



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

TESE DE DOUTORADO

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS Ni/Nb₂O₅ PARA OBTENÇÃO
DE HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS A PARTIR DOS PROCESSOS DE
PIRÓLISE E HIDRODESOXIGENAÇÃO/HIDROISOMERIZAÇÃO DE ÓLEO DE
VEGETAIS**

Romario Cardoso Leal

João Pessoa – PB – Brasil

Julho/2024



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

TESE DE DOUTORADO

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS Ni/Nb₂O₅ PARA OBTENÇÃO
DE HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS A PARTIR DOS PROCESSOS DE
PIRÓLISE E HIDRODESOXIGENAÇÃO/HIDROISOMERIZAÇÃO DE ÓLEO DE
VEGETAIS**

Romario Cardoso Leal*

**Tese apresentada como requisito
para obtenção do título de Doutor
em Química pela Universidade
Federal da Paraíba.**

Orientador(a): Nataly Albuquerque do Santos

Co-Orientador(a): Ary da Silva Maia

***Bolsista CNPq**

João Pessoa – PB – Brasil

Julho/2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L435a Leal, Romario Cardoso.

Aplicação de catalisadores bifuncionais Ni/Nb2O5 para obtenção de hidrocarbonetos renováveis a partir dos processos de pirólise e hidroxigenação/hidroisomerização de óleo de vegetais / Romario Cardoso Leal. - João Pessoa, 2024.
104 f. : il.

Orientação: Nataly Albuquerque dos Santos.
Coorientação: Ary da Silva Maia.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Hidrocarbonetos renováveis. 2. Biocombustíveis.
3. Aviação - Combustíveis renováveis. I. Santos, Nataly Albuquerque dos. II. Maia, Ary da Silva. III. Título.

UFPB/BC

CDU 62-623(043)

Aplicação de catalisadores bifuncionais Ni/Nb₂O₅ para obtenção de hidrocarbonetos renováveis a partir dos processos de pirólise e hidrodesoxigenação/hidroisomerização de óleo de vegetais.

Trabalho de Tese de Doutorado apresentada pelo discente Romario Cardoso Leal e aprovada pela Comissão Examinadora composta abaixo, realizada no dia 26 de julho de 2024.

Documento assinado digitalmente
 NATALY ALBUQUERQUE DOS SANTOS
Data: 26/07/2024 18:24:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Nataly Albuquerque dos Santos
CTDR/UFPB
Orientadora

Documento assinado digitalmente
 ARY DA SILVA MAIA
Data: 07/08/2024 20:55:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ary da Silva Maia
DQ/UFPB
Co-orientador

Documento assinado digitalmente
 ARUZZA MABEL DE MORAIS ARAUJO
Data: 26/07/2024 18:32:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Aruzza Mabel de Moraes Araújo
DQ/UFRN
Examinador

Documento assinado digitalmente
 AMANDA DUARTE GONDIM
Data: 30/07/2024 00:52:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Amanda Duarte Gondim
DQ/UFRN
Examinadora

Documento assinado digitalmente
 ANA PAULA DE MELO ALVES GUEDES
Data: 07/08/2024 17:58:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula Alves de Melo Guedes
DQ/UFPB
Examinadora

Documento assinado digitalmente
 IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS
Data: 07/08/2024 17:52:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Iêda Maria Garcia dos Santos
DQ/UFPB
Examinadora

Ao meu filho, Theodoro Bittencourt
Leal, que ressignificou à minha vida.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof^a Dr^a Nataly Albuquerque dos Santos pela confiança, orientação, ensinamentos e dedicação.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Ary da Silva Maia pelos ensinamentos e valiosas discussões.

Aos técnicos do Laboratório de Hialotecnica, Josevaldo Crispin e João Possidônio pela ajuda no desenvolvimento do reator de pirólise e demais vidrarias.

Aos técnicos do LACOM, Saulo de Tarso e Ginneton Tavares pelo apoio nos perrengues com o reator.

À Stefanni Everton e Juliana Xavier, pela colaboração na caracterização dos catalisadores.

À Lais Chantelle e Maristela Alcântara pela parceria e ajuda com as análises.

À Aruzza Mabel de Moraes Araújo pelo treinamento e ajuda com as vidrarias do reator de pirólise.

À professora Ana Paula Guedes e ao professor Petronio Filgueiras pelas contribuições no exame de qualificação.

Às professoras Amanda Gondim, Ana Paula Guedes, Aruzza Mabel e Iêda Garcia pelas valiosas contribuições no exame da defesa de Tese.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB.

Ao corpo docente do LACOM.

Aos colegas do LACOM Alex Meireles, Suelen Alves, Rafael, Eliseu Cordeiro, Gabriele, Raquel Dantas e Elaine.

Aos colegas de pesquisa em Bioquerosene Sarah, Thiago, Joana, Grazi e Júlia.

À minha esposa, Valéria Bittencourt dos Reis Leal, por todo amor, companheirismo e apoio.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

À Universidade Federal da Paraíba.

*...A vida passa e isso fica...
...a vida passa, a vida passa, mas você
tem que ficar...”*

Cigarra Antropofágica
Airam Pontes Capuani

RESUMO

A substituição dos combustíveis fósseis por combustíveis renováveis é a opção mais viável para o crescimento sustentável do setor de aviação. Por isso, é necessário a investigação de processos de conversão, matérias-primas sustentáveis e catalisadores que permitam a produção em larga escala e a um custo competitivo. Este estudo visa a obtenção de hidrocarbonetos renováveis para aviação através da hidroxidação/hidroisomerização e pirólise térmica/termocatalítica de óleos vegetais utilizando o catalisador Ni/Nb₂O₅. Os catalisadores foram preparados via impregnação úmida. A caracterização indicou que estes materiais apresentam estrutura cristalina e mesoporosa, com acidez fraca a moderada, tornando-o promissor para aplicação nestes processos termoquímicos. Inicialmente, verificou-se a atividade dos catalisadores para a hidroisomerização do n-hexadecano. Os catalisadores apresentaram taxas de conversão de 57,6 e 68%, e seletividade 61,9 e 58,2% para os catalisadores 10%Ni/Nb₂O₅ e 20%Ni/Nb₂O₅, respectivamente. Em seguida, avaliou-se o desempenho dos catalisadores no processo de hidroxidação do ácido hexadecanóico, em que apresentaram também excelente atividade, com taxa de conversão de 100% e seletividade de 93 e 87,8% para produtos da hidroxidação. Nesta etapa foi observado ainda a formação de isoparafinas, demonstrando a atividade dos catalisadores para desoxigenação e isomerização simultaneamente. A pupunha mostrou-se como uma fonte promissora de matéria-prima para produção de bioquerosene de aviação, já que apresentou 25,56% de teor de óleo, composição de ácidos graxos na faixa do querosene de aviação, além de elevada estabilidade térmica e oxidativa. Nos ensaios de hidroxidação do óleo de pupunha hidrolisado obteve-se, para os catalisadores 10%Ni/Nb₂O₅ e 20%Ni/Nb₂O₅, respectivamente, uma taxa de conversão de 91,4% e 99,9% com seletividade de 77,0 e 87,7%, apresentando um produto final com 37,4 e 43,8% de parafinas na faixa de carbonos do bioquerosene de aviação em sua composição. O desempenho dos catalisadores no processo de pirólise também foram avaliadas. Os testes foram realizados em 500 °C sob fluxo de N₂. Os catalisadores Ni/Nb₂O₅ demonstraram atividade para desoxigenação, produzindo um bio-óleo com até 80,8% de hidrocarbonetos e rendimentos superiores a 74% em produtos líquidos.

Palavras-chave: Biocombustíveis; hidrocarbonetos renováveis; catálise heterogênea.

ABSTRACT

The replacement of fossil fuels with renewable fuels is the most viable option for the sustainable growth of the aviation sector. Therefore, it is necessary to investigate conversion processes, sustainable raw materials, and catalysts that enable large-scale production at a competitive cost. This study aims to obtain renewable hydrocarbons for aviation through hydrodeoxygenation/hydroisomerization and thermal/thermocatalytic pyrolysis of vegetable oils using the Ni/Nb₂O₅ catalyst. The catalysts were prepared via wet impregnation. Characterization indicated that these materials exhibit a crystalline and mesoporous structure, with weak to moderate acidity, making them promising for application in these thermochemical processes. Initially, the activity of the catalysts for the hydroisomerization of n-hexadecane was verified. The catalysts showed conversion rates of 57.6% and 68%, and selectivity of 61.9% and 58.2% for the 10%Ni/Nb₂O₅ and 20%Ni/Nb₂O₅ catalysts, respectively. Subsequently, the performance of the catalysts in the hydrodeoxygenation process of hexadecanoic acid was evaluated, in which they also showed excellent activity, with a conversion rate of 100% and selectivity of 93% and 87.8% for hydrodeoxygenation products. At this stage, the formation of isoparaffins was also observed, demonstrating the activity of the catalysts for simultaneous deoxygenation and isomerization. Pupunha proved to be a promising raw material source for the production of aviation biofuel, as it showed an oil content of 25.56%, a fatty acid composition within the aviation kerosene range, as well as high thermal and oxidative stability. In the hydrodeoxygenation tests of hydrolyzed pupunha oil, the 10%Ni/Nb₂O₅ and 20%Ni/Nb₂O₅ catalysts achieved conversion rates of 91.4% and 99.9%, respectively, with selectivity of 77.0% and 87.7%, presenting a final product with 37.4% and 43.8% paraffins within the carbon range of aviation biofuel in its composition. The performance of the catalysts in the pyrolysis process was also evaluated. The tests were conducted at 500°C under a nitrogen flow. The Ni/Nb₂O₅ catalysts demonstrated deoxygenation activity, producing a bio-oil with up to 80.8% hydrocarbons and liquid product yields exceeding 74%.

Keywords: Biofuels; renewable hydrocarbons; heterogeneous catalysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Ciclo de carbono de combustíveis fósseis e biocombustíveis	21
Figura 1.2: Esquema de reação proposto para a pirólise térmica de triglicerídeos.	25
Figura 1.3: Mecanismo de reação sugerido para o processo de hidroisomerização de parafinas	33
Figura 1.4: (A) Pupunheira, (B) pupunha seccionada, (C) pupunha em cacho	35
Figura 2.1: Difratogramas de raios x do suporte Nb ₂ O ₅ e dos catalisadores 10%Ni/Nb ₂ O ₅ e 20%Ni/Nb ₂ O ₅	44
Figura 2.2: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para o suporte e os catalisadores	46
Figura 2.3: Perfil de TPR-H ₂ do suporte e dos catalisadores 10%Ni/Nb ₂ O ₅ e 20%Ni/Nb ₂ O ₅	47
Figura 2.4: Perfil de dessorção de amônia à temperatura programada do suporte Nb ₂ O ₅ e dos catalisadores 10%Ni/Nb ₂ O ₅ e 20%Ni/Nb ₂ O ₅	49
Figura 3.1: Rendimento dos compostos mono e multi-ramificados presentes nos produtos obtidos	56
Figura 3.2: Composição dos produtos formados pelo hidrocraqueamento agrupados por número de carbonos	57
Figura 3.3: Distribuição de hidrocarbonetos lineares e ramificados nos produtos obtidos	58
Figura 4.1: Espetros de infravermelho do óleo da polpa de pupunha e do produto obtido na hidrólise	68
Figura 4.2: Cromatogramas das amostras coletadas a cada hora nos testes catalíticos de hidrodessoxigenação do ácido hexadecanóico sobre o catalisador 10%Ni/Nb ₂ O ₅	70
Figura 4.3: Cromatogramas das amostras coletadas a cada hora nos testes catalíticos de hidrodessoxigenação do ácido hexadecanóico sobre o catalisador 20%Ni/Nb ₂ O ₅	71
Figura 4.4 Cromatograma do produto obtido na hidrodessoxigenação do óleo de pupunha hidrolisado empregando o catalisador 10%Ni/Nb ₂ O ₅	74
Figura 4.5 Cromatograma do produto obtido na hidrodessoxigenação do óleo de pupunha hidrolisado empregando o catalisador 20%Ni/Nb ₂ O ₅	75
Figura 4.6 Rendimento percentual das parafinas presentes no produto obtido com faixa de carbono adequadas para o bioquerosene de aviação e diesel verde	77
Figura 5.1: Sistema reacional desenvolvido para reações de pirólise	82
Figura 5.2: Rendimento mássico percentual dos produtos obtidos na pirólise térmica e termocatalítica	85
Figura 5.3: Espectros de absorção no infravermelho das frações líquidas obtidas na pirólise térmica e termocatalítica	86

Figura 5.4: Cromatogramas dos produtos obtidos nas pirólises térmica e termocatalítica	87
Figura 5.5: Distribuição de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no bio-óleo obtido	88
Figura 5.6: Distribuição dos hidrocarbonetos presentes nos produtos líquidos obtidos	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição química dos catalisadores	45
Tabela 2.2: Resultados da caracterização por adsorção e dessorção de N ₂	46
Tabela 2.3: Quantificação dos sítios ácidos do suporte e catalisadores por TPD-NH ₃	49
Tabela 3.1: Desempenho dos catalisadores 10%Ni/Nb ₂ O ₅ e 20%Ni/Nb ₂ O ₅ na hidroisomerização do n-hexadecano	55
Tabela 4.1: Perfil de ácidos graxos do óleo de pupunha	66
Tabela 4.2: Parâmetros físico-químicos do óleo de pupunha	67
Tabela 4.3: Desempenho dos catalisadores na hidrodessoxigenação do ácido hexadecanóico	72
Tabela 4.4: Performance dos catalisadores na hidrodessoxigenação do óleo de pupunha hidrolisado	76
Tabela 5.1: Composição de ácidos graxos do óleo de soja	84
Tabela 5.2: Parâmetros físico-químicos do óleo de soja comercial	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM: American Society for Testing and Materials
ATJ: Alcohol to Jet
BET: Brunauer, Emmett e Teller
BioQAV: Bioquerosene de aviação
BJH: Barret, Joyner e Hallenda (B.J.H)
CG-MS: Cromatografia à gás acoplado ao espectrômetro de massas
CH: Hidrotermólise catalítica
CORSA: Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation
DRX: Difração de raios x
FRX: Fluorescência de raios x (FRX)
FT: Fisher-Tropsch
FTIR: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HEFA: Hydroprocessed Esters and Fatty Acids
ICAO: International Civil Aviation Organization
IATA: International Air Transport Association
JCPDS: The Joint Committee on Powder Diffraction Standards
NBR: Normas Brasileiras
NIST: National Institute of Standards and Technology
SAF: Sustainable Aviation Fuels
SIP: Synthesized Iso-Paraffins
SPK: Synthesized Paraffinic Kerosene
Tc: Tempo de Consumo
TPD-NH₃: Dessorção a temperatura programada de amônia
TPR-H₂: Redução a temperatura programada com H₂ (TPR-H₂)

SUMÁRIO

Capítulo I

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVOS	20
2.2	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1	Biocombustíveis	21
3.1.1	<i>Bioquerosene de Aviação</i>	22
3.2	Processos Termoquímicos de Obtenção de Hidrocarbonetos Renováveis	24
3.2.1	<i>Pirólise de triglicerídeos</i>	24
3.2.2	<i>Hidroprocessamento de ácidos graxos e ésteres</i>	28
3.2.3	<i>Hidroisomerização de n-parafinas</i>	31
3.3	Matéria-Prima	34
3.4	Catalisadores	36

Capítulo II

Síntese e caracterização de catalisadores bifuncionais Ni/Nb₂O₅ para aplicação em processos termoquímicos de óleos vegetais para obtenção de hidrocarbonetos renováveis.

1.	INTRODUÇÃO	40
2.	EXPERIMENTAL	41
2.1	Síntese do Suporte e Catalisadores	41
2.2	Caracterização dos Catalisadores	42
2.2.1	<i>Difração de raios x (DRX)</i>	42
2.2.2	<i>Fluorescência de raios x (FRX)</i>	42
2.2.3	<i>Adsorção/dessorção de N₂</i>	42
2.2.4	<i>Redução a temperatura programada com H₂ (TPR-H₂)</i>	42
2.2.5	<i>Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃)</i>	43
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
3.1	Caracterização dos Catalisadores	44
3.1.1	<i>Difração de raios x (DRX)</i>	44
3.1.2	<i>Fluorescência de raios x (FRX)</i>	45
3.1.3	<i>Adsorção/dessorção de N₂</i>	45
3.1.4	<i>Redução a temperatura programada com H₂ (TPR-H₂)</i>	47

3.1.5	<i>Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD- NH₃)</i>	48
4.	CONCLUSÕES	50

Capítulo III

Avaliação de catalisadores de Ni suportados em Nb₂O₅ na hidroisomerização do n-hexadecano

1.	INTRODUÇÃO	52
2.	EXPERIMENTAL	53
2.1	Testes Catalíticos	53
2.2	Caracterização dos Produtos Obtidos	54
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.	CONCLUSÕES	58

Capítulo IV

Hidrodessoxigenação do óleo de pupunha hidrolisado para obtenção de hidrocarbonetos de fontes renováveis para produção de bioquerosene de aviação.

1.	INTRODUÇÃO	60
2.	EXPERIMENTAL	62
2.1	Matéria-Prima	62
2.1.1	<i>Extração do óleo de pupunha</i>	62
2.1.2	<i>Caracterização do óleo de pupunha</i>	62
2.1.2.1	Índice de acidez	62
2.1.2.2	Massa específica	63
2.1.2.3	Viscosidade cinemática	63
2.1.2.4	Estabilidade oxidativa	63
2.1.2.5	Perfil de ácidos graxos	63
2.1.3	<i>Hidrólise do óleo de pupunha</i>	64
2.2	Testes Catalíticos	64
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
3.1	Matéria-Prima	66
3.1.1	<i>Extração do óleo de pupunha</i>	66
3.1.2	<i>Caracterização do óleo de pupunha</i>	66
3.1.3	<i>Hidrólise do óleo de pupunha</i>	68
3.2	Hidrodessoxigenação do Composto Modelo Ácido Hexadecanóico ...	69
3.3	Hidrodessoxigenação do Óleo de Pupunha Hidrolisado	73
4.	CONCLUSÕES	77

Capítulo V

Pirólise térmica e termocatalítica do óleo de soja empregando catalisadores de Ni/Nb₂O₅ para obtenção de hidrocarbonetos renováveis

1.	INTRODUÇÃO	80
2.	EXPERIMENTAL.....	81
2.1	Caracterização da Matéria-Prima	81
2.2	Pirólise do Óleo de Soja	82
2.3	Caracterização dos Produtos Obtidos	83
2.3.1	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	83
2.3.2	<i>Cromatografia gasosa com detecção de massas (GC-MS)</i>	83
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
3.1	Caracterização do Óleo de Soja	84
3.1.1	<i>Perfil de ácidos graxos</i>	84
3.1.2	<i>Parâmetros físico-químicos</i>	84
3.2	Pirólise do Óleo de Soja	85
3.3	Caracterização dos Produtos Líquidos Obtidos	86
4.	CONCLUSÕES	90

Capítulo VI

	CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
	REFERÊNCIAS	93

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial de energia, ocasionado principalmente pelo aumento populacional e desenvolvimento tecnológico, juntamente com as preocupações ambientais decorrentes do uso de combustíveis fósseis vêm contribuindo, cada vez mais, para a busca por combustíveis alternativos de fontes renováveis (DIAZ-PEREZ et al, 2020).

Em meio aos esforços globais para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, a indústria da aviação assumiu o compromisso de equilibrar o crescimento econômico do setor com a sustentabilidade, porém enfrenta um desafio significativo que é a forte dependência do uso de combustíveis fósseis (ABRANTES et al, 2021).

Estima-se que este mercado seja responsável por 2% das emissões de CO₂, podendo atingir 3% até 2050. Por isso, em junho de 2009, a International Air Transport Association (IATA) estabeleceu metas ambiciosas visando uma redução de 50% nas emissões de CO₂ em relação a 2005 e um crescimento neutro do setor a partir de 2020. No entanto, o mercado foi severamente impactado pela pandemia do COVID-19, resultando em uma diminuição das emissões em mais de 60%, em comparação a 2019, devido às restrições de viagens impostas durante esse período (VIEIRA et al, 2022). Devido ao impacto econômico substancial, as metas foram ajustadas e o objetivo atual é zerar as emissões líquidas de carbono na aviação internacional até 2050 (IATA, 2021).

Apesar do contínuo investimento em aeronaves mais eficientes e tecnologias inovadoras, estudos indicam que a transição parcial ou completa para combustíveis provenientes de fontes renováveis é determinante para atingir estas metas e promover o crescimento sustentável da indústria de aviação. (CABRERA et al, 2022).

Para a obtenção de biocombustíveis, a biomassa se destaca por ser um recurso renovável e potencialmente energético, além da grande disponibilidade e diversidade (ESCALANTE et al, 2022). No Brasil, o etanol, oriundo da fermentação do melaço da cana de açúcar, e o biodiesel, geralmente obtido da transesterificação com catálise homogênea alcalina de materiais graxos, já são comercializados e seus processos de produção fortemente consolidados (RIBEIRO; SCHIRMER, 2017). Entretanto, devido à diferença na composição desses biocombustíveis frente aos derivados de petróleo, constituídos basicamente por hidrocarbonetos, houve a necessidade de adaptações

nos motores ou limitações de utilização em pequenas proporções em misturas (BARBOSA et al, 2023).

