3,13-octadecadien-1- ol	11,08	31,37				
	Z,E-2-Metil-3,13-octadecadien-1- ol	4,88	31,45				
	Z,E-2-Metil-3,13-octadecadieno-1-ol	7,16	34,70				
	Z,E-2-Metil-3,13-octadecadieno-1-ol	6,0	34,80				