Diferentemente dos outros setores de transporte, a aviação possui uma série de restrições para a substituição do querosene de aviação, visto os riscos intrínsecos a esse setor (KANG et al, 2019). Por isso, o biocombustível alternativo deve ser “*drop in*”, ou seja, possuir composição química similar aos derivados de petróleo e ser compatível e adequado para utilização em motores, turbinas e sistemas de distribuição já existentes (LIM et al, 2023).

Os óleos e gorduras são constituídos principalmente de triglicerídeos e ácidos graxos que possuem cadeias carbônicas laterais similares aos combustíveis fósseis (SANTNER et al, 2023), por isso, muitas pesquisas estão sendo realizadas com foco na remoção do oxigênio de materiais graxos para a obtenção de biocombustíveis compostos basicamente de hidrocarbonetos (CHEN et al, 2021; ARAUJO et al, 2019).

Um dos principais processos de desoxigenação para obtenção de hidrocarbonetos consiste no hidrocessamento de ácidos graxos e ésteres de óleos e gorduras que ocorre na presença de elevadas pressões de hidrogênio, temperatura e catalisadores baseados em metais platínicos. Através da quebra das ligações dos grupos funcionais, este processo proporciona uma fonte renovável de hidrocarbonetos (MONTEIRO et al, 2022; ZHAROVA, 2019).

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são lineares, logo os hidrocarbonetos obtidos a partir das reações de hidrocessamento desses precursores também o são. Portanto, torna-se necessário realizar uma etapa de isomerização desses hidrocarbonetos, de modo a melhorar as propriedades a frio do biocombustível, e tornando-as similares às dos combustíveis de origem fóssil (YELETSKY et al, 2020).

Outro processo que merece destaque é a pirólise, que consiste na decomposição térmica em ausência de oxigênio, com ou sem catalisadores e leva à formação de produtos no estado sólido, líquido e gasoso (NAJI et al, 2019). A fração líquida do craqueamento das cadeias de ésteres e ácidos graxos de óleos e gorduras resultam em uma mistura de compostos constituída principalmente por hidrocarbonetos lineares e alguns compostos oxigenados como ácido carboxílicos, ésteres e aldeídos (WANG et al, 2021). O rendimento e a qualidade dos produtos são influenciados pelas condições operacionais empregadas no processo (GUEDES et al, 2018).

Desta forma, os produtos obtidos por ambas rotas termoquímicas podem ser processados e refinados em combustíveis substitutos da gasolina, óleo diesel e querosene de aviação (SOUSA et al, 2018).

Embora seja bastante promissor, o custo de produção ainda é um entrave para a produção e comercialização em larga escala desses biocombustíveis. Com o intuito de promover a redução do custo final do processo, pesquisas vêm sendo realizadas com a utilização de matéria-prima de baixo custo e em busca de catalisadores mais eficientes e seletivos (GOLLAKOTA et al, 2023; GALADIMA; MURAZA, 2015).

Considerando a urgência do setor na produção deste biocombustível, é necessário contar com uma matéria prima amplamente disponível e de custo reduzido para manter a viabilidade econômica (SHAHID et al, 2021). Nesse contexto, a soja se destaca como uma opção capaz de atender a essa demanda de forma eficaz a curto prazo, devido ao seu elevado teor de óleo em suas sementes e suas práticas agrícolas bem estabelecidas no Brasil (ESCALANTE et al, 2022). Além da soja, outra matéria-prima com elevado potencial para a produção de bioquerosene é a pupunha. O fruto pode apresentar de 30,2 a 62% de óleo no mesocarpo e os ácidos graxos majoritários em sua composição possuem cadeia carbônica lateral na faixa do querosene de aviação (SANTOS et al, 2017).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Avaliar os processos de pirólise térmica/termocatalítica e desoxigenação catalítica/hidroisomerização de óleo vegetais para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis para aviação utilizando catalisadores de Ni/Nb₂O₅.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o potencial do óleo de pupunha como matéria-prima para obtenção de hidrocarbonetos renováveis;
- Sintetizar via impregnação úmida os catalisadores bifuncionais Ni/Nb₂O₅ e realizar a caracterização morfológica, química e térmica dos catalisadores;
- Avaliar o desempenho do catalisador Ni/Nb₂O₅ na desoxigenação catalítica e hidroisomerização dos compostos modelo (n-hexadecano e ácido hexadecanoico) e óleo hidrolisado de pupunha.
- Investigar o desempenho do catalisador Ni/Nb₂O₅ no rendimento e composição dos produtos líquidos obtidos na pirólise do óleo de soja;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biocombustíveis

Os biocombustíveis são combustíveis derivados da biomassa. Quando produzidos de forma sustentável contribuem para a redução das emissões de CO₂ comparado aos combustíveis fósseis em seu ciclo de vida, pois a quantidade de CO₂ liberado pelo biocombustível durante sua combustão é proporcional ao absorvido pela biomassa durante seu desenvolvimento (SHAHID et al, 2021), como visto na figura 1.1. Além disso, os biocombustíveis possuem menores quantidades de impurezas, como o enxofre, que permite também a redução na emissão de dióxido de enxofre (MALODE et al, 2021).

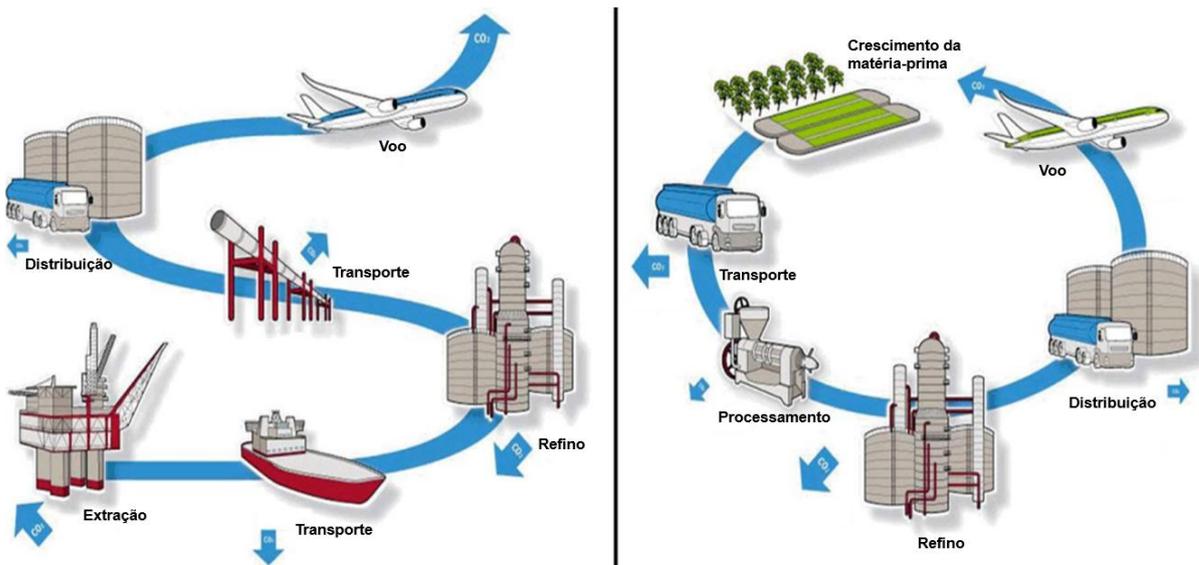


Figura 1.1: Ciclo de carbono de combustíveis fósseis e biocombustíveis. Fonte: Enviro.Aero

Os principais biocombustíveis comercializados no Brasil são o etanol e o biodiesel e seus processos de produção já são fortemente consolidados. O etanol é produzido a partir da fermentação do melaço da cana de açúcar e o biodiesel é um mono éster obtido pela transesterificação de óleos vegetais e/ou gordura animal (RIBEIRO; SCHIRMER, 2017). Esses biocombustíveis apresentam propriedades físico-químicas e composição diferente dos combustíveis fósseis, que são formados

basicamente de hidrocarbonetos, havendo assim a necessidade de adaptações nos motores ou limitações de uso em pequenas proporções em misturas (BARBOSA et al, 2023).

Diferentemente dos outros segmentos de transporte, a aviação possui uma série de restrições para a substituição do querosene de aviação, visto os riscos intrínsecos a esse setor (KANG et al, 2019). Os combustíveis alternativos devem ser totalmente substituíveis pelo atual combustível de aviação e conseqüentemente, compatível com motores, turbinas e sistemas de distribuição já existentes (LIM et al, 2023). Por estes motivos, o principal objetivo das pesquisas na área de biocombustíveis para a aviação tem sido o desenvolvimento de processos e matérias primas sustentáveis com preço competitivo para a produção de combustíveis “*drop in*”, ou seja, que apresentem composição e propriedades equivalentes ao combustível de origem fóssil (WATSON et al, 2024).

3.1.1 Bioquerosene de Aviação

O setor da aviação é responsável por 2% das emissões de efeito estufa, podendo vir a atingir 3% até 2050, caso o ritmo de crescimento projetado seja mantido. A meta do setor é desenvolver uma solução eficaz para a redução do seu impacto ambiental e garantir um crescimento sustentável (CABRERA et al, 2022). O grande desafio é reduzir em 50% a emissão de CO₂ até 2050 em relação aos valores de 2005, tornando-se, carbono neutro já a partir de 2020 (IATA, 2009).

Porém, com o início da pandemia do COVID-19 neste mesmo ano e a indústria da aviação sofrendo um impacto econômico considerável, principalmente pelas restrições de viagens durante o período, cancelamentos de voos e implantações de novas medidas de segurança, tornou-se necessário o reajuste das metas previamente propostas (VIEIRA et al, 2022). Atualmente, a meta principal é zerar as emissões líquidas de CO₂, promovendo o crescimento neutro do setor até 2050 (IATA, 2021).

Para atingir essa meta, a Associação Internacional de Transportes Aéreos (IATA) propõem um pacote de medidas a serem tomadas, que incluem o desenvolvimento tecnológico de aeronaves, investimentos na infraestrutura aeroportuária e aeronáutica, melhoria da eficiência na gestão do tráfego aéreo, medidas de mercado (*Carbon Offsetting Scheme for International Aviation - CORSIA*) e a substituição parcial ou total do combustível fóssil por um biocombustível sustentável.

Segundo ICAO (2016) e Cabrera et al, (2022) a única medida capaz de estabilizar as emissões de gases do efeito estufa e permitir o crescimento neutro do setor é o uso de biocombustíveis sustentáveis.

O bioquerosene de aviação (BioQAV) é um combustível sintético derivado de biomassa renovável para utilização em turborreatores e turbopropulsores aeronáuticos em substituição total ou parcial do combustível de origem fóssil, querosene de aviação. Ambos se apresentam como uma mistura de alcanos lineares e ramificados, cicloalcanos e aromáticos com cadeias carbônicas formadas por 9 a 16 átomos de carbono (QUANTE et al, 2023).

O bioquerosene pode ser comercializado na forma de misturas com o querosene fóssil numa proporção máxima de 50%, desde que tenha sido sintetizado por uma das rotas aprovadas e certificadas e que atendam às especificações padrões estabelecidas pela Norma ASTM D7566 no mercado internacional e a Resolução ANP Nº 856 no Brasil.

Atualmente existem sete rotas aprovadas e certificadas por estas normas para a obtenção de bioquerosene: querosene parafínico sintético obtido pelo processo Fisher-Tropsch (FT-SPK); querosene parafínico sintético obtido pelo processo Fisher-Tropsch misturado com compostos aromáticos não derivados de petróleo (FT-SPK/A); querosene parafínico sintético obtido a partir do hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA-SPK); querosene parafínico sintético derivado de etanol ou isobutanol (ATJ-SPK); querosene isoparafínico sintético derivado de açúcares fermentados e hidrocessados (SIP); querosene sintético obtido por hidrotérólise catalítica (CH-SK); querosene parafínico sintético obtido pelo hidrocessamento dos lipídeos derivados especificamente de uma espécie de alga, *Botryococcus braunia* (HHC-SPK ou HC-HEFA-SPK) (UNDAVALLI et al, 2023). Destas apenas o SIP pode ser adicionado em até 10%, pois é constituída de uma única substância, o farneseno.

Para sua utilização o biocombustível deve atender algumas exigências acerca de desempenho, transporte, armazenamento e segurança como: alta densidade energética, permitir potências elevadas, apresentar volatilidade adequada, baixo ponto de congelamento, não conter água em solução, ser quimicamente estável e apresentar baixa corrosividade (GOH et al, 2022). Vale ressaltar que as propriedades a frio são significativamente importantes no que diz respeito à segurança. De acordo com a Norma ASTM 7566, o combustível de aviação deve apresentar ponto de

congelamento igual ou inferior a $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$, propriedade esta conferida pela presença de isoparafinas alifáticas ou cíclicas, geralmente obtidos por um processo de isomerização (GLOWKA et al, 2024).

O bioquerosene já é produzido industrialmente, principalmente pelo hidroprocessamento de óleos vegetais em indústrias de refino de petróleo, como a Neste Oil (Finlândia e EUA), GEVO (EUA e França) e LanzaTech (EUA) (SHAHRIAR et al, 2022).

O principal entrave para a produção deste biocombustível em larga escala são os custos envolvidos nos processos (ESCALANTE et al, 2022;). Por isso, as pesquisas mais recentes buscam matérias-primas, novas rotas de conversão e catalisadores que apresentem baixo custo, grande disponibilidade e que atendam aos requisitos de sustentabilidade. De forma que o combustível além de ser renovável, *drop in*, também tem que ser sustentável (SAF, do inglês: sustainable aviation fuel).

3.2 Processos Termoquímicos de Obtenção de Hidrocarbonetos Renováveis

3.2.1 Pirólise de triglicerídeos

A pirólise é definida como a decomposição térmica em ausência de oxigênio, com ou sem adição de catalisadores, também conhecido como craqueamento termocatalítico ou craqueamento térmico, respectivamente (NAJI et al, 2019). Este processo geralmente conduz à formação de produtos no estado sólido (carvão), líquido (bio-óleo) e gasoso (biogás), sendo o rendimento destas frações influenciadas pelas condições operacionais (GUEDES et al, 2018; XU et al, 2020).

A pirólise pode ser classificada de acordo com os parâmetros reacionais empregados. A pirólise lenta ou carbonização ocorre em temperaturas de até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, com baixas taxas de aquecimento e elevado tempo de residência e favorece a formação de produtos sólidos. Na gaseificação o craqueamento ocorre em temperaturas superiores a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, com elevadas taxas de aquecimento e tempos de residência e favorece a formação de produtos gasosos. A formação de produtos líquidos é favorecida na pirólise rápida e pirólise intermediária ou convencional, na qual ocorrem em temperaturas moderadas (até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$). A pirólise rápida ocorre com elevadas taxas de aquecimento e curtos tempos de residência (0,5 a 5 s), enquanto

que a pirólise convencional ocorre com baixas taxas de aquecimento e tempos de residência de 5 s a 30 min (TURSI, 2019).

Embora este processo ainda esteja em fase de certificação pelos órgãos reguladores para produção de SAF, a pirólise de óleos e gorduras destaca-se como uma alternativa promissora para a obtenção de biocombustíveis, pois a fração líquida obtida é constituída principalmente por uma mistura de hidrocarbonetos (parafinas, olefinas e aromáticos) e alguns compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (CHENG et al, 2018).

Vários autores sugerem que o craqueamento térmico ocorra em dois estágios distintos. No primeiro estágio, conhecido como craqueamento primário, ocorre o rompimento da ligação C-O entre a parte glicerídica e a cadeia dos ácidos graxos correspondentes, produzindo ésteres, aldeídos, cetonas, cetenos e ácidos graxos. No segundo estágio, conhecido como craqueamento secundário, ocorre então a decomposição dos compostos formados anteriormente por diversas reações sucessivas, como descarbonilação, descarboxilação clivagem de ligações C-C insaturadas que conduzem à formação de hidrocarbonetos. A isomerização, polimerização, desidrogenação levam a formação de olefinas e alcinos que podem ainda sofrer ciclização e adição de Diels-Alder e produzirem, cicloparafinas e olefinas, bem como aromáticos (ASINKI-MIJAN et al, 2023, KUBATOVA et al, 2012). Na figura 1.2 são representados os caminhos reacionais possíveis no craqueamento térmico de triglicerídeos.

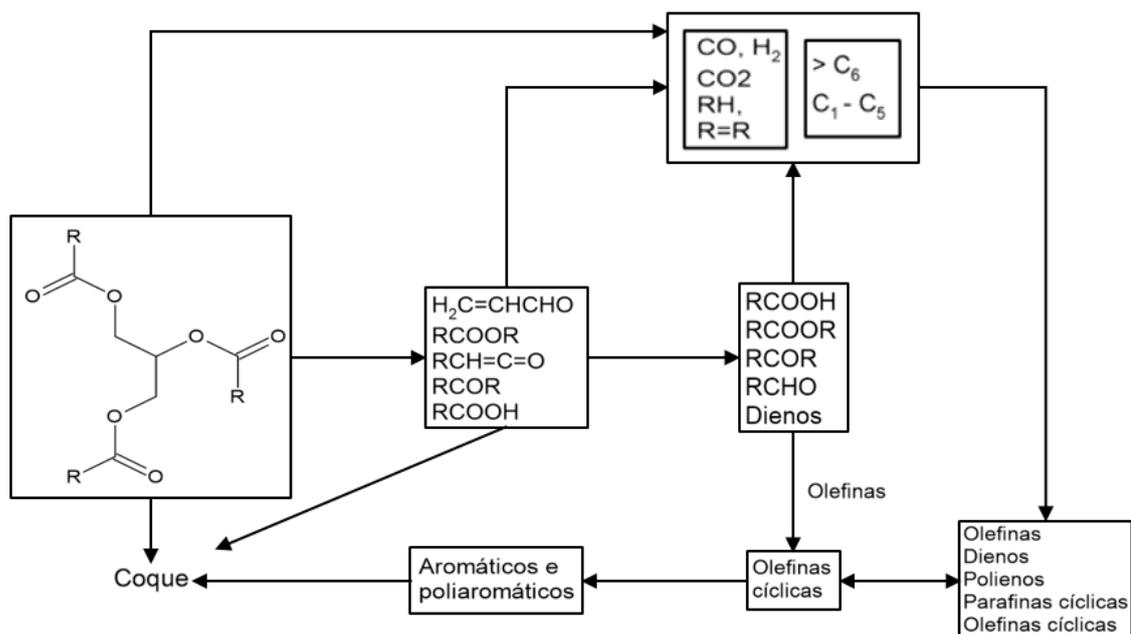


Figura 1.2: Esquema de reação proposto para a pirólise térmica de triglicerídeos. Fonte: Adaptado de Wiggers et al (2017)

O direcionamento dessas reações, portanto, da composição dos produtos obtidos são influenciados basicamente por três fatores: matéria-prima, condições operacionais como temperatura, taxa de aquecimento, tempos de residência e catalisadores (XU et al, 2020).

- *Matéria-prima*

Os óleos vegetais e gorduras animais, são constituídos basicamente por triglicerídeos, que por sua vez são ésteres formados a partir do glicerol e ácidos graxos. Geralmente possuem propriedades físico-químicas e estruturais semelhantes, diferindo apenas na composição dos ácidos graxos. (WANG et al, 2017). Por isso, alguns estudos foram realizados buscando relacionar a composição de ácidos graxos dos triglicerídeos e dos produtos obtidos.

Beims et al (2018) avaliaram a relação entre o teor de aromáticos presentes no bio-óleo e o grau de insaturação dos triglicerídeos. Nesse estudo foi realizada a pirólise do óleo de soja e mistura em composição definidas de óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada a 525 °C. Eles observaram que o teor de aromáticos no bio-óleo diminuiu 14% na composição com menor percentual de insaturações e que triglicerídeos saturados favorecem as rotas de descarbonilação/descarboxilação.

Shirazi et al (2016) realizaram a pirólise do óleo de soja, entre 450 a 500 °C, com tempo de residência de 6 a 300 s. Nesse estudo obtiveram um rendimento de bio-óleo de 88%, sendo 38% de hidrocarbonetos e 33% de ácidos graxos, majoritariamente saturados. O bio-óleo obtido foi destilado a 300 °C para separação em frações de diesel, gasolina e ácidos graxos.

Segundo Wiggers et al (2017) o elevado teor de ácidos graxos no bio-óleo, se deve à formação de ácidos graxos saturados formados na etapa do craqueamento primário, que podem não sofrer nenhuma reação subsequente.

- *Condições reacionais*

As condições operacionais têm grande impacto no rendimento e composição dos produtos. Por apresentar maior densidade energética, as condições são ajustadas

visando a obtenção de produtos líquidos (GUEDES et al, 2018). Os principais parâmetros investigados são faixas de temperatura, tempo de residência e vazão do gás de arraste.

Em geral, o craqueamento térmico ocorre na faixa de 350 a 600 °C, enquanto que no craqueamento termocatalítico é relatado uma diminuição na faixa de temperatura, na faixa de 320 a 550 °C. Temperaturas mais brandas podem não fornecer energia suficiente para que ocorra o craqueamento secundário, enquanto que em temperatura muito elevadas levam ao craqueamento em produtos mais leves, aumentando a formação de gás (DAVID; KOPAC, 2018).

Durante o processo de pirólise é formada uma quantidade significativa de vapores que devem ser removidos do meio reacional evitando que estes sofram reações subsequentes, como recondensação ou repolimerização, aumentando a fração de sólidos (GUEDES et al, 2018).

- *Catalisadores*

Os catalisadores têm sido empregados na pirólise de triglicerídeos visando não só a diminuição do tempo de reação, mas principalmente buscando aumentar a seletividade do processo, visto que estes podem promover determinadas rotas reacionais (ISHIHARA, 2019).

Na literatura é possível encontrar diversos tipos de catalisadores aplicados na pirólise de óleos vegetais. Em geral, são utilizados catalisadores como zeólitas (SINGH et al, 2020), óxidos metálicos (OOI, 2019) além de sais (MANCIO et al, 2016; LONG et al, 2020) e óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos (XU et al, 2016).

Singh et al (2020) investigaram a pirólise termocatalítica do ácido linoleico na presença de catalisadores de níquel e cobre suportados na zeólita HZSM-5. Eles observaram que na presença desse material a formação de hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos na faixa da gasolina é favorecida. Segundo os autores, isso ocorre devido a elevada acidez e o tamanho e formato dos poros que favorece o craqueamento em cadeias menores e formação de aromáticos.

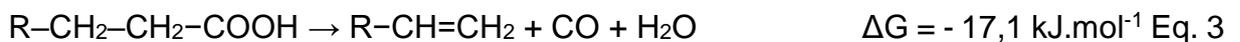
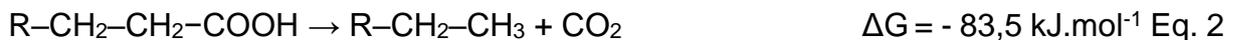
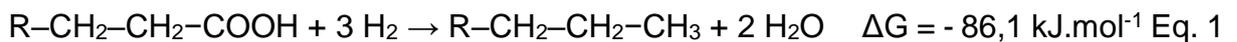
O sal Na_2CO_3 foi empregado na pirólise termocatalítica do óleo de palma a 450 °C em reator em batelada por Mancio et al (2016). A fração líquida correspondeu a 61% sendo 92,84% de hidrocarbonetos e baixa concentração de compostos oxigenados (7,16 %). Além disso, relatam que o produto líquido apresentou baixa

acidez e melhores propriedades de fluxo a frio. Xu et al (2016) sugerem que os catalisadores básicos reagem com os ácidos graxos formando sais de ácidos, que então são craqueados mais facilmente em hidrocarbonetos.

3.2.2 Hidroprocessamento de ácidos graxos e ésteres

O hidroprocessamento de ácidos graxos e ésteres destaca-se como a rota mais avançada para a produção de hidrocarbonetos renováveis. Este processo consiste na eliminação de oxigênio, geralmente na forma de H₂O, CO₂ e CO, sob alta pressão de H₂, altas temperaturas e na presença de catalisadores. (MONTEIRO et al, 2022, SONTHALIA et al, 2019).

O processo de desoxigenação de óleos e gorduras conduz à formação de hidrocarbonetos lineares saturados e/ou insaturados (SCALDAFERRI;PASA, 2019). Estudos apontam que primeiramente ocorre a conversão dos triglicerídeos aos respectivos ácidos graxos que, em seguida, podem ser desoxigenados (MAKI-ARVELA et al, 2021). A remoção do oxigênio nas reações de desoxigenação ocorre via hidrogenação das ligações C=O, clivagem das ligações C-O e C-C e podem ocorrer por três caminhos possíveis: a hidrodessoxigenação ou desidratação (Equação 1) e a descarboxilação (Equação 2), gerando hidrocarbonetos parafínicos e a descarbonilação (Equação 3), a qual produz olefinas (GOSSELINK, 2013).



Vale ressaltar que, das três rotas reacionais possíveis, a descarbonilação e a descarboxilação resultam na remoção de um átomo de carbono da cadeia original do ácido graxo, enquanto que para a hidrodessoxigenação o número de átomos de carbono permanece inalterado (JEONG et al, 2021).

O rendimento e qualidade dos produtos obtidos ao fim do processo de desoxigenação são influenciados diretamente pelas condições operacionais, como atmosfera (presença ou ausência de H₂) da reação, temperatura, tipo e quantidade de catalisadores, tempo de reação, solventes e da matéria-prima (MAKI-ARVELA et al, 2021).

- *Influência do catalisador*

As reações de desoxigenação ocorrem através de sucessivas reações de hidrogenação, desidratação, descarboxilação ou descarbonilação que são influenciadas diretamente pelo catalisador escolhido para o processo (AMEEN et al, 2020).

Os catalisadores devem apresentar algumas propriedades físico-químicas e estruturais como: conter sítios ácidos de Brønsted ou Lewis, que promovam as etapas de desidratação e craqueamento; conter sítios metálicos ativos com capacidade de transferência de hidrogênio; estabilidade térmica e química (GALADIMA; MURAZA, 2015).

Muitos pesquisadores investigaram a influência de diversos tipos de metais e suportes como catalisadores na desoxigenação e seletividade do produto (ARAUJO et al, 2019; ZHAROVA, 2019). Os catalisadores a base de paládio e/ou platina têm sido amplamente utilizados (ZHAROVA, 2019; PHAN et al, 2023) por apresentarem, em geral, conversões satisfatórias. No entanto, pesquisas mais recentes têm empregado metais de transição, como Ni, Co e Mo, uma vez que estes metais apresentam atividade para hidrodessoxigenação com boas taxas de conversão além de proporcionar materiais com custo reduzido (ZHANG et al, 2018; AMEEN et al, 2020).

- *Influência da atmosfera de reação*

A atmosfera da reação de desoxigenação é um importante parâmetro a ser otimizado, pois pode influenciar significativamente o mecanismo da reação além do custo final do processo (LI et al, 2015). As reações geralmente ocorrem em atmosfera de hidrogênio embora outros gases inertes como nitrogênio, hélio e argônio ou ainda uma combinação de H₂ e estes gases tenham sido investigados (SCALDAFERRI; PASA, 2019; SANTILLAN-JIMENEZ et al, 2013).

O efeito de três atmosferas de reação (H₂, N₂ e 10%H₂/N₂) sobre a desoxigenação do ácido esteárico e triestearina na presença dos catalisadores 5%Pd/C e 20%Ni/C foi analisado por Santillan-Jimenez et al (2013). Eles relataram que há uma maior taxa de conversão quando a reação é processada em presença de

H₂, independente do catalisador utilizado. Em atmosfera de N₂ foi relatada uma diminuição significativa na taxa de conversão bem como da seletividade. Em atmosfera de H₂, o catalisador tem a capacidade de hidrogenar as espécies adsorvidas que poderiam sofrer craqueamento e/ou provocar o envenenamento do catalisador. Observaram também que mesmo em baixa pressão parcial de H₂ (10%), este pode auxiliar na dessorção de espécies fracamente adsorvidas na superfície do catalisador, evitando assim uma perda maior de atividade.

Lin et al (2020) avaliaram ainda o efeito da pressão parcial de H₂ no processo de desoxigenação do óleo de palma refinado sobre catalisador NiAg/SAPO-11. Eles verificaram que o aumento da pressão de H₂ promove uma melhor conversão e seletividade para hidrocarbonetos e que a diminuição da pressão promove o hidrocraqueamento. Quanto à seletividade, eles relataram que para um mesmo tempo de reação, pressões elevadas favoreciam a rota hidrodessoxigenação e que apenas em baixas pressões a desoxigenação ocorria via descarboxilação.

- *Influência da temperatura*

Os estudos de desoxigenação de materiais graxos são preferencialmente realizados a temperaturas que variam de 250 a 360 °C (CHOI et al, 2018) e tem sido observado que esta possui um efeito considerável sobre o processo de desoxigenação e a seletividade do produto.

Todos os estudos apontam que há um aumento da taxa de conversão com aumento da temperatura, entretanto foi observado que há uma diminuição significativa na seletividade dos produtos. Segundo Pattanaik & Misra (2017) isso ocorre devido ao aumento na taxa de decomposição térmica e formação de compostos aromáticos.

Zhang et al (2018) ressaltam que temperaturas de reação mais brandas favorecem a via de desidratação em detrimento da descarbonilação/descarboxilação.

Portanto, a temperatura de reação deve ser um parâmetro a ser otimizado de modo a buscar o equilíbrio entre a taxa de conversão e seletividade, mas levando em consideração que esta última é determinada principalmente pela natureza do catalisador.

- *Influência do solvente*

A influência do uso de solventes na desoxigenação de ácidos graxos é abordada em algumas pesquisas. Sua utilização no processo pode estar relacionada a três aplicações distintas, como um inibidor da inativação do catalisador (SOUSA et al, 2016), diminuição da viscosidade dos ácidos graxos (SHI et al, 2019) e recentemente, como doador *in situ* de hidrogênio (LI et al, 2018; CHEAH et al, 2020). Desta forma, a escolha da utilização e do tipo de solvente deve ser determinada de acordo com a sua finalidade. XING et al (2018) relatam que a utilização do solvente acarreta na adição de uma etapa adicional, que seria a separação desse solvente, o que aumentaria a complexidade e o custo do processo.

- *Influência do tempo de reação*

Embora pouco discutido na literatura, o tempo de reação também pode influenciar nas taxas de conversão, seletividade e custo final do processo. Os estudos geralmente são realizados em uma faixa de tempo de 2 a 6 horas de reação (MAKI-ARVELA, 2021).

Yang & Carreon (2017) investigaram o efeito do tempo de reação na conversão e seletividade da desoxigenação do ácido oleico sobre o Pt/ZIF-67 em atmosfera de hidrogênio a 320 °C. A reação foi acompanhada no período de 0,5 a 8 horas, onde a taxa de conversão já atinge 99%. Eles observaram que até 2 horas, embora a taxa de conversão não seja tão elevada, a reação apresenta maior seletividade (80%) para o heptadecano. Entretanto, com o aumento do período da reação, foi observado uma diminuição significativa na quantidade de heptadecano e aumento da quantidade de hidrocarbonetos na faixa C₇ a C₁₆, indicando que em tempos prolongados de reação pode haver o craqueamento dos hidrocarbonetos formados.

3.2.3 Hidroisomerização de *n*-parafinas

Como os ácidos graxos que compõem os triglicerídeos presentes nos óleos e gorduras são lineares, os hidrocarbonetos obtidos através do hidrocessamento também o são (GLOWKA et al, 2024). Sendo assim, visando melhorar suas

propriedades a frio e a fluidez, bem como tornar sua composição similar aos combustíveis fósseis faz-se necessária uma etapa que promova a ramificação desses hidrocarbonetos (MISRA et al, 2023).

O processo de isomerização de n-parafinas geralmente ocorre na presença de hidrogênio e por isso é também chamado de hidroisomerização. Embora esta reação seja exotérmica ($\Delta H = -4$ a -20 kJ.mol⁻¹), as etapas iniciais do mecanismo precisam de temperaturas elevadas (ANAND et al, 2016).

As reações de isomerização sempre são acompanhadas de reações de craqueamento, que acarretam baixo rendimento de isômeros (MUNUSAMY et al, 2018). Segundo Dai et al (2022) as reações de craqueamento só ocorrem após a reação de isomerização e é favorecida pela formação de alcanos multiramificados. Estas reações de craqueamento devem ser minimizadas evitando a formação de produtos gasosos e a deposição de carbono na superfície do catalisador, inativando-o (WANG et al, 2024).

Nas reações de hidroisomerização são empregados catalisadores bifuncionais que possuem uma fase metálica hidrogenante/desidrogenante suportadas em materiais com propriedades ácidas (GALADIMA;MURAZA, 2015; MISRA et al, 2023).

CAO et al (2018) investigaram a hidrodessoxigenação e hidroisomerização do ácido palmítico sobre o catalisador Co/H-ZSM-22 e obtiveram 73,4 % de seletividade para isoalcanos, a 260 °C por 4 h de reação e 2 MPa de H₂. Nesse estudo foram avaliadas também as condições operacionais do processo, como a pressão de H₂ e tempo de reação bem como a influência do suporte. Eles observaram que a ausência do sítio metálico favorece a reação de craqueamento.

Os mecanismos de reações da hidroisomerização, amplamente discutidos na literatura, sugerem que inicialmente ocorre a desidrogenação do alcano no sítio metálico com a formação de olefinas. Em seguida ocorre a protonação dos alcenos nos sítios ácidos do suporte com formação de íons alquicarbenos secundários, que por sua vez sofrem rearranjo via formação de um estado estacionário alquicarbeno cíclico para formar um carbocátion terciário mais estável. Nesta etapa, pode haver a formação de íons ciclocarbenos com mais de três carbonos, o que explica a formação de outras ramificações diferentes de metil bem como um novo rearranjo do carbocátions para formar isômeros multiramificados. Por fim, o íon alquicarbeno é então desprotonado formando uma nova olefina que é hidrogenada nos sítios

metálicos (DELDARI, 2005; YADAV; SAKTHIVEL, 2014; MISRA et al, 2023). Um esquema do mecanismo é apresentado na figura 1.3.

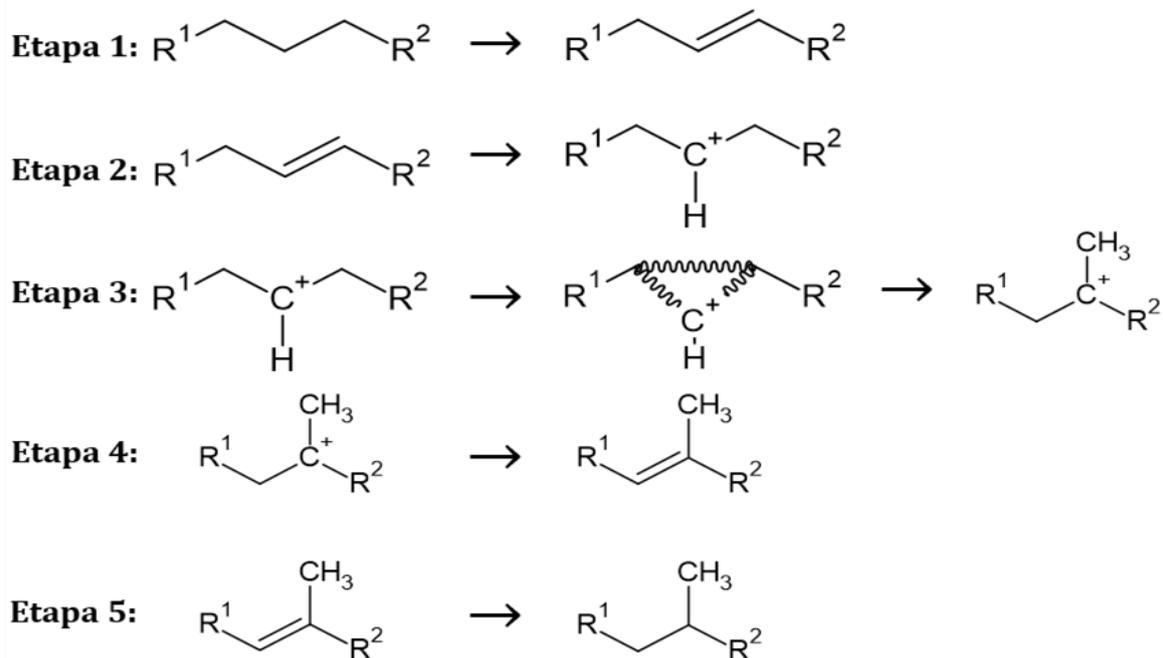


Figura 1.3: Mecanismo de reação sugerido para o processo de hidroisomerização de parafinas. Fonte: Adaptado de DELDARI, 2005 e MISRA et al, 2023.

O grande desafio desse processo é controlar a quantidade de ramificações inseridas e conseqüentemente reduzir o craqueamento de longas cadeias carbônicas (DAI et al, 2022). Por isso o catalisador tem um papel fundamental nas reações de isomerização e craqueamento, sendo estas influenciadas principalmente pelo tipo de metal, tamanho dos poros e pela acidez do suporte, sendo esta última considerada a mais importante (WEI et al, 2022; TAN et al, 2021). Portanto, o catalisador deve apresentar alta atividade de hidrogenação bem como a acidez do suporte deve ser baixa ou moderada, pois é visto que uma elevada acidez favorece a reação de craqueamento (XING et al, 2019).

Embora o processo de isomerização de alcanos esteja bem consolidado na indústria petroquímica na melhoria da qualidade da gasolina, as pesquisas mais recentes têm focado na melhoria das propriedades de fluidez de biolubrificantes (HO et al, 2019) e das propriedades a frio de biocombustíveis para a aviação (CAO et al, 2018, XING et al, 2019).

3.3 Matéria-Prima

Por se tratar de um recurso renovável, potencialmente energético, de grande disponibilidade e diversidade, a biomassa tem despertado muita atenção nos últimos tempos (QIU et al, 2022). Dentre as fontes renováveis, destacam-se os óleos vegetais e gorduras animais, pois os ácidos graxos presentes em sua composição possuem cadeias carbônicas similares aos combustíveis fósseis (BAIK et al, 2024).

As principais matérias-primas sugeridas para a produção de bioquerosene de aviação a partir de processos termoquímicos são os óleos e gorduras que apresentem em sua composição ácidos graxos com cadeias parafínicas contendo entre 12 e 16 carbonos, pois quando desoxigenados, apresentam composição equivalente ao querosene de aviação (QUANTE et al, 2023). Por isso várias pesquisas têm sido realizadas utilizando óleos vegetais, os quais possuem predominantemente em sua composição o ácido láurico (C12:0) e ácido palmítico (C16:0) (ARAUJO et al, 2019; SOUSA et al, 2018). Nesse sentido, uma oleaginosa que merece destaque é a Pupunha.

A pupunheira (*Bactris gasipaes*) é uma palmeira com ampla distribuição geográfica na América Central e América do Sul. No Brasil, a pupunheira é encontrada em toda a Bacia Amazônica, e foi introduzida nos Estados da Bahia, Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo e Paraná, onde vem se desenvolvendo com relativo sucesso, pois esta palmeira se adapta facilmente a diversas condições climáticas (SPACKI et al, 2022).

Esta palmeira possui grande potencial econômico em virtude dos múltiplos usos de seus frutos e palmito (NERI-NUMA et al, 2018). Estudos apontam que em plantios racionais a produção pode chegar a 25 t/ha de frutos ou 1 t/ha de palmito (BACELLAR; D'ALMEIDA, 2010).

Na figura 1.4 são apresentadas a pupunheira e o fruto pupunha.



Figura 1.4: (A) Pupunheira, (B) pupunha seccionada, (C) pupunha em cacho. Fontes: (A) Google, (B) e (C) próprio autor

O fruto é formado por 90% de polpa e 10% de caroço. Seu peso pode variar de 20 a 100 g, de acordo com a consistência seca, feculenta ou muito oleosa da polpa (SANTOS et al, 2017). Por isso geralmente são aproveitados na alimentação humana e animal, assim como para extração de óleo (NERI-NUMA, 2018).

Arkcoll e Aguiar (1984) foram os primeiros a observar o potencial da pupunha para extração de óleo. Procurando por frutos com alto teor de óleo, estes autores encontraram um fruto com 62% de óleo no mesocarpo seco e 34% de óleo no peso do cacho, valores equivalentes aos encontrados em dendê (*Elaeis guineensis*). Santos et al (2017) obtiveram o teor médio de óleo de 30,2%, com amplitude de 4 a 65,4% e concluíram que esta expressiva variabilidade se deve à mistura de frutos de diferentes procedências.

Santos et al (2020) mostraram que os principais ácidos graxos constituintes do óleo de pupunha são o palmítico (C16:0) e oleico (C18:1).

Desta forma, a pupunha se apresenta como uma potencial fonte de matéria prima para a produção de bioquerosene de aviação a médio/longo prazo, visto que na atualidade o fruto não é produzido em escala industrial, sendo colhido de maneira artesanal e comercializado em feiras livres e comércio local (ARAUJO et al, 2021). A principal demanda da pupunheira é para a produção de palmito cujo mercado nacional

absorve quase a totalidade da produção do Brasil, que é o maior consumidor do mundo (SOUSA, 2011).

Por outro lado, a soja (*Glycine Max*) destaca-se por possuir uma cadeia produtiva consolidada, extensas áreas de plantio e domínio tecnológico, elevando a eficiência do processo produtivo (ANGHINONI et al, 2021).

O óleo extraído da semente, com um teor médio de lipídeos entre 18 a 20%, apresenta predominantemente ácidos graxos com cadeias carbônicas de 16 a 18 átomos de carbono (ANWAR, 2021).

Essas características tornam a soja a principal fonte renovável de matéria prima para atender a demanda emergente da indústria de biocombustíveis. Entretanto, é válido ressaltar a importância de diversificar as fontes de matéria-prima para garantir a sustentabilidade e solidez do setor.

3.4 Catalisadores

Os catalisadores desempenham um importante papel nos processos de desoxigenação e isomerização de óleos e gorduras em hidrocarbonetos, afetando diretamente sua composição e propriedades (GALADIMA; MURAZA, 2015).

O emprego de materiais nobres nestes processos acarreta em um produto final com custo elevado, por isso, faz-se necessário o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo e eficiente para aplicação nestes processos (LAM et al, 2022).

Nesse contexto, o níquel (Ni) desponta como uma opção promissora em substituição aos metais nobres na composição de catalisadores no processo de desoxigenação, pois possui ampla disponibilidade, custo comparativamente mais acessível e eficácia catalítica consolidada nos processos de hidrogenação/desidrogenação (LI et al, 2023).

Devido a essas características, catalisadores à base de níquel são amplamente utilizados na indústria, como em processos de hidrotratamento de óleos vegetais e dessulfurização de petróleo (YU et al, 2023).

Na literatura é possível encontrar diversas pesquisas voltadas para o desenvolvimento de catalisadores que utilizam níquel como fase metálica em processos de desoxigenação e isomerização. Nesses catalisadores o níquel é geralmente imobilizado em suportes ácidos, como zeólitas, conhecidas por

apresentarem elevada acidez, característica que favorece reações de craqueamento e isomerização (HONGLOI et al, 2021).

Hunsiri et al (2023) realizaram a hidroisomerização de oleína de palma utilizando um catalisador de Ni suportado em B-zeolita modificada para o ajuste da acidez. Os testes foram conduzidos a 340 °C por 5 horas e 40 bar de H₂. Segundo os autores, o catalisador com acidez moderada foi capaz de inibir com maior sucesso as reações de craqueamento, obtendo uma taxa de conversão de 43,4% em massa de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene e 22,1% de isoalcanos.

Garcia-Perez et al (2022) verificaram a influência do teor de níquel no processo de hidroisomerização do n-dodecano. Nesse estudo, foram empregadas cargas de níquel variando de 0,5% a 10%, suportados em alumina e óxido de tungstênio. Eles constataram que a taxa de conversão máxima (28%) e seletividade (94%) aumentaram progressivamente até a carga de 6% em massa de níquel. Em cargas menores foram favorecidas reações de craqueamento, atribuído a elevada acidez do suporte e em cargas superiores apresentaram menores taxas de conversão devido a diminuição da acidez do catalisador e formação de partículas aglomeradas de metais, concluindo que um equilíbrio entre os sítios ácidos e metálicos é crucial para direcionar as possíveis reações.

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) apresenta propriedades interessantes, como elevada acidez e estabilidade térmica (SHAO et al, 2015), que o torna um material promissor como catalisador nos processos de síntese de hidrocarbonetos a partir de ácidos graxos.

Vale ressaltar que o Brasil se destaca como o maior detentor de reservas exploráveis e o principal produtor mundial de Nióbio (ALVES; COUTINHO, 2019). Nesse contexto, é essencial promover estudos que busquem novas aplicações tecnológicas para esse material, aproveitando o potencial significativo que o país possui nessa área.

O Nb₂O₅ é um sólido branco, estável, insolúvel em água. Pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos diversos estados polimorfos cristalinos. As fases mais comuns são a pseudo-hexagonal (TT-Nb₂O₅), obtida pelo tratamento térmico do óxido amorfo a baixas temperaturas; a ortorrômbica (T-Nb₂O₅) obtida entre 600 e 800 °C; e a monoclinica (H-Nb₂O₅) até 1100 °C. A maior parte das propriedades do óxido, como acidez superficial, propriedades redox e fotocatalíticas estão relacionadas a essas estruturas e defeitos intrínsecos (CHAN et al, 2017).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) possui sítios ácidos de Bronsted e Lewis. O $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ amorfo apresenta elevada acidez de Bronsted ($H_0 = -5,60$) devido à geração de prótons da molécula de água no Nb^{5+} exposto (GARCIA-LOPEZ et al, 2024). A força do ácido diminui com o aumento da temperatura, devido a desidratação. Em contrapartida, a acidez de Lewis torna-se mais importante em temperaturas elevadas devido à proximidade de cátions Nb^{5+} expostos a vacâncias de oxigênio (GARBARINO et al, 2022).

Como catalisador, o Nb_2O_5 é aplicado como fase ativa ou suporte em diversas reações como: hidratação/desidratação, esterificação, eterificação, hidrólise, condensação, desidrogenação, alquilação, fotoquímica, eletroquímica e reações redox (SIDDIKI et al, 2019). É válido ressaltar que a utilização do Nb_2O_5 em processos de obtenção desta classe de biocombustíveis foi pouco investigada.

Capítulo II

Síntese e caracterização de catalisadores bifuncionais Ni/Nb₂O₅ para aplicação em processos termoquímicos de óleos vegetais para obtenção de hidrocarbonetos renováveis.

RESUMO

Os catalisadores são fatores determinantes nos processos termoquímicos de óleo vegetais. Metais nobres como paládio e platina são altamente eficazes nestes processos, entretanto, o alto custo destes materiais torna-se um obstáculo para a utilização em larga escala. Por isso, esse estudo visa a síntese e caracterização de um catalisador bifuncional empregando um metal não nobre, como níquel, suportado em pentóxido de nióbio. Os catalisadores foram sintetizados via impregnação úmida e caracterizados por difração de raios x, fluorescência de raios x, adsorção e dessorção de N₂, dessorção a temperatura programada de amônia (TPR-NH₃) e redução a temperatura programada com H₂ (TPR-H₂). As caracterizações apontam que o método de síntese foi satisfatório. O suporte apresentou área superficial de 56,30 m².g⁻¹ e os catalisadores 10%Ni/Nb₂O₅ e 20%Ni/Nb₂O₅, 54,24 e 41,63 m².g⁻¹, respectivamente. Os materiais sintetizados apresentaram estrutura cristalina, mesoporosa, e acidez fraca a moderada, que o torna promissor para aplicação nestes processos.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de biocombustíveis como uma alternativa aos combustíveis de origem fóssil tem se revelado como uma estratégia determinante na mitigação dos problemas ambientais gerados pelo uso de derivados do petróleo. Entretanto, é importante que estes biocombustíveis apresentem similaridade química com os combustíveis de origem fóssil (ABRANTES et al, 2021).

O emprego de processos termoquímicos, como pirólise e hidroprocessamento, tem demonstrado grande potencial na conversão de óleos e gorduras em hidrocarbonetos para utilização como biocombustíveis (GOH et al, 2022).

Os catalisadores são fundamentais nestes processos e sua eficácia está relacionada a algumas propriedades físico-químicas e estruturais como: presença de sítios ácidos de Brønsted ou Lewis, que atuam nas etapas de desidratação e

craqueamento; presença de sítios metálicos ativos com capacidade de transferência de hidrogênio; estabilidade térmica e química (GOLLAKOTA et al, 2023; GALADIMA; MURAZA, 2015).

Em geral são utilizados catalisadores contendo zeólitas, aluminossilicatos ou óxidos como fase ativa e/ou suporte para metais nobres como paládio e platina. No entanto, o emprego de materiais nobres torna o processo oneroso e inviável industrialmente (LAM et al, 2022). Dessa forma, faz-se necessário o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo e eficientes para aplicação nestes processos.

Como fase metálica, o níquel se apresenta como uma alternativa formidável aos metais mais nobres, visto que, além de serem mais favoráveis economicamente, quando em condições reacionais adequadas, demonstra uma excelente atividade catalítica em etapas que envolvam a transferência de hidrogênio (LI et al, 2023).

Por sua vez, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) se apresenta como um excelente suporte para a fase metálica visto que exhibe algumas propriedades interessantes, como elevada área superficial, o que permite uma boa dispersão da fase metálica, além de elevada acidez e estabilidade térmica (SHAO et al, 2015).

Com base nisso, este estudo propõe a síntese e caracterização de um catalisador bifuncional economicamente viável, e que apresente atividade para as reações envolvidas nos processos termoquímicos de óleos vegetais.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntese do Suporte e Catalisadores.

O suporte Nb_2O_5 foi obtido a partir da calcinação do ácido nióbico em forno tipo mufla a 500 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O sólido foi desagregado e peneirado em malha 200 mesh (RADE et al, 2018).

Os catalisadores 10%Ni/ Nb_2O_5 e 20%Ni/ Nb_2O_5 foram preparados via impregnação úmida. A massa de $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ necessária para manter a proporção metálica no catalisador foi diluída em água deionizada e submetida ao aquecimento brando até secagem parcial. Foi adicionado água deionizada novamente e a solução foi adicionada a um balão contendo o suporte Nb_2O_5 . A suspensão foi conduzida a um evaporador rotativo sob vácuo a aproximadamente 90 °C para completa remoção da

água. O sólido obtido foi calcinado nas mesmas condições que as descritas para o suporte, desagregado e peneirado em malha 200 mesh.

2.2 Caracterização dos Catalisadores

2.2.1 Difração de raios x (DRX)

As análises de difração de raios x foram realizadas em um difratômetro de raios x, modelo Shimadzu 3000 usando uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com uma voltagem de tubo de 30 KV e filtro de níquel 30 Ma. O ângulo θ foi varrido de 5 a 80° (2θ) com incrementos de $0,02^\circ$ e uma velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$.

2.2.2 Fluorescência de raios x (FRX)

A fluorescência de raios x (FRX) foi realizada em um equipamento RIGAKU PRIMINI com fonte geradora de raios x de paládio. Para a realização da análise, a amostra foi utilizada sob forma de pó.

2.2.3 Adsorção/dessorção de N_2

A área específica, tamanho e volume de poros foram determinadas por adsorção/dessorção de N_2 realizada a -196°C em um equipamento Micromeritics TriStar II 3020, utilizando as técnicas Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T) e Barret, Joyner e Hallenda (B.J.H). As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 150°C por 24 h.

2.2.4 Redução a temperatura programada com H_2 (TPR- H_2)

A redução a temperatura programada com H_2 foi realizada em uma unidade multiuso com espectrômetro de massas, da marca Pfeiffer Vacuum Prisma. 0,1 g de cada amostra foi pré-tratada a 200°C por 1 h (taxa de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) em corrente de He ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$) e em seguida resfriadas a temperatura ambiente. Os perfis de TPR foram obtidos de 30 a 1000°C ($10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$), com vazão de H_2 puro ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$).

2.2.5 Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃)

Uma unidade multiuso anexa a um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum Prisma) foi utilizada para a análise de Dessorção a Temperatura Programada (TPD - NH₃). 0,1 g de cada amostra foi pré-tratada em He puro (60 mL.min⁻¹), a 120 °C (10 °C.min⁻¹) por 1 h, seguida de redução com H₂ puro (60 mL.min⁻¹) a 350 °C (10 °C.min⁻¹) por 1 h. Em seguida, foi realizada uma limpeza nas amostras com He puro na temperatura de 350 °C por 1 h, sendo resfriadas até a temperatura ambiente em corrente de He puro. Posteriormente, foi feita a adsorção a temperatura ambiente de 4%NH₃/He (60 mL.min⁻¹) por 0,5 h, seguida de limpeza com He puro por aproximadamente 1 h e, por fim, aquecimento em He até 800 °C (20 °C.min⁻¹).

A quantificação da dessorção de NH₃ foi realizada considerando uma calibração com 4% NH₃/He (m/e = 15), utilizando as equações abaixo:

$$\text{Tempo de consumo (T}_c\text{)} = \frac{\text{Área de dessorção (mv.s)}}{\Delta H \text{ (mv)}}$$

$$\text{Volume de NH}_3 \text{ dessorvido (mL)} = \frac{\text{Vazão volumétrica (} \frac{\text{mL}}{\text{min}} \text{)}}{60} \times T_c \text{ (s)} \times \text{conc. NH}_3$$

$$\text{N}^\circ \text{ de mols de NH}_3 \text{ dessorvidos} = \frac{P.V}{R.T}$$

Onde: P = 1 atm, R = 52,05 atm.mL.mol⁻¹.K⁻¹ e T = 298 K.

Para o cálculo de acidez total (μmol/m²), foi considerado o valor da área de superfície BET.

$$\text{Dessorção de NH}_3 \text{ (} \mu\text{mol.m}^2\text{)} = \frac{\text{Dessorção de NH}_3 \text{ (} \mu\text{mol. g}^{-1}\text{)}}{\text{Área de superfície BET (m}^2\text{. g}^{-1}\text{)}}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização dos Catalisadores

3.1.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios x do suporte Nb_2O_5 e dos catalisadores 10%Ni/ Nb_2O_5 e 20%Ni/ Nb_2O_5 estão apresentados na figura 2.1.

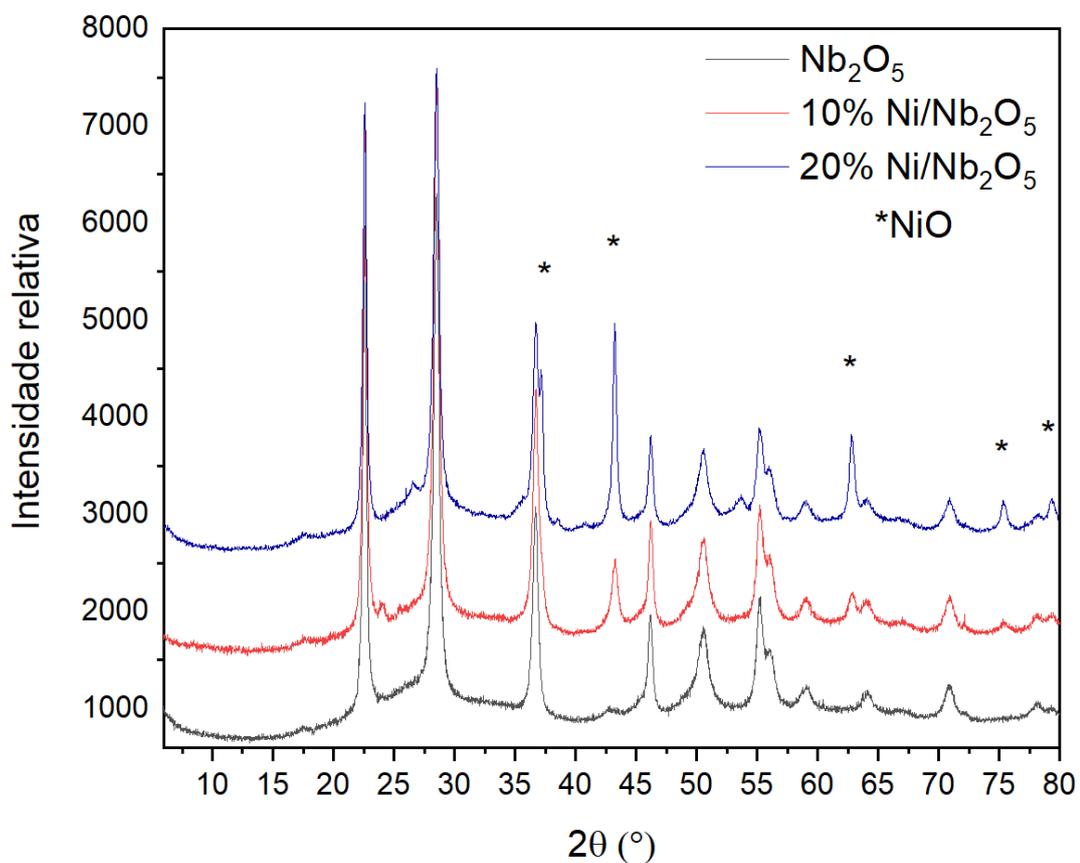


Figura 2.1: Difratogramas de raios x do suporte Nb_2O_5 e dos catalisadores 10%Ni/ Nb_2O_5 e 20%Ni/ Nb_2O_5 .

Os difratogramas apresentam picos distintos e definidos, o que sugere que os materiais, suporte e catalisadores, possuem estrutura altamente cristalina. O padrão de difração observado para o suporte coincide com o padrão de difração do Nb_2O_5 com estrutura cristalina ortorrômbica (JCPDS 16-734).

No difratograma dos catalisadores foram observadas as cinco reflexões características para o NiO, que apresenta estrutura cristalina cúbica (JCPDS 75-197).

Não foi observada a formação de fases oxidas mistas, como NiNb_2O_6 , que podem ser formadas a partir de reações em fase sólida entre o Nb_2O_5 e o NiO (ZHOU et al, 2007), e nem de Ni metálico indicando que o processo de calcinação a que foi submetido, apenas decompôs o precursor metálico em partículas de NiO .

3.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores foi obtida através da técnica de fluorescência de raios X (FRX). Os resultados obtidos encontram-se na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Composição química dos catalisadores.

Amostra	Nb (%)	O (%)	Ni (%)
10%Ni/Nb ₂ O ₅	60,2	28,9	10,9
20%Ni/Nb ₂ O ₅	52,2	27,9	19,9

Os resultados mostram que a proporção da fase metálica presente no catalisador, representada pelo níquel, apresentou valores muito próximos aos valores teóricos, o que demonstra a eficácia do método de preparação empregado.

3.1.3 Adsorção/dessorção de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do suporte e dos catalisadores 10%Ni/Nb₂O₅ e 20%Ni/Nb₂O₅ estão representados na figura 2.2.

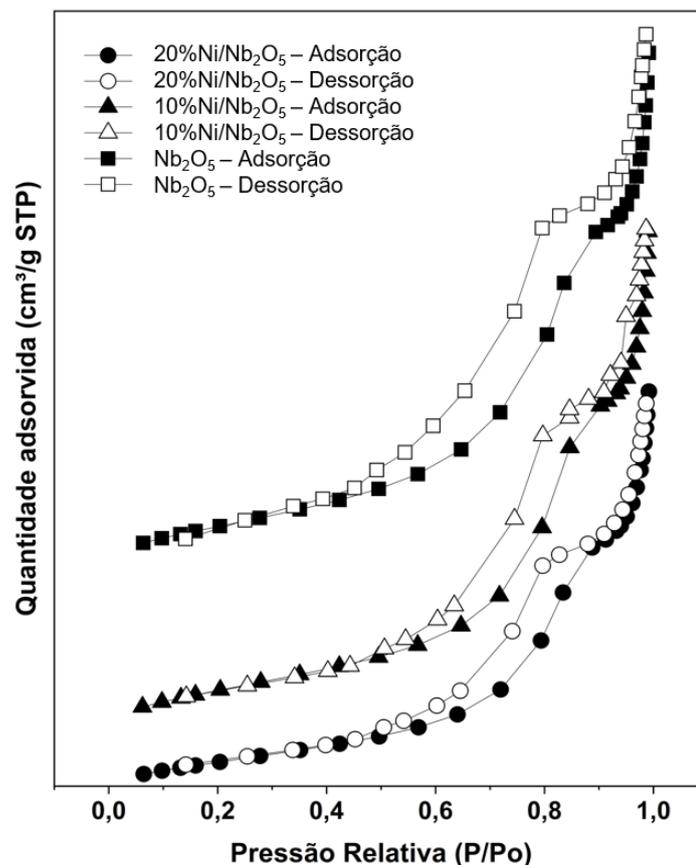


Figura 2.2: Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 para o suporte e os catalisadores.

As isothermas de adsorção e dessorção de N_2 do suporte e catalisadores exibiram um perfil de isothermas do tipo IV, típica de materiais mesoporosos segundo a classificação de Brunauer-Emmett-Teller e com loop de histerese tipo H3, o que indica que o material apresenta poros tipo fenda, formadas por partículas em forma de placas (SING, 1985).

A tabela 2.2 apresenta os dados numéricos quanto a área superficial, volume e tamanho de poros.

Tabela 2.2: Resultados da caracterização por adsorção e dessorção de N_2 .

Amostra	Área superficial BET (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Tamanho de poros (Å)
Nb_2O_5	56,30	0,14	72,62
10%Ni/ Nb_2O_5	54,24	0,14	83,62
20%Ni/ Nb_2O_5	41,63	0,11	84,67

A área específica do suporte Nb_2O_5 obtida pelo método BET, encontra-se em conformidade com outros estudos utilizando o mesmo precursor e tratamento térmico semelhante (GOMES et al, 2023; GARCIA-LOPEZ et al, 2024). Pode-se observar que a adição de 10% de Ni pouco influenciou as propriedades texturais do suporte, acarretando apenas em uma pequena diminuição da área superficial e aumento do tamanho dos poros, o que já era esperado. Por outro lado, o catalisador contendo 20% de Ni apresentou uma área superficial e volume de poros significativamente menores, sugerindo que o metal pode estar obstruindo parcialmente os poros do suporte devido a provável formação de aglomerados.

3.1.4 Redução a temperatura programada com H_2 (TPR- H_2).

Na figura 2.3 são apresentados os perfis de redução do suporte Nb_2O_5 e os catalisadores 10%Ni/ Nb_2O_5 e 20%Ni/ Nb_2O_5 .

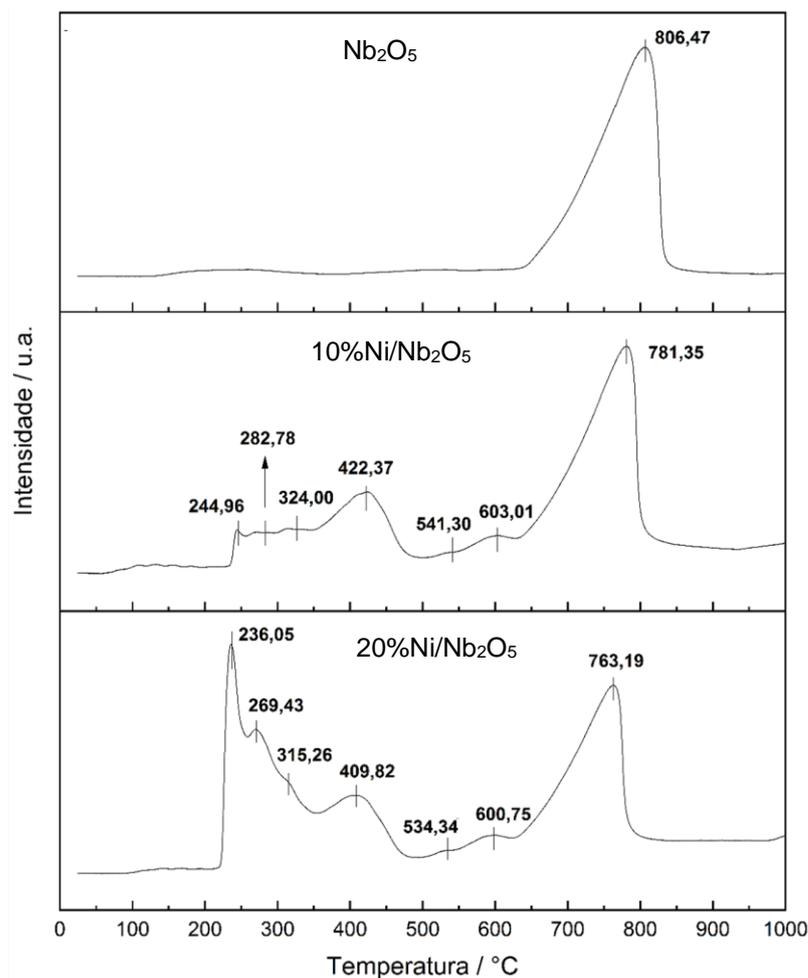


Figura 2.3: Perfil de TPR- H_2 do suporte e dos catalisadores 10%Ni/ Nb_2O_5 e 20%Ni/ Nb_2O_5 .

O suporte Nb_2O_5 apresentou apenas um pico de redução, centrado em 806,5 °C, que corresponde à formação do NbO_2 a partir da redução do Nb_2O_5 mássico, que ocorre em elevadas temperaturas na presença de H_2 , geralmente na faixa de 800 a 1300 °C (YANG et al, 2018; JASIK et al, 2005). No entanto, Yang et al (2018) observaram, além do pico de redução na faixa de temperatura citada anteriormente, a presença de um outro pico de redução próximo a 585 °C, atribuído a redução de oxigênios superficiais.

O perfil de redução dos catalisadores 10%Ni/ Nb_2O_5 e 20%Ni/ Nb_2O_5 exibiram dois picos principais, sendo o de maior temperatura atribuído à redução do suporte Nb_2O_5 , como discutido anteriormente, observando-se um pequeno deslocamento. Os picos centrados em 422 e 409 °C, para o catalisador 10%Ni/ Nb_2O_5 e 20%Ni/ Nb_2O_5 , respectivamente, correspondem à redução do NiO ao Ni metálico, que geralmente ocorre na faixa de temperatura de 300 a 500 °C (YUE et al, 2020).

Como o difratograma de raios x dos catalisadores apresentou apenas picos referentes a espécie NiO, sugere-se que os picos observados entre 236 a 324 °C, estão relacionados à redução de NiO mais expostos e acessíveis ao H_2 , enquanto que os picos observados entre 534 a 603 °C estão relacionados ao NiO que podem estar presentes no interior dos poros do suporte ou ao efeito de forte interação metal-suporte, muito comum em catalisadores a base de Ni e Nb_2O_5 (CHARY et al, 2004).

O catalisador 20%Ni/ Nb_2O_5 exibiu picos de redução muito intensos em temperatura mais brandas, na faixa de 235 a 300 °C, indicando que a maior parte das espécies NiO está distribuída superficialmente e interage fracamente com o suporte. Isso ratifica a diminuição na área superficial observada, que pode ser atribuída à formação de aglomerados dessas espécies.

3.1.5 Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃)

A determinação da acidez total das amostras foi determinada por meio da técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃), e os perfis de dessorção estão apresentadas na Figura 2.4.

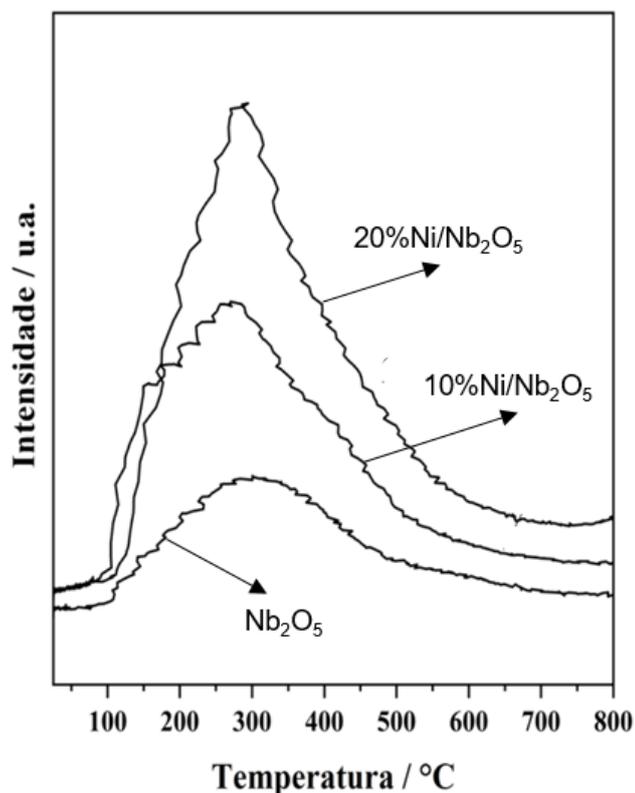


Figura 2.4: Perfil de dessorção de amônia à temperatura programada do suporte Nb_2O_5 e dos catalisadores $10\%\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $20\%\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Os perfis de dessorção de NH_3 do suporte e dos catalisadores exibem uma banda larga centrada em aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$, consistente com outros estudos de catalisadores a base de Nb_2O_5 em condições de síntese semelhantes (JUN et al, 2018; ZHANG et al, 2022). Picos nessa faixa de temperatura estão relacionados a sítios ácidos de força fraca a moderada (EBLAGON, 2020; GARCIA-LOPEZ et al, 2021).

A tabela 2.3 apresenta os valores de acidez total por grama e por área superficial. Os dados demonstram que a adição de Ni ao Nb_2O_5 promoveu um aumento considerável na quantidade de NH_3 adsorvida, indicando a formação de novos sítios ácidos de Lewis.

Tabela 2.3: Quantificação dos sítios ácidos do suporte e catalisadores por TPD- NH_3 .

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol/g}$)	Acidez total ($\mu\text{mol/m}^2$)
Nb_2O_5	980	17,4
$10\%\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	2000	36,9
$20\%\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	4000	96,1

Phung et al (2015) e Zhang et al (2009) também relataram um aumento de sítios ácidos em estudos de catalisadores que empregam Ni como fase metálica, bem como destacaram que o incremento na carga de níquel está correlacionado com o aumento da acidez total dos catalisadores.

4. CONCLUSÕES

A compreensão das propriedades estruturais, texturais e químicas dos catalisadores é essencial na avaliação do desempenho destes nos processos de obtenção de hidrocarbonetos. O método de impregnação utilizado na síntese dos catalisadores foi bem-sucedida, apresentando composição real similar à composição teórica. Os catalisadores demonstraram propriedades adequadas para sua utilização em processos termoquímicos como estrutura mesoporosa e presença de sítios ácidos com força fraca a moderada, o que os tornam materiais promissores na conversão de óleos vegetais em hidrocarbonetos renováveis.

Capítulo III

Avaliação de catalisadores de Ni suportados em Nb₂O₅ na hidroisomerização do n-hexadecano

RESUMO

Este estudo avaliou o emprego de catalisadores de Ni/Nb₂O₅ na hidroisomerização do N-hexadecano. Os testes catalíticos foram realizados em um reator em batelada, sob pressão inicial de H₂, 100 psi e razão de catalisador/substrato igual a 5% m/m. Os catalisadores foram reduzidos *in situ* antes de cada reação. Foram avaliadas três temperaturas distintas (300, 330 e 350 °C), com duração de 6 h de reação. Os catalisadores demonstraram alta atividade nas reações de hidroisomerização do n-hexadecano, com taxas de conversão de 57,6 e 68,0%, e seletividade 61,9 e 58,2% para os catalisadores 10%Ni/Nb₂O₅ e 20%Ni/Nb₂O₅, respectivamente a 330 °C. O emprego destes catalisadores resultou em um produto final com alta concentração de compostos ramificados em sua composição, indicando a eficácia destes no processo.

1. INTRODUÇÃO

A hidroisomerização de n-alcanos é considerado um dos processos mais relevantes na indústria de combustíveis e lubrificantes (MAGHREBI et al, 2021). A conversão de alcanos lineares em ramificados proporciona uma melhora significativa nas propriedades desses insumos, como índice de cetano, menor ponto de fluidez, viscosidade e estabilidade térmica (MISRA et al, 2021).

Um dos principais desafios deste processo é regular a quantidade de ramificações introduzidas e, ao mesmo tempo, minimizar o craqueamento em cadeias mais curtas (DAI et al, 2022). O catalisador é fundamental neste processo e seu desempenho depende fortemente do tipo de metal empregado, do tamanho dos poros e principalmente da acidez, pois ela influencia diretamente tanto a atividade quanto a seletividade das reações catalíticas (WEI et al, 2022; TAN et al, 2021).

Este processo geralmente ocorre sob elevadas pressões de hidrogênio e são empregados catalisadores bifuncionais, ou seja, possuem um sítio metálico hidrogenante/desidrogenante suportado em materiais com propriedades ácidas, que favorecem a formação da iso-olefinas intermediárias (DELDARI, 2005; DAI et al, 2022). Por isso, a utilização de catalisadores a base de metais nobres, como Pd e Pt,

suportados em variados tipos de zeólitas e óxidos metálicos tem sido amplamente investigado (SUN et al, 2023; WANG et al, 2024).

De fato, os metais nobres apresentam elevada atividade catalítica em processos hidrogenantes, porém algumas desvantagens não podem ser ignoradas, como o alto custo, o que impacta diretamente os custos do processo. Além disso, tendem a sofrer desativação quando em contato com compostos sulfurados presentes na matéria-prima (RUNGSI et al, 2023)

As zeólitas apresentam diversas vantagens, como elevada área superficial, porosidade, acidez acentuada e por isso geralmente apresentam taxas de conversão satisfatórias. Contudo, é relatado que a elevada acidez destes materiais acaba favorecendo reações de craqueamento, diminuindo a seletividade do processo (WANG et al, 2024).

Neste cenário, metais de transição, como o Ni, emergem como uma alternativa promissora aos metais nobres, visto que apresenta reconhecida atividade hidrogenante/desidrogenante e custo reduzido (DAI et al, 2022).

Como opção às zeólitas, surge o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) que já é utilizado como fase ativa ou suporte e demonstra elevada eficiência catalítica em diversas reações por apresentar propriedades interessantes, como acidez moderada e estabilidade térmica (GOLLAKOTA et al, 2023), que o torna um material promissor como suporte no preparo de catalisadores para este processo.

Sendo assim, este trabalho visa verificar a atividade de catalisadores contendo um metal não nobre como Ni suportado em Nb_2O_5 , em processos de hidroisomerização da molécula modelo n-hexadecano.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Testes Catalíticos

As reações de hidroisomerização foram realizadas em um reator Parr, modelo 4561, com vaso cilíndrico em aço inox com volume interno de 300 mL.

Antes de cada teste catalítico, o catalisador foi submetido a uma etapa de redução *in situ*, de forma a garantir que todo o níquel presente no catalisador estivesse na forma metálica durante as reações. O catalisador foi previamente seco por 12 h em

estufa a 105 °C. O processo de redução ocorreu em 350 °C por 2 h sob fluxo constante de 30 mL.min⁻¹ de gás hidrogênio.

Após a etapa de redução do catalisador, o substrato foi adicionado ao reator com auxílio de um cilindro de alimentação sob fluxo de nitrogênio. Em seguida o reator foi purgado com gás hidrogênio por 20 min e pressurizado até pressão inicial de 100 psi.

A programação de aquecimento partiu de temperatura ambiente até atingir a temperatura da reação com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Quando a temperatura foi atingida, iniciou-se a contagem do tempo de reação, 6 h. A agitação foi mantida em 460 rpm durante todo o processo.

Foram analisadas três temperaturas distintas (300, 330 e 350 °C) e razão de catalisador/substrato igual a 5% m/m. Alíquotas de 1 mL foram coletadas periodicamente para o acompanhamento da reação.

2.2 Caracterização dos Produtos Obtidos

Os produtos obtidos nos testes catalíticos foram submetidos à análise por Cromatografia a gás acoplado a um espectrômetro de massas, Shimadzu GCMS-2010 da Shimadzu, equipado com uma coluna de polidimetilsiloxano DB – 5MS (30 m; 0,25 mm).

O volume de injeção foi de 1 µL com temperatura do injetor a 230 °C no modo split 1:50. A temperatura inicial da coluna foi de 40° C e a final de 280 °C, com taxa de aquecimento de 4 °C.min⁻¹, e a temperatura do detector foi de 250 °C. O hélio foi utilizado com gás de arraste com uma vazão de 3 mL.min⁻¹.

A identificação dos compostos foi realizada através da interpretação dos espectros de massa e comparação com os dados da biblioteca NIST, levando em consideração uma semelhança de pelo menos 85%. A quantificação foi realizada através da normalização da área dos picos obtidos.

A conversão, rendimento e seletividade foram calculadas pelas equações abaixo:

$$\text{Conversão (\%)} = 100\% - \text{área \% do pico do hexadecano}$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \text{área \% do pico do composto}$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \left(\frac{\text{Rendimento}}{\text{Conversão}} \right) \times 100\%$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O desempenho dos catalisadores no processo de hidroisomerização do n-hexadecano está apresentado na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Desempenho dos catalisadores 10%Ni/Nb₂O₅ e 20%Ni/Nb₂O₅ na hidroisomerização do n-hexadecano.

Catalisador	T (°C)	C (%)	Hidroisomerização		Hidrocraqueamento		
			R i-C ₁₆ (%)	S i-C ₁₆ (%)	C ₉ -C ₁₅ (%)	n-(C ₉ :C ₁₅) (%)	i-(C ₉ :C ₁₅) (%)
10%Ni/Nb ₂ O ₅	300	46,3	37,0	79,9	9,4	3,7	5,7
	330	57,6	35,7	61,9	21,9	4,8	17,1
	350	52,2	27,2	52,1	25,0	4,5	20,5
20%Ni/Nb ₂ O ₅	300	55,2	37,2	67,4	18,0	8,2	9,8
	330	68,0	39,6	58,2	28,4	8,6	19,8
	350	52,0	27,1	52,1	24,9	8,6	16,3

*T: Temperatura; C: Conversão; R: Rendimento; S: Seletividade; i: isômeros; n: lineares; C_n: n° de carbonos

Inicialmente, nota-se que para uma mesma temperatura, o aumento do teor de Ni no catalisador proporcionou um leve aumento de aproximadamente 10%, nas taxas de conversão do processo, entretanto não teve influência significativa no rendimento em i-C₁₆. Isto pode ter sido ocasionado pela diminuição da área superficial do catalisador, provocando uma baixa dispersão ou dispersão irregular da fase metálica no catalisador 20%Ni/Nb₂O₅ e/ou acentuada pela sua maior acidez, visto que a seletividade a i-C₁₆ do catalisador 20%Ni/Nb₂O₅ também é ligeiramente inferior ao catalisador 10%Ni/Nb₂O₅.

A temperatura da reação mostrou-se um parâmetro fundamental no equilíbrio entre hidroisomerização e o hidrocraqueamento. Para ambos os catalisadores, observa-se a maior taxa de conversão e rendimento quando a reação ocorre em 330

°C, alcançando até 68,0% e 39,6%, respectivamente, para o catalisador 20%Ni/Nb₂O₅.

Em temperaturas mais elevadas, como os testes catalíticos realizados em 350 °C, percebe-se um crescimento de reações de hidrocraqueamento, evidenciado pela diminuição da taxa de conversão e rendimento para ambos os catalisadores, como reportado anteriormente (DAI et al, 2022; ZANATTA et al, 2021). A diminuição destas taxas, sugere a formação de hidrocarbonetos de cadeia curta que não puderam ser detectadas pela análise cromatográfica.

A seletividade dos catalisadores declinou gradualmente com o aumento da temperatura da reação, porém, mesmo em temperaturas mais elevadas a seletividade manteve-se superior a 50% indicando que a hidroisomerização foi dominante sobre o hidrocraqueamento.

A figura 3.1 apresenta o rendimento para isômeros mono-ramificados, compostos por metil-pentadecano, e multi-ramificados englobando os demais isômeros.

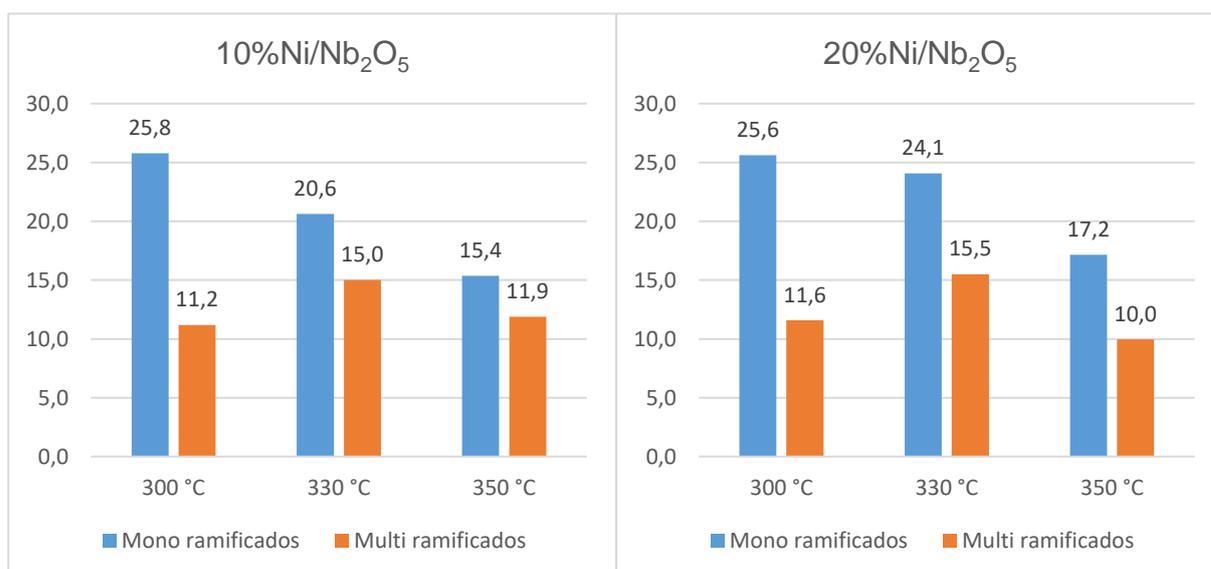


Figura 3.1: Rendimento dos compostos mono e multi-ramificados presentes nos produtos obtidos.

Para ambos os catalisadores e em todas as faixas de temperatura, obteve-se maior rendimento para isômeros mono-ramificados, que são formados na primeira etapa da isomerização. Entretanto, é possível observar que a proporção entre os isômeros mono e multi-ramificados é maior em temperaturas mais brandas e decresce gradualmente com o aumento da temperatura da reação. Portanto, a diminuição da

seletividade pode estar relacionada com o aumento da concentração dos compostos multi-ramificados, uma vez que são mais suscetíveis a reações de craqueamento (MAGHREBI et al, 2021)

A distribuição dos produtos formados no hidrocraqueamento são ilustrados na figura 3.2.

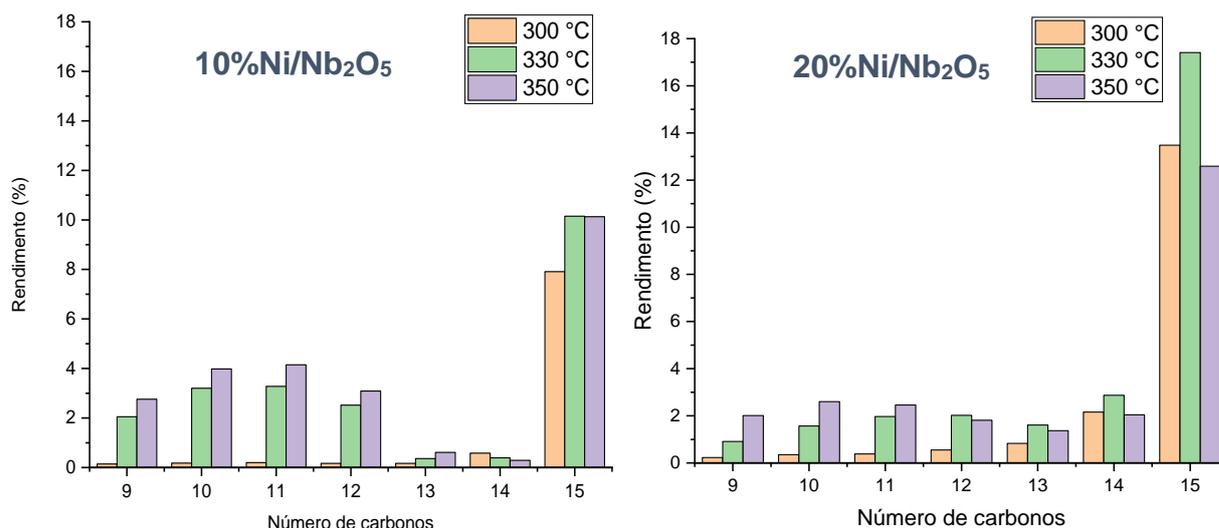


Figura 3.2: Composição dos produtos formados pelo hidrocraqueamento agrupados por número de carbonos.

Para ambos os catalisadores, percebe-se que a distribuição dos produtos é bem assimétrica, sendo o pentadecano e seu isômeros os componentes majoritários, em todas as faixas de temperatura. O elevado teor destas espécies sugere que estes são formados por hidrogenólise do n-hexadecano, efeito muito comum em catalisadores que empregam o níquel como fase metálica (LYCOURGHOTIS et al, 2024) ou craqueamento dos isômeros formados (MAGHREBI et al, 2021). As concentrações de produtos de craqueamento são mais pronunciadas quando a reação ocorre em 330 e 350 °C, onde é possível observar um aumento considerável na concentração de compostos com 9 a 12 átomos de carbono.

As taxas de conversão, rendimento e seletividade obtidas validam a atividade dos catalisadores em comparação aos catalisadores convencionalmente aplicados no processo de hidroisomerização, como o estudo realizado por Song et al (2021), que empregando catalisadores de Pt/ZSM-22 e Pt/ZSM-23, Pt/ZSM-22/ZSM-23, obtiveram uma conversão do n-hexadecano de 58% com 45% de rendimento e seletividade de 78% para i-C₁₆ para faixa de temperatura semelhante.

Zanatta et al (2021), utilizando sistema reacional semelhante, elevada pressão de H₂ (55 bar) e catalisador de platina suportado em zeólita, obtiveram taxas de conversão e seletividade para i-C₁₆ em aproximadamente 50% para o mesmo tempo de reação.

De modo geral, os catalisadores demonstraram elevada atividade para reações de hidroisomerização de hidrocarbonetos, apresentando um produto final com alta concentração de compostos ramificados em sua composição, acima de 91% para o catalisador 10%Ni/Nb₂O₅ e 83% para o catalisador 20%Ni/Nb₂O₅, conforme figura 3.3.

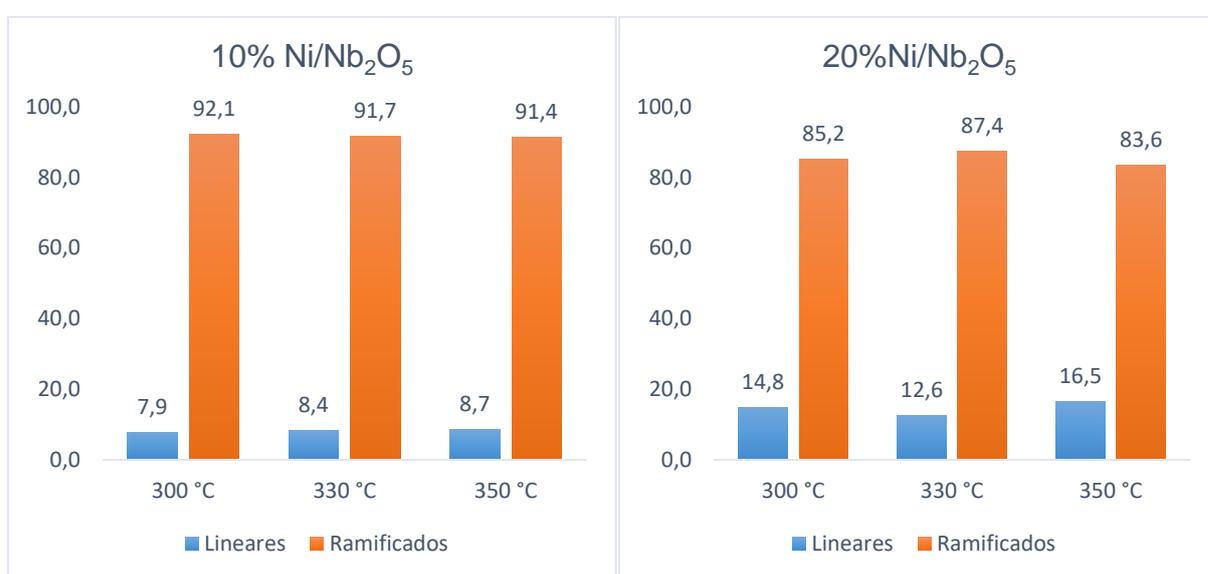


Figura 3.3: Distribuição de hidrocarbonetos lineares e ramificados nos produtos obtidos.

4. CONCLUSÕES

Os catalisadores demonstraram-se eficazes e promissores no processo de hidroisomerização do n-hexadecano, com taxas de seletividade para i-C₁₆ superiores a 50% e proporcionando um produto final com alta concentração de compostos ramificados. O aumento do teor de níquel no catalisador, em decorrência do aumento da acidez total, resultou na diminuição da seletividade provocada pelo craqueamento em cadeia curtas. A temperatura é um parâmetro determinante no controle das reações de hidroisomerização e hidrocrackeamento, bem como na distribuição dos isômeros produzidos. As reações a 330 °C mostraram-se mais favoráveis em termos de conversão e rendimento.

Capítulo IV

Hidrodesoxigenação do óleo de pupunha hidrolisado para obtenção de hidrocarbonetos de fontes renováveis para produção de bioquerosene de aviação.

RESUMO

Este estudo avaliou inicialmente a atividade dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ no processo de hidrodesoxigenação do composto modelo ácido hexadecanóico e em seguida o potencial do óleo de pupunha para a produção de bioquerosene de aviação. Os testes catalíticos foram realizados de um reator em batelada, em 330 °C, durante 6 h, sob pressão de H₂ 100 psi e utilizando o undecano como solvente. Os catalisadores foram reduzidos *in situ* antes de cada reação, mantendo a razão catalisador/substrato igual a 5% m/m. Os catalisadores apresentaram excelente atividade no processo de hidrodesoxigenação do ácido hexadecanóico, com taxa de conversão de 100% e seletividade de 93,0 e 87,8% para produtos da hidrodesoxigenação. Foi observada ainda a formação de isoparafinas, demonstrando a atividade dos catalisadores para desoxigenação e isomerização simultaneamente. O óleo de pupunha apresentou composição predominantemente de ácidos graxos saturados, que lhe assegura uma maior estabilidade a oxidação. Nos ensaios de hidrodesoxigenação do óleo de pupunha hidrolisado obteve-se uma taxa de conversão de 91,4% e 99,9% com seletividade de 77,0 e 87,7%, apresentando um produto final com 37,4 e 43,8% de parafinas na faixa de carbonos do bioquerosene de aviação em sua composição.

1. INTRODUÇÃO

Em meio aos esforços globais para mitigar os impactos ambientais provocados pela emissão de gases de efeito estufa, a indústria da aviação assumiu o compromisso de zerar as emissões líquidas de carbono até 2050, garantindo assim um crescimento econômico e sustentável (ABRANTES et al, 2021).

Apesar das diversas medidas que já foram implementadas como a melhoria na eficiência operacional, desenvolvimento tecnológico de aeronaves e medidas de mercado, a substituição parcial ou total do combustível fóssil por um biocombustível sustentável desponta como a única medida capaz de estabilizar as emissões de gases de efeito estufa e permitindo o crescimento neutro do setor (CABRERA et al, 2022).

A indústria de aviação exige altos padrões de segurança e desempenho, por isso, o biocombustível alternativo deve ser “*drop in*”, ou seja, possuir composição química e propriedades físicas semelhantes ao combustível fóssil, possibilitando sua utilização diretamente sem a necessidade de modificações nos motores, turbinas e sistemas de distribuição existentes (LIM et al, 2023).

Atualmente, o hidroprocessamento de ácidos graxos e ésteres de óleos e gorduras destaca-se como o principal processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de fontes renováveis (MONTEIRO et al, 2022). Os ácidos graxos presentes em óleos e gorduras possuem cadeias lineares, logo, os hidrocarbonetos obtidos no hidroprocessamento também são. Embora os alcanos lineares sejam adequados em termos de composição, uma etapa de isomerização se faz necessária para melhorar as propriedades físicas e eficiência do biocombustível (MISRA et al, 2021).

Os custos envolvidos nestes processos, como a utilização de elevada pressão de hidrogênio, catalisadores baseados em metais nobres e disponibilidade de matérias-primas sustentáveis representam o maior desafio para a produção e comercialização em larga escala (ESCALANTE et al, 2022; GALADIMA;MURAZA, 2015).

O desenvolvimento de catalisadores à base de metais não nobres, como o níquel, aliado a materiais mesoporosos e com propriedades ácidas, podem oferecer uma solução econômica e eficiente em comparação aos catalisadores de paládio e platina (SONG et al, 2023).

Uma matéria-prima com elevado potencial para a produção de bioquerosene é a pupunha. A pupunheira é uma planta adaptável a diversas condições ambientais, o que pode promover um cultivo economicamente viável e sustentável (SPACKI et al, 2022). O fruto apresenta elevado teor de óleo no mesocarpo e os ácidos graxos majoritários em sua composição possuem cadeia carbônica na faixa adequada para a produção de bioquerosene de aviação (AGUIAR et al, 2019).

Neste contexto, este estudo tem como objetivo verificar a atividade dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ no processo de hidredesoxigenação de ácidos graxos e hidroisomerização simultaneamente, utilizando ácido hexadecanóico composto modelo. Além disso, foi avaliado o potencial do óleo de pupunha para a produção de biocombustível de aviação *drop in*.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Matéria-Prima

2.1.1 Extração do óleo de pupunha

A pupunha foi adquirida no mercado local. O fruto foi higienizado em água corrente. A polpa foi extraída manualmente e posteriormente submetida a secagem em estufa com circulação forçada de ar a 50 °C por 36 h. A polpa seca foi triturada em moinho. A extração do óleo foi realizada em extrator Soxhlet, utilizando n-hexano como solvente orgânico. O óleo obtido foi levado a um evaporador rotativo sob vácuo a aproximadamente 70 °C para completa remoção do solvente. O rendimento foi calculado utilizando a equação abaixo:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{g de óleo obtido}}{\text{g de polpa seca utilizada}} \times 100\%$$

2.1.2 Caracterização dos óleo de pupunha

2.1.2.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado através da titulação ácido-base, conforme método descrito em ABNT NBR 11115:2014, onde aproximadamente 2 g da amostra de óleo foram solubilizadas em solução de éter etílico:etanol (1:1) e titulada com solução aquosa de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ padronizada, utilizando solução alcoólica de fenolftaleína 1% m/v como indicador. O índice de acidez é calculado através da equação a seguir.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{v \times c \times 5,61}{P}$$

Onde:

v = volume de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ gasto na titulação;

c = concentração da solução de NaOH;

P = massa da amostra;

2.1.2.2 Massa específica

A massa específica foi determinada em triplicata conforme a norma ASTM D4052, utilizando-se um densímetro digital DA-500 da Metler Toledo. O equipamento foi previamente calibrado com água destilada.

2.1.2.3 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática a 40 °C foi determinada de acordo com a norma ASTM D445 em um banho viscosimétrico da marca Julabo, modelo V18. Os ensaios foram realizados em triplicata. O tempo de escoamento das amostras foi aplicado na equação abaixo para obtenção da viscosidade cinemática em $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$.

$$\text{Viscosidade cinemática} = k.t$$

Onde k é a constante de calibração do capilar $0,03301 \text{ mm}^2.\text{s}^{-2}$.

2.1.2.4 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa do óleo sob condições aceleradas de oxidação foi realizada em um equipamento Petrotest, modelo petroOxy de acordo com norma ASTM D 7545. A análise foi realizada na temperatura 110 °C, com pressão inicial de 700 kPa. O tempo de consumo de oxigênio foi considerado a partir da estabilização da pressão a 110 °C até uma redução de 10%.

2.1.2.5 Perfil de ácidos graxos

Para esta análise é necessário a conversão dos ácidos graxos presentes no óleo em compostos mais voláteis, como monoésteres metílicos. Para a obtenção dos ésteres foi utilizado uma adaptação da metodologia proposta por Hartman e Lago (1973). Para isso, uma alíquota do óleo foi hidrolisado em meio básico com solução metanólica de NaOH, seguida por uma etapa de esterificação com a adição de uma solução esterificante ($\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{CH}_3\text{OH}$) e solução saturada de NaCl. Por fim foi

adicionado hexano, deixado em repouso para separação das fases e o sobrenadante foi coletado para análise posterior.

A composição do óleo de pupunha foi determinada em um cromatografo à gás acoplado ao espectrometro de massas (CG-EM), Shimadzu GCMS-QP2010, equipado com uma coluna Durabond (Agilent Technologies), com fase estacionária DB-23 (30 m x 0,53 mm e espessura de filme de 0,2 μm). O volume de injeção foi de 1 μL com temperatura do injetor a 230 °C no modo split 1:50. A temperatura inicial da coluna foi de 90 °C e a final de 230 °C e a temperatura do detector foi de 250 °C. O hélio foi utilizado com gás de arraste com uma vazão de 3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.1.3 Hidrólise do óleo de pupunha

O óleo de pupunha hidrolisado foi utilizado como matéria-prima nos testes catalíticos de hidrodessoxigenação. A hidrólise foi realizada seguindo metodologia adaptada de Sousa et al (2018) utilizando uma solução etanólica de KOH 1,7 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na proporção 1:5 m/m de óleo em relação à solução, em temperatura de refluxo do álcool, com agitação magnética de 200 rpm por 30 min.

O excesso de etanol foi removido em evaporador rotativo sob vácuo a aproximadamente 70 °C. O produto obtido foi resfriado a temperatura ambiente e acidificado com solução de H_2SO_4 50% v/v e agitado vigorosamente. Posteriormente foi realizado uma etapa de lavagem com água destilada. A água de lavagem foi monitorada com fita de pH até esta atingir pH em torno de 6. O excesso de água foi removido em estufa a vácuo a 80° C por 2 h.

Para verificar a conversão dos triglicerídeos em ácidos graxos livres, o produto final obtido foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, em modo de reflectância total atenuada (ATR), com as seguintes condições de análise: Região 4000 - 600 cm^{-1} ; Resolução: 4 cm^{-1} ; N° acumulações: 20; Modo: transmitância.

2.1 Testes Catalíticos

As reações de hidrodessoxigenação do ácido hexadecanóico e do óleo de pupunha hidrolisado foram realizadas em um reator Parr, modelo 4561, com vaso cilíndrico em aço inox com volume interno de 300 mL.

Antes de cada teste catalítico, o catalisador foi submetido a uma etapa de redução *in situ*, de forma a garantir que todo o níquel presente no catalisador estivesse na forma metálica durante as reações. O catalisador foi previamente seco em estufa por 12 h a 105 °C. O processo de redução ocorreu em 350 °C, sob fluxo constante de 30 mL.min⁻¹ de gás hidrogênio durante 2 h.

Após a redução do catalisador, o solvente undecano foi adicionado ao reator com auxílio de um cilindro de alimentação sob fluxo de nitrogênio. Em seguida o substrato foi adicionado ao reator. O reator foi então purgado com gás hidrogênio por 20 min e pressurizado até pressão inicial de 100 psi.

O reator foi então aquecido da temperatura ambiente até 330 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. A reação ocorreu por um período de 6 h e a contagem do tempo de reação teve início quando a temperatura foi atingida. A agitação foi mantida em 460 rpm durante todo o processo e a razão catalisador/substrato igual a 5% m/m. Alíquotas de 1 mL foram coletadas periodicamente para o acompanhamento da reação.

Os produtos obtidos nos testes catalíticos foram submetidos à análise por Cromatografia a gás acoplado a um espectrômetro de massas, Shimadzu GCMS-2010 da Shimadzu, equipado com uma coluna de polidimetilsiloxano DB – 5MS (30 m; 0,25mm). O volume de injeção foi de 1 µL com temperatura do injetor a 230 °C no modo split 1:50. A temperatura inicial da coluna foi de 40° C e a final de 280 °C, com taxa de aquecimento de 4 °C.min⁻¹, e a temperatura do detector foi de 250 °C. O hélio foi utilizado com gás de arraste com uma vazão de 3 mL.min⁻¹.

A identificação dos compostos foi realizada através da interpretação dos espectros de massa e comparação com os dados da biblioteca NIST, levando em consideração uma semelhança de pelo menos 85%. A quantificação foi realizada através da normalização da área dos picos obtidos.

A conversão, rendimento e seletividade foram calculadas pelas equações abaixo:

$$\text{Conversão (\%)} = 100\% - \text{área \% do pico do ácido hexadecanóico}$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \text{área \% do pico do composto}$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \left(\frac{\text{Rendimento}}{\text{Conversão}} \right) \times 100\%$$

Para o cálculo da conversão do óleo de pupunha hidrolisado levou-se em consideração o somatório das áreas dos picos do ácido hexadecanóico e ácido octadecanóico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Matéria-Prima

3.1.1 Extração do óleo de pupunha

A pupunha apresenta uma grande variedade genética, geralmente separados em grupos microcarpa, mesocarpa e macrocarpa, nos quais podem produzir frutos com elevado teor de óleo ou amido. Os frutos do tipo microcarpa são os que apresentam maiores teores de óleo, podendo possuir até 61,7% enquanto que os do tipo mesocarpa e macrocarpa, possuem em média 23% e 9%, respectivamente (AGUIAR et al, 2019).

O teor médio de óleo extraído da polpa seca da pupunha foi de 25,6%, relativamente alto, quando comparado com a soja e ao dendê, que apresentam teor de óleo em torno de 18 e 20%, respectivamente, e são as principais matérias-primas utilizadas para produção de biocombustível (ANWAR, 2021).

3.1.2 Caracterização do óleo de pupunha

A tabela 4.1 apresenta o perfil de ácidos graxos encontrados no óleo de pupunha.

Tabela 4.1: Perfil de ácidos graxos do óleo de pupunha.

Ácidos graxos	Concentração (g/100 g)
Ácido tetradecanóico (C14:0)	0,51
Ácido hexadecanóico (C16:0)	50,66
Ácido 9-hexadecenóico (C16:1)	6,77
Ácido octadecanóico (C18:0)	1,55

Ácido (E)-9-octadecenóico (C18:1)	33,91
Ácido (Z)-9-octadecenóico(C18:1)	0,85
Ácido (Z,Z)-9,12-octadecadienóico (C18:2)	3,93
Ácido (Z,Z,Z) – 9,12,15-octadecatrienóico (C18:3)	1,82
∑ Saturados	52,72
∑ Insaturados	47,28

O óleo de pupunha demonstra em sua composição uma predominância de ácidos graxos saturados e ácidos graxos monoinsaturados. O componente em maior concentração é o ácido hexadecanóico, sendo responsável por mais da metade de sua composição, seguido do ácido (Z)-9-octadecenóico (C18:1). Santos et al (2020), obtiveram um óleo de pupunha com composição bem semelhante.

Os resultados obtidos nas análises físico-químicas do óleo de pupunha estão apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros físico-químicos do óleo de pupunha.

Parâmetros físico-químicos	Resultados
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	5,32
Massa específica (kg.m ⁻³)	0,9016
Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹)	38,10
Estabilidade oxidativa (h)	4,63

O óleo de pupunha apresentou um índice de acidez relativamente elevado, entretanto, este resultado está dentro do esperado, visto que se trata de um óleo bruto.

No processo de produção de biodiesel, a acidez da matéria-prima é um parâmetro fundamental a ser controlado, pois pode prejudicar a eficiência do processo e qualidade do produto final (CHOZHABENDHAN et al, 2020). Contudo, é válido ressaltar que não foi relatado na literatura estudos que relacionem a acidez da matéria prima e o processo de hidrodessoxigenação.

A massa específica e viscosidade geralmente estão associadas com o tamanho das cadeias carbônicas e o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo.

Os valores obtidos para óleo de pupunha nestas análises estão de acordo com os valores reportados por SANTOS et al (2020).

A elevada viscosidade observada para o óleo de pupunha se deve a composição predominantemente de ácidos graxos saturados e ácidos graxos monoinsaturados na configuração E, que permitem uma maior interação intermolecular.

O óleo de pupunha apresentou uma boa resistência a oxidação, também devido ao seu elevado teor de ácidos graxos saturados, que são menos susceptíveis a reações de oxidação.

3.1.3 Hidrólise do óleo de pupunha

A hidrólise do óleo de pupunha tem como finalidade a remoção da cadeia glicérica dos triglicerídeos que compõem o óleo, levando à formação de uma mistura de ácidos graxos livres. A utilização do óleo de pupunha hidrolisado como substrato no hidroprocessamento visa a redução do consumo de hidrogênio em reações concorrentes, como a hidrogenação do glicerol a propano que ocorre na hidroxigenação de triglicerídeos.

Para verificar se houve a completa conversão dos triglicerídeos em ácidos graxos foi realizada uma análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do óleo e do produto obtido na reação de hidrólise. O resultado é apresentado na figura 4.1.

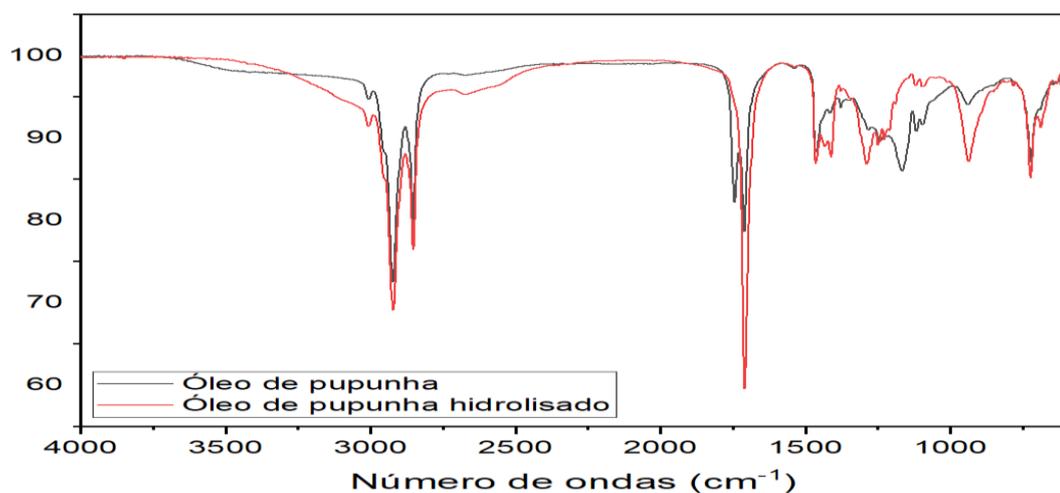


Figura 4.1: Espectros de infravermelho do óleo da polpa de pupunha e do produto obtido na hidrólise.

Observou-se que o óleo de pupunha apresenta ésteres e ácidos graxos livres em sua composição, devido a presença de duas bandas de estiramento C=O em 1745 e 1710 cm^{-1} , respectivamente. Após a reação de hidrólise é possível observar algumas bandas que evidenciam a conversão dos ésteres em ácidos carboxílicos como o aparecimento apenas da banda de C=O de ácidos carboxílicos dímeros em 1710 cm^{-1} , aparecimento da banda de deformação angular fora do plano de hidroxila de ácidos carboxílicos em 930 cm^{-1} , o surgimento de duas bandas de deformação axial em 1420 e 1300 cm^{-1} devido ao acoplamento da deformação angular no plano O-H e da deformação axial de C-O e ainda o desaparecimento da banda de estiramento assimétrico de C-O de ésteres alifáticos em 1160 cm^{-1} .

3.2 Hidrodesoxigenação do Composto Modelo Ácido Hexadecanoico

Neste estudo foi avaliado a atividade dos catalisadores para desoxigenação do ácido hexadecanóico e a hidroisomerização dos hidrocarbonetos formados simultaneamente, por isso optou-se por realizar o teste catalítico em 330 °C, temperatura na qual obteve-se o melhor rendimento em isômeros nos testes de hidroisomerização do n-hexadecano.

As figuras 4.2 e 4.3 apresentam os cromatogramas dos produtos obtidos nos testes catalíticos de hidrodesoxigenação do ácido hexadecanóico sobre os catalisadores 10%Ni/Nb₂O₅ e 20%Ni/Nb₂O₅.

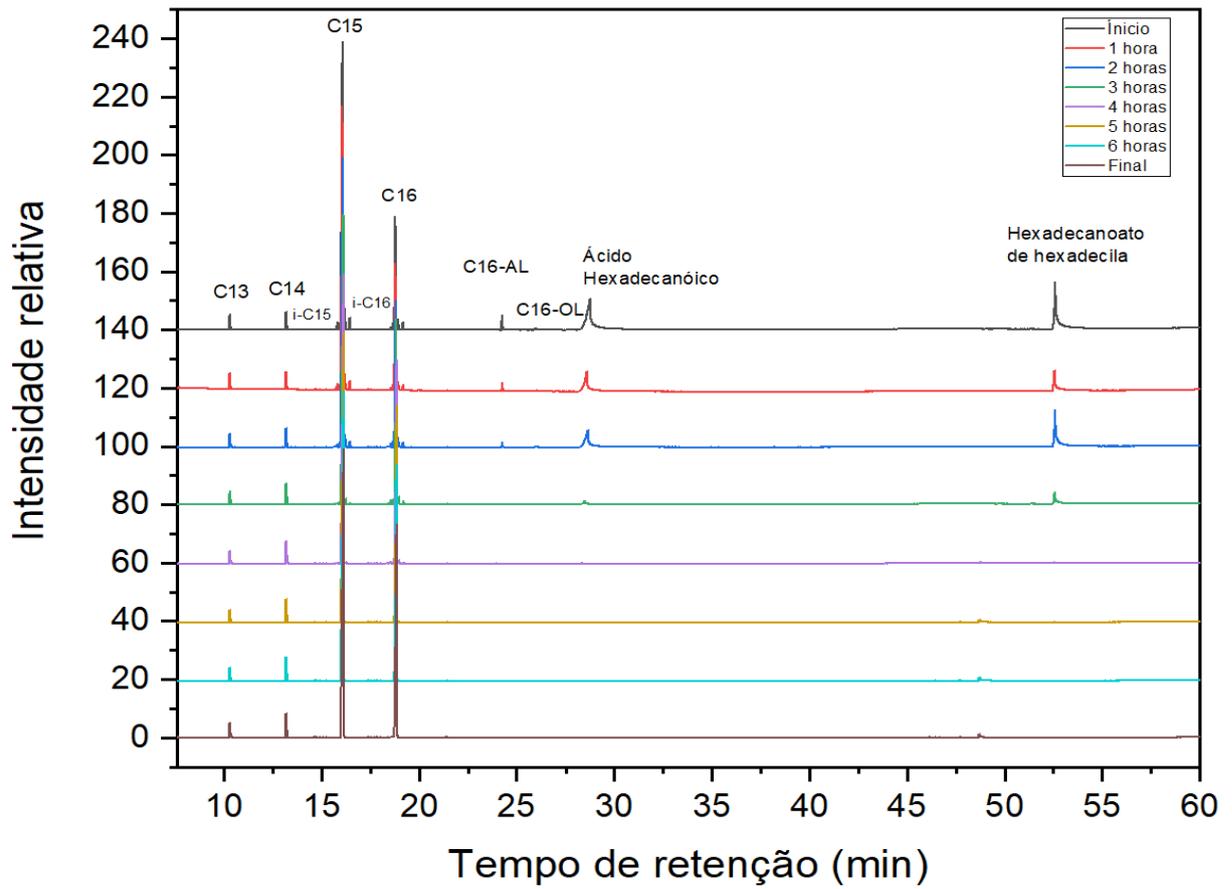


Figura 4.2: Cromatogramas das amostras coletadas a cada hora nos testes catalíticos de hidrodesoxigenação do ácido hexadecanóico sobre o catalisador 10%Ni/Nb₂O₅.

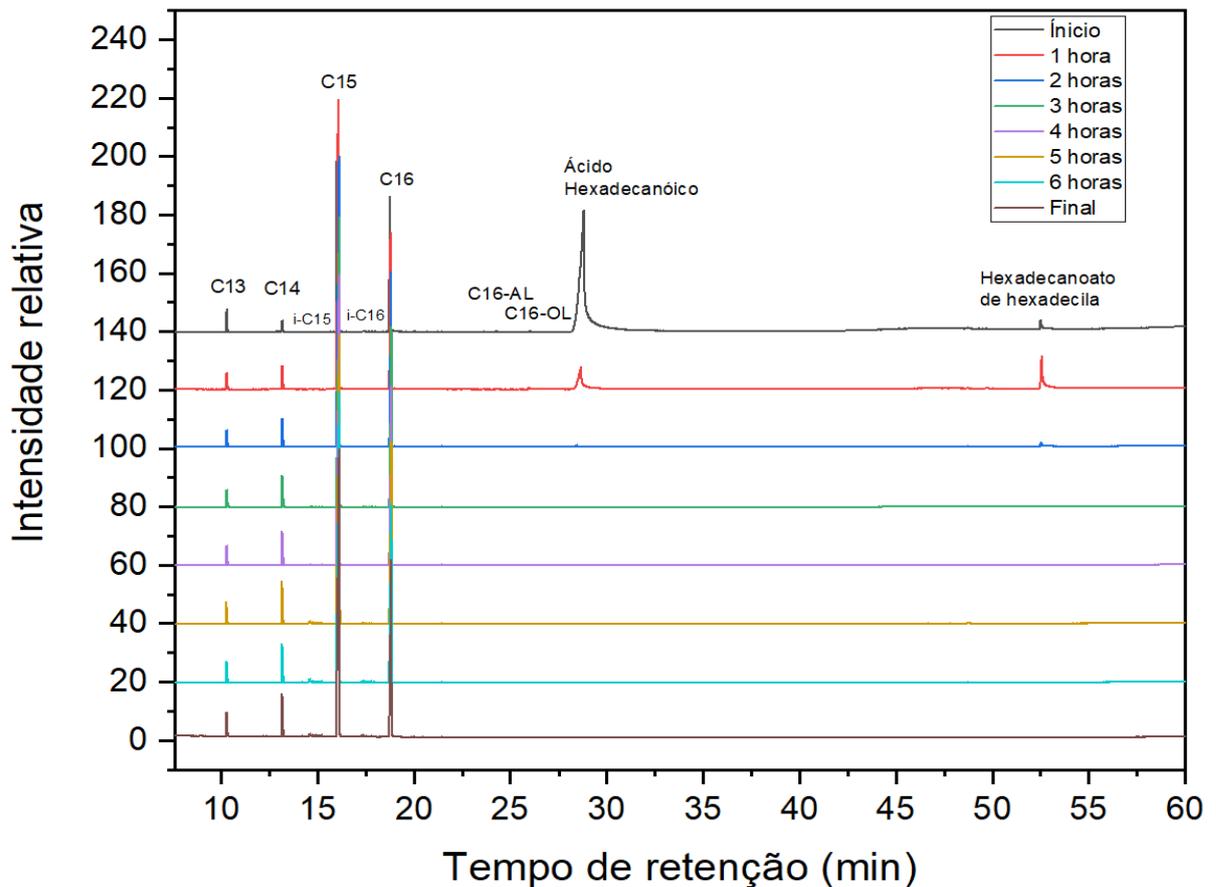


Figura 4.3: Cromatogramas das amostras coletadas a cada hora nos testes catalíticos de hidrodeseoxigenação do ácido hexadecanóico sobre o catalisador 20%Ni/Nb₂O₅.

A partir dos cromatogramas é possível perceber que a reação de desoxigenação, nas condições utilizadas, inicia-se em temperaturas inferiores a 330 °C. Na literatura é possível encontrar uma grande faixa de temperatura para este tipo de reação, desde 250 a 400 °C (XING et al, 2024).

Em ambos os testes, nas primeiras horas da reação observa-se, além do hexadecano e pentadecano, que são os produtos de interesse, a formação de compostos intermediários, como o hexadecanal e hexadecanol, formados pela hidrogenação do ácido; hexadecanoato de hexadecila, formado da transesterificação entre o ácido hexadecanóico e o hexadecanol; e alcenos. A identificação destas espécies é importante para elucidar as possíveis rotas de conversão dos ácidos graxos a hidrocarbonetos.

Chen et al (2021) investigaram a hidrodeseoxigenação do ácido palmítico e do hexadecanol. Nesse estudo os autores sugerem que o pentadecano pode ser formado via descaboxilação direta do ácido graxo ou descarboxilação do hexadecanal. Por

outro lado, o hexadecano é formado via hidrogenação do hexadecanal formando hexadecanol, que sofre então desidratação, formando o hexadeceno, que é finalmente hidrogenado para formar o alcano.

Na tabela 4.3 é apresentado o desempenho dos catalisadores na desoxigenação do ácido hexadecanóico.

Tabela 4.3: Desempenho dos catalisadores na hidrodessoxigenação do ácido hexadecanóico.

Catalisador	C (%)	Rendimento (%)					Seletividade (%)	
		C ₁₅	C ₁₆	i-C ₁₅	i-C ₁₆	C ₁₂ -C ₁₄	DO	HI
10%Ni/Nb ₂ O ₅	100	57,3	35,7	0,8	0,7	5,6	93,0	1,5
20%Ni/Nb ₂ O ₅	100	60,9	26,9	2,2	1,2	8,9	87,8	3,4

*C: Conversão; i: isômeros; C_n: n° de carbonos; DO: Desoxigenação; HI:

Hidroisomerização;

Os catalisadores demonstraram excelente atividade para reações de desoxigenação, alcançando uma taxa de conversão de 100 % em 4 h de reação para o catalisador 10%Ni/Nb₂O₅ e 3 h para o catalisador 20%Ni/Nb₂O₅, mesmo em pressões relativamente baixas de H₂.

Em comparação, o catalisador 20%Ni/Nb₂O₅ apresentou menor seletividade, que está relacionada com a sua maior acidez. Em contrapartida, observou-se uma atividade significativamente maior para hidroisomerização e conseqüentemente para o craqueamento.

O elevado teor de n-pentadecano sugere que a desoxigenação ocorre preferencialmente pela rota de descarboxilação/descarbonilação. Wongnongwa et al (2020) sugerem que esta rota seja favorecida por fatores termodinâmicos, como menor energia de ativação em comparação a hidrodessoxigenação, e mecanísticos, podendo ocorrer em uma única etapa.

Gosselink et al (2013) e Pattanaik et al (2017) destacaram que catalisadores que empregam Ni, Pd e Pt promovem preferencialmente a rota de descarboxilação/descarbonilação devido a sua elevada capacidade de adsorver e quebrar ligações C-C.

Ameen et al (2020) ressaltam a influência da pressão de H₂ no processo de desoxigenação, relatando que em elevadas pressões H₂ a rota de hidrodeseoxigenação é favorecida enquanto que baixa pressão de H₂ favorecem a rota descarboxilação/descarbonilação.

Além dos hidrocarbonetos lineares, observou-se a formação de alguns compostos ramificados, ainda que em baixos teores. O baixo rendimento em produtos isômeros pode ser justificado, principalmente pela diminuição da pressão de H₂ ao longo da reação, bem como pela adsorção de coque ou outras espécies como CO e CO₂ nos sítios metálicos do catalisador o que pode acarretar na sua desativação (GOLLAKOTA et al, 2023).

Embora não apresente um rendimento pronunciado, a formação de isômeros i-C₁₅ e i-C₁₆ é perceptível desde as primeiras horas da reação, o que demonstra o potencial do catalisador para aplicação em reações de desoxigenação de ácidos graxos e isomerização de alcanos simultaneamente.

3.3 Hidrodeseoxigenação do Óleo de Pupunha Hidrolisado

Devido a utilização de pressões de H₂ relativamente baixas neste estudo, optou-se por utilizar o óleo de pupunha hidrolisado, que consiste em uma mistura de ácidos graxos livres que compõem o óleo. Este pré-tratamento da matéria prima evita que o gás H₂ seja consumido em reações secundárias, como, por exemplo, na hidrogenação do glicerol, diminuindo as taxas de conversão da reação de desoxigenação.

Por fim, avaliou-se a obtenção de um biocombustível drop-in a partir da hidrodeseoxigenação do óleo de pupunha hidrolisado sobre os catalisadores 10%Ni/Nb₂O₅ e 20%Ni/Nb₂O₅.

Os cromatogramas dos produtos obtidos no hidroprocessamento estão apresentados nas figuras 4.4 e 4.5.

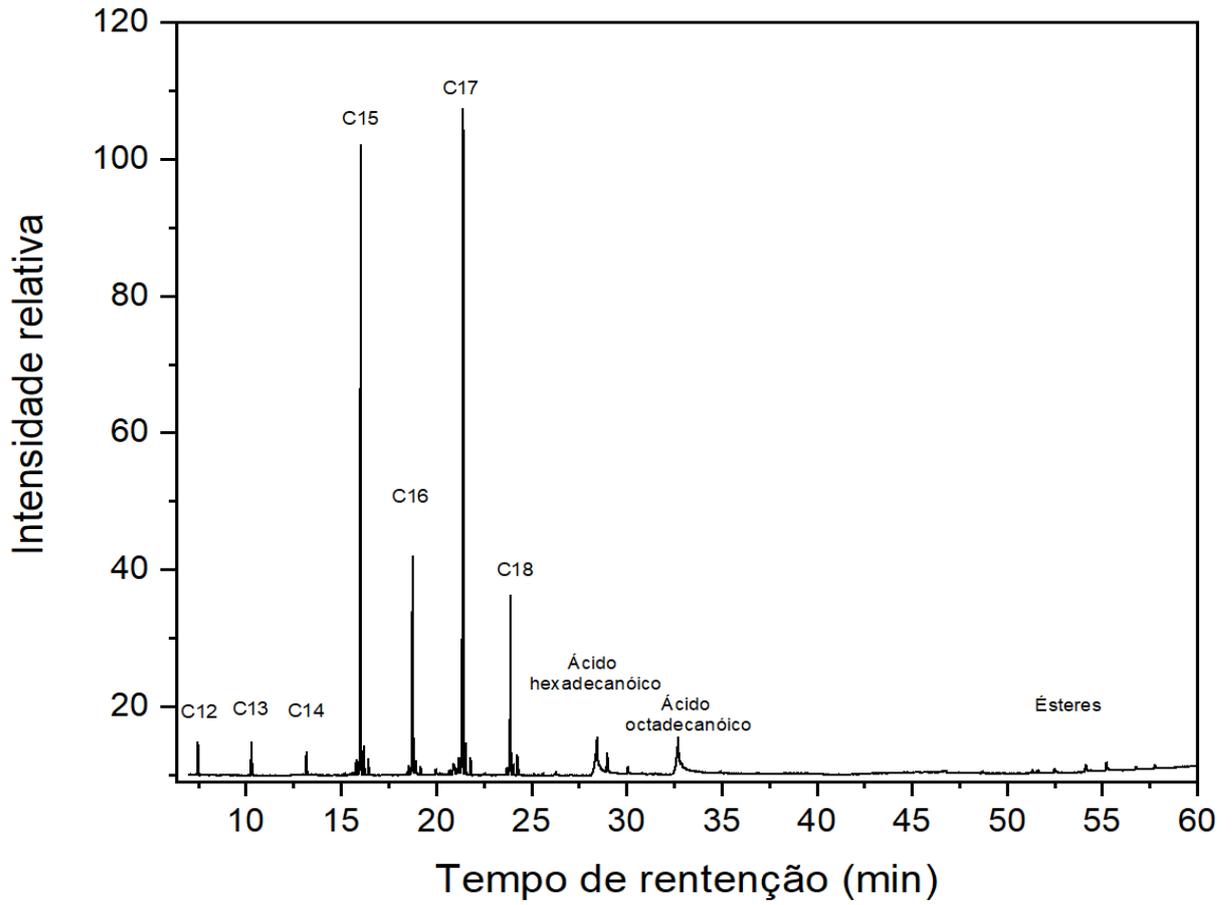


Figura: 4.4 Cromatograma do produto obtido na hidrodesoxigenação do óleo de pupunha hidrolisado empregando o catalisador 10%Ni/Nb₂O₅.

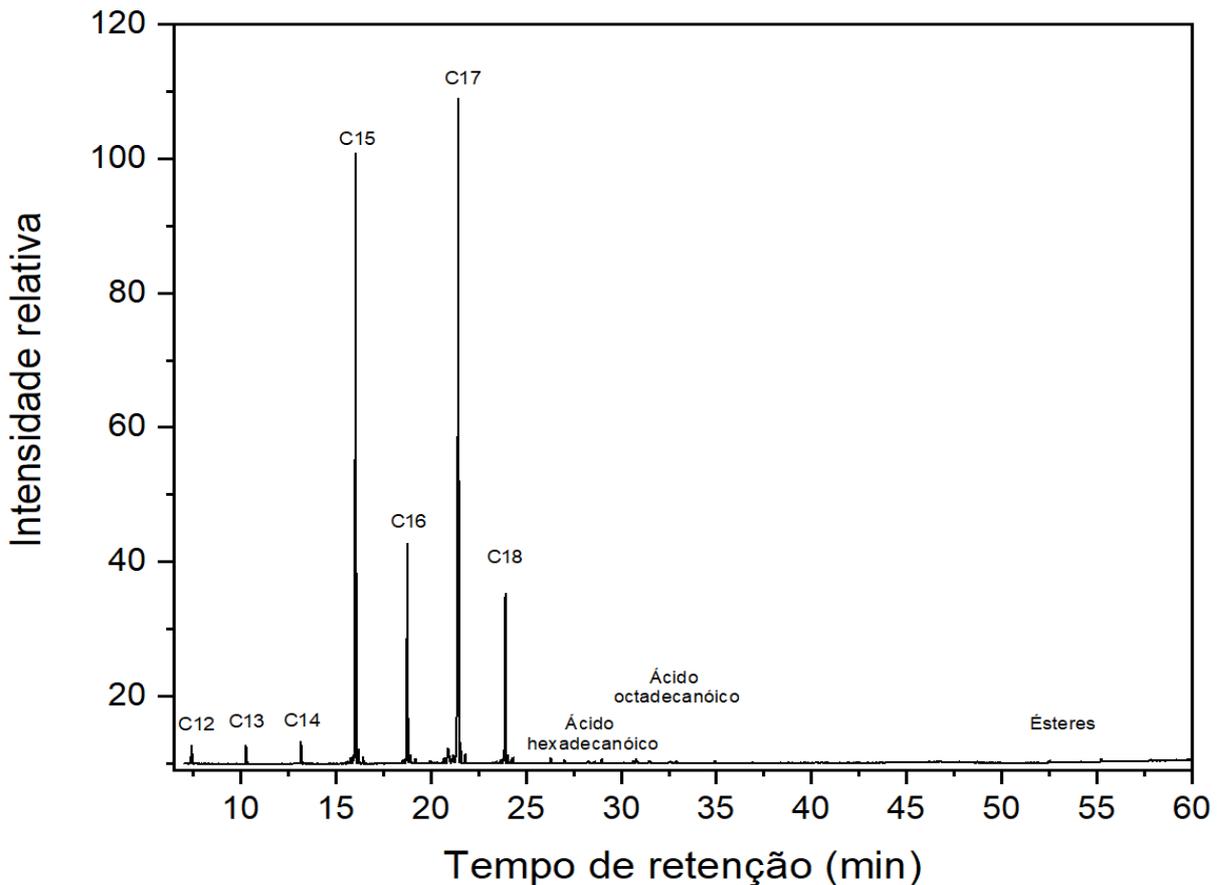


Figura: 4.5 Cromatograma do produto obtido na hidrodesoxigenação do óleo de pupunha hidrolisado empregando o catalisador 20%Ni/Nb₂O₅.

A partir dos cromatogramas é possível notar que o produto final é composto majoritariamente de hidrocarbonetos lineares, representados pelo pentadecano e heptadecano, produtos da descarbonilação/descarboxilação do ácido hexadecanóico e ácido octadecanóico, que estão presentes em maior quantidade no óleo da pupunha. Além destes, observa-se picos de média intensidade, correspondentes ao hexadecano e octadecano, produtos da hidrodesoxigenação dos respectivos ácidos graxos, estando em conformidade com os resultados obtidos para a hidrodesoxigenação da molécula modelo.

A presença de pequenos picos correspondentes ao ácido hexadecanóico e ácido octadecanóico, bem como de compostos intermediários como estéres e alcenos, indicam que não houve uma conversão total dos ácidos graxos a alcanos. Isto pode ser atribuído à pressão relativamente baixa de H₂ utilizada no processo.

Segundo Zula et al (2022) a primeira etapa do hidroprocessamento de ácidos graxos ou triglicerídeos consiste na hidrogenação das cadeias insaturadas dos ácidos graxos.

Embora o óleo de pupunha hidrolisado apresente elevado teor de ácidos graxos saturados, este ainda contém aproximadamente 47% de ácidos graxos insaturados que serão hidrogenados antes da etapa de desoxigenação, provocando assim uma diminuição da pressão de H₂ para as etapas subsequentes.

Na tabela 4.4 são apresentados os resultados da hidrodessoxigenação do óleo de pupunha hidrolisado.

Tabela 4.4: Performance dos catalisadores na hidrodessoxigenação do óleo de pupunha hidrolisado

Catalisador	C (%)	Rendimento (%)						S (%)
		C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₂ -C ₁₄	Alcenos	
10%Ni/Nb ₂ O ₅	91,4	25,4	8,7	29,0	7,2	3,2	11,0	77,0
20%Ni/Nb ₂ O ₅	99,9	31,9	9,1	39,5	7,1	2,8	7,5	87,7

*C: Conversão; S: Seletividade; C_n: número de carbonos.

A diminuição da pressão de H₂ na etapa inicial do processo, como discutido anteriormente, afetou significativamente as etapas seguintes das reações, tanto por fatores cinéticos, bem como na preservação dos sítios catalíticos, já que o H₂ atua também evitando a formação de coque na superfície do catalisador (LEE et al, 2019). Isso fica evidenciado pelo elevado teor de alcenos, que se converte em alcanos nos sítios metálicos e do hidrocraqueamento nos sítios ácidos do catalisador.

Apesar disso, verificou-se ainda uma elevada taxa de conversão dos ácidos graxos e excelente seletividade para produtos do hidroprocessamento, atingindo uma conversão de 91,4% e 99,9% com seletividade de 77,0 e 87,7% para os catalisadores 10%Ni/Nb₂O₅ e 20%Ni/Nb₂O₅, respectivamente.

Em comparação, Mangesh et al (2024) obtiveram uma taxa de conversão de 87,5% e seletividade para C₁₅-C₁₈ de 70% na hidrodessoxigenação do óleo de pinhão manso utilizando catalisador bimetálico Ni-Pt/ZSM-5 em uma faixa de temperatura semelhante e elevada pressão de H₂.

Por fim, não foram identificados iso-alcanos na composição do produto obtido. Entretanto, o mesmo apresentou um elevado rendimento total em alcanos lineares na faixa de 12 a 18 átomos de carbono, com 73,5% e 90,4% para os catalisadores 10%Ni/Nb₂O₅ e 20%Ni/Nb₂O₅, respectivamente, podendo estes serem fracionados e destinados para produção de bioquerosene de aviação e diesel verde.

Na figura 4.6 são apresentados os teores de bioquerosene de aviação e diesel verde presentes no produto obtido.

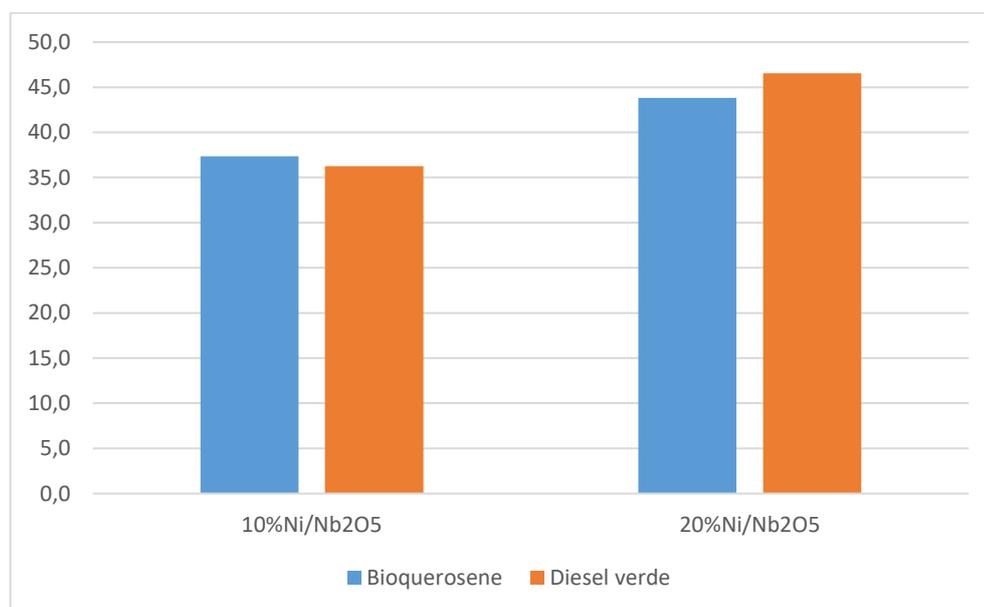


Figura 4.6: Rendimento percentual das parafinas presentes no produto obtido com faixa de carbono adequadas para o bioquerosene de aviação e diesel verde.

Embora as reações secundárias de hidrocraqueamento não tenham sido pronunciadas, o produto final obtido apresenta em sua composição 37,4 e 43,8% de parafinas na faixa de carbonos do bioquerosene de aviação.

4. CONCLUSÕES

Os catalisadores demonstraram uma excelente atividade na hidrodessoxigenação de ácidos graxos, mesmo sob pressões de hidrogênio relativamente baixas, convertendo todo o substrato em parafinas. O elevado teor de pentadecano no produto obtido indica que nas condições utilizadas, a reação de desoxigenação ocorre preferencialmente via descarbonilação/descarboxilação.

A presença de isoparafinas demonstra o potencial dos catalisadores em reações de desoxigenação e isomerização simultaneamente, possibilitando a obtenção de um biocombustível drop in em uma única etapa.

A pupunha demonstrou características desejáveis enquanto matéria prima para a produção de biocombustível, como elevado teor de óleo em sua polpa, ácidos graxos saturados e com tamanho de cadeia dentro da faixa do bioquerosene de aviação, além da alta resistência a oxidação.

A diminuição da pressão de H_2 pela hidrogenação da matéria prima ocasionou a conversão incompleta do óleo de pupunha hidrolisado. Ainda assim, os produtos finais exibiram rendimentos superiores a 37% de alcanos na faixa de carbonos do bioquerosene de aviação, destacando a potencial do óleo de pupunha como matéria prima viável e eficaz para produção de bioquerosene.

Capítulo V

Pirólise térmica e termocatalítica do óleo de soja empregando catalisadores de Ni/Nb₂O₅ para obtenção de hidrocarbonetos renováveis

RESUMO

Este estudo investigou a atividade dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis a partir da pirólise térmica e termocatalítica do óleo de soja. A pirólise do óleo de soja foi realizada em 500 °C, sob fluxo constante de N₂ em um sistema reacional adaptado para maximizar a produção de bio-óleo, obtendo-se rendimentos superiores a 74%. Os produtos foram caracterizados por FTIR e GC-MS, nos quais indicaram que o bio-óleo obtido é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, ciclanos e aromáticos) e compostos oxigenados. Os catalisadores Ni/Nb₂O₅ demonstraram alta atividade para desoxigenação, produzindo um bio-óleo com até 80,8% de hidrocarbonetos. A pirólise do óleo de soja sobre os catalisadores Ni/Nb₂O₅ destaca-se como um processo eficaz na produção de hidrocarbonetos renováveis para biocombustíveis.

1. INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis é a principal fonte de gases do efeito estufa, contribuindo substancialmente para mudanças climáticas e seus impactos ao meio ambiente. Por isso, é imprescindível o desenvolvimento de tecnologias para a produção de biocombustíveis de fontes renováveis e sustentáveis para substituição destes combustíveis convencionais (PFLEGER; TAKORS, 2023).

A pirólise de óleos e gorduras apresenta um grande potencial na obtenção de biocombustíveis. Neste processo termoquímico ocorre a decomposição térmica da matéria-prima em altas temperatura e ausência de oxigênio, com ou sem catalisadores, e leva à formação de produtos no estado sólido, líquido e gasoso (NAJI et al, 2019).

A fração líquida é comumente chamada de bio-óleo. Este é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos (parafinas, olefinas e aromáticos) e alguns compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (WANG et al, 2021). A presença de compostos oxigenados e elevada acidez comprometem sua utilização direta como biocombustível, sendo necessário a realização de um *upgrading*,

geralmente via hidrotratamento, para produzir hidrocarbonetos semelhantes aos combustíveis fósseis (CHENG et al, 2018).

Na literatura, vários estudos apontam que as condições operacionais como a temperatura, vazão do gás de arraste e tempo de residência podem influenciar na composição dos produtos e no rendimento em bio-óleo (GUEDES et al, 2018; XU et al, 2020). Contudo, o desenvolvimento de novos reatores que potencializem o rendimento da fração líquida (DAVID; KOPAC, 2018) e o emprego de catalisadores, já que estes podem promover determinadas rotas reacionais, podem ser o melhor caminho para melhorar a qualidade do bio-óleo (QIU et al, 2022).

A eficácia dos catalisadores neste processo está relacionada a algumas características como acidez elevada e/ou moderada, capacidade de transferência de hidrogênio, estabilidade térmica e química, por isso geralmente são utilizadas, como fase ativa ou suporte para metais, as zeólitas e alguns óxidos metálicos como o Nb_2O_5 . (NAJI et al, 2021).

Teles et al (2018) utilizaram o catalisador $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ na pirólise de biomassa lignocelulósica. A presença do catalisador reduziu a concentração de compostos oxigenados em 59% e conseqüentemente um aumento na produção de hidrocarbonetos aromáticos e alcenos. Esta redução foi atribuída aos sítios oxofílicos do Nb_2O_5 que promovem a quebra das ligações C-O.

Por fim, o óleo de soja destaca-se como uma matéria prima renovável e abundante e com tecnologia de produção bem estabelecida, possibilitando a produção de biocombustíveis em larga escala em curto prazo. (ESCALANTE et al, 2022).

Sendo assim, este trabalho visa avaliar a atividade de catalisadores $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ na pirólise do óleo de soja para obtenção de um bio-óleo com elevado teor de hidrocarbonetos renováveis.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Caracterização da Matéria-Prima

O óleo de pupunha não foi utilizado neste estudo, pois se encontra no estado sólido à temperatura ambiente, o que impossibilita sua introdução adequadamente no sistema de pirólise desenvolvido.

O óleo de soja refinado foi adquirido no comércio local e foi utilizado sem qualquer tratamento prévio. As caracterizações físico-químicas e o perfil de ácidos graxos do óleo de soja foram realizados conforme os itens 2.1.2.1; 2.1.2.2, 2.1.2.3 e 2.1.2.5, capítulo IV.

2.2 Pirólise do Óleo de Soja

As reações de pirólise foram realizadas em um forno tubular bipartido Fortelab, modelo FT-1200 com controlador de temperatura Flyever. O sistema reacional, apresentado na figura 5.1 foi desenvolvido de modo que permitisse a introdução da matéria prima no tubo reator na temperatura desejada. Este sistema consiste de um tubo de vidro de borossilicato, em que em uma extremidade foi acoplado um adaptador com uma entrada para o gás de arraste, controlado por fluxômetro, e adição de matéria prima por uma seringa. Na saída foi acoplado um balão coletor imerso em um banho termostatizado mantido a 0 ± 5 °C para condensação dos vapores. No interior do tubo foi adicionado uma barqueta de vidro contendo o catalisador.

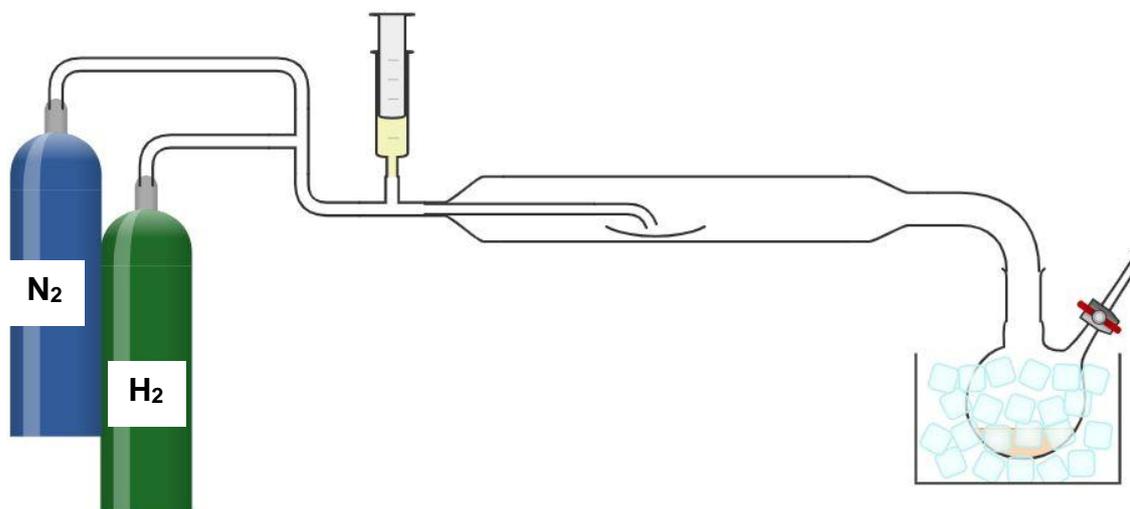


Figura 5.1: Sistema reacional desenvolvido para reações de pirólise

Os catalisadores $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$, previamente secos por 12 h em estufa a 105 °C, foram reduzidos in situ antes das reações. A redução ocorreu a 400 °C por 1 h sob fluxo constante de 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gás hidrogênio. Após a redução, o fluxo de hidrogênio foi interrompido e forno foi aquecido até 500 °C sob fluxo constante de 100

mL/min de nitrogênio. A matéria-prima foi então adicionada sobre o catalisador contido na barqueta.

O rendimento das frações foi calculado pelas equações abaixo:

$$\text{Fração sólida (\%)} = \frac{\text{Massa de sólido (g)}}{\text{Massa da amostra (g)}} \times 100$$

$$\text{Fração líquida (\%)} = \frac{\text{Massa de líquido (g)}}{\text{Massa da amostra (g)}} \times 100$$

$$\text{Fração gasosa (\%)} = 100 \% - \text{Fração sólida} - \text{Fração líquida}$$

2.3 Caracterização dos Produtos Obtidos.

2.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios de FTIR foram realizados em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, por reflectância total atenuada (ATR) com as seguintes condições de análise: Região 4000 - 600 cm^{-1} ; Resolução: 4 cm^{-1} ; Nº acumulações: 20; Modo: transmitância.

2.3.2 Cromatografia gasosa com detecção de massas (GC-MS)

A identificação dos compostos por CG-MS coluna Durabond (Agilent Technologies), com fase estacionária DB-5 (30 m x 0,3 mm e espessura de filme de 0,2 μm). O volume de injeção foi de 1 μL com temperatura do injetor a 260 °C no modo split 1:20. A temperatura inicial da coluna foi de 40 °C e a final de 280 °C e a temperatura do detector foi de 260 °C. O hélio foi utilizado com gás de arraste com uma vazão de 3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os produtos foram identificados através do banco de dados da biblioteca NIST com probabilidade igual ou superior a 85% e quantificados por normalização, em que a área percentual corresponde à concentração.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do Óleo de Soja

3.1.1 Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos do óleo de soja está apresentado na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Ácidos graxos	Concentração (g/100 g)
Ácido tetradecanóico (C14:0)	0,26
Ácido hexadecanóico (C16:0)	15,91
Ácido 9-hexadecenóico (C16:1)	---
Ácido octadecanóico (C18:0)	4,04
Ácido (E)-9-octadecenóico (C18:1)	1,51
Ácido (Z)-9-octadecenóico(C18:1)	27,40
Ácido (Z,Z)-9,12-octadecadienóico (C18:2)	45,63
Ácido (Z,Z,Z) – 9,12,15-octadecatrienóico (C18:3)	0,71
Ácido (E,E,E)-9,12,15- octadecatrienóico (18:3)	4,54
∑ Saturados	20,21
∑ Insaturados	79,79

O óleo de soja comercial utilizado apresentou predominância de ácidos graxos poli-insaturados e monoinsaturados, sendo composto majoritariamente pelo ácido (Z,Z)-9,12-octadecadienóico (C18:2). O perfil de ácidos graxos apresentado está em concordância com a IN 49/2006 do MAPA para o óleo de soja refinado.

3.1.2 Parâmetros físico-químicos

Na tabela 5.2 são apresentados os resultados obtidos nas análises físico-químicas do óleo de soja comercial.

Tabela 5.2: Parâmetros físico-químicos do óleo de soja comercial.

Parâmetros físico-químicos	Resultados
Índice de acidez (mg KOH.g^{-1})	0,22
Massa específica (kg.m^{-3})	0,9131
Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	25,71

O óleo de soja comercial apresentou todos os parâmetros físico-químicos dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente. Contudo, é válido ressaltar que não foi encontrado na literatura estudos que relacionem parâmetros físico-químicos, como o índice de acidez da matéria-prima e pirólise.

3.2 Pirólise do Óleo de Soja

O rendimento percentual em massa dos produtos líquidos, gasosos e sólidos obtidos na pirólise térmica e termocatalítica estão apresentados na figura 5.2.

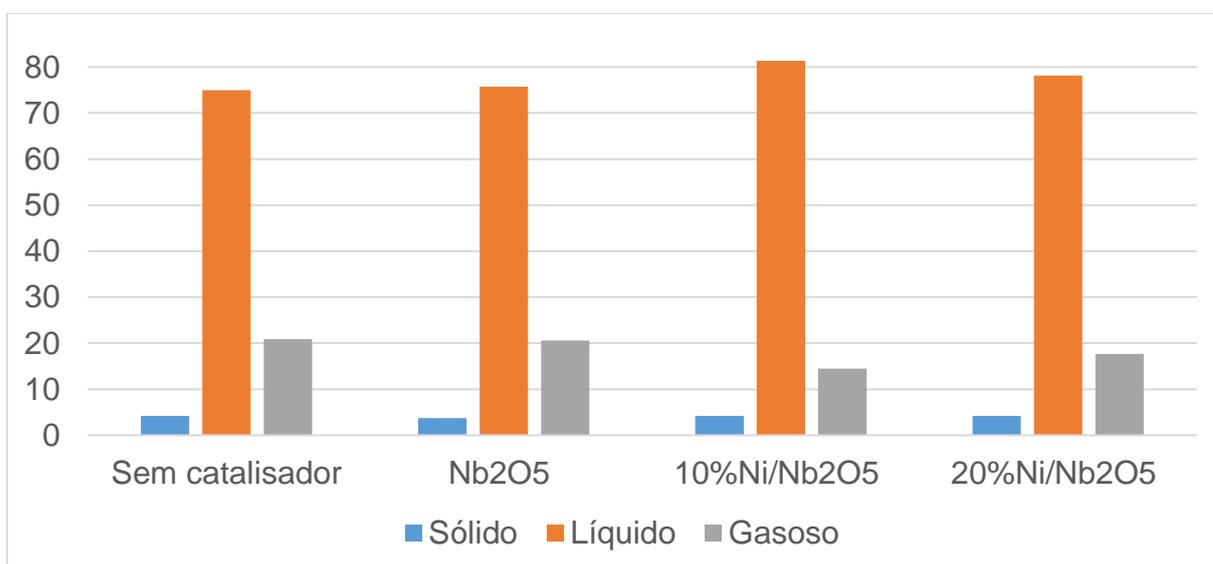


Figura 5.2: Rendimento mássico percentual dos produtos obtidos nas pirólise térmica e termocatalítica.

O sistema reacional desenvolvido nesse estudo proporcionou uma elevada conversão em produtos líquidos, com aproximadamente 75% de rendimento em

massa na pirólise térmica e rendimento superiores na pirólise termocatalítica, atingindo até 81,3% na pirólise termocatalítica com o uso do catalisador 10%Ni/Nb₂O₅.

Em comparação com outros trabalhos reportados na literatura que utilizaram sistema reacional semelhante (ARAUJO et al, 2017; SHIRAZI et al, 2016), e que fundamentaram o desenvolvimento deste, constatou-se que a adaptação realizada no sistema promoveu um aumento no rendimento e na qualidade dos produtos obtidos.

O elevado rendimento pode ser atribuído a rápida volatilização da matéria-prima diminuindo a ocorrência de reações de craqueamento secundárias que levam a formação de vapores não-condensáveis ou coque (SHIRAZI et al, 2016).

Pode-se verificar também que o aumento no rendimento da fração líquida ocorre, principalmente, em detrimento da fração gasosa, o que sugere a atividade dos catalisadores para o favorecimento de determinadas rotas reacionais.

3.3 Caracterização dos Produtos Líquidos Obtidos.

Inicialmente, os produtos líquidos obtidos foram submetidos a análises por espectroscopia no infravermelho para identificar os principais grupos químicos presentes em sua composição. Na figura 5.3 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho das frações líquidas obtidas.

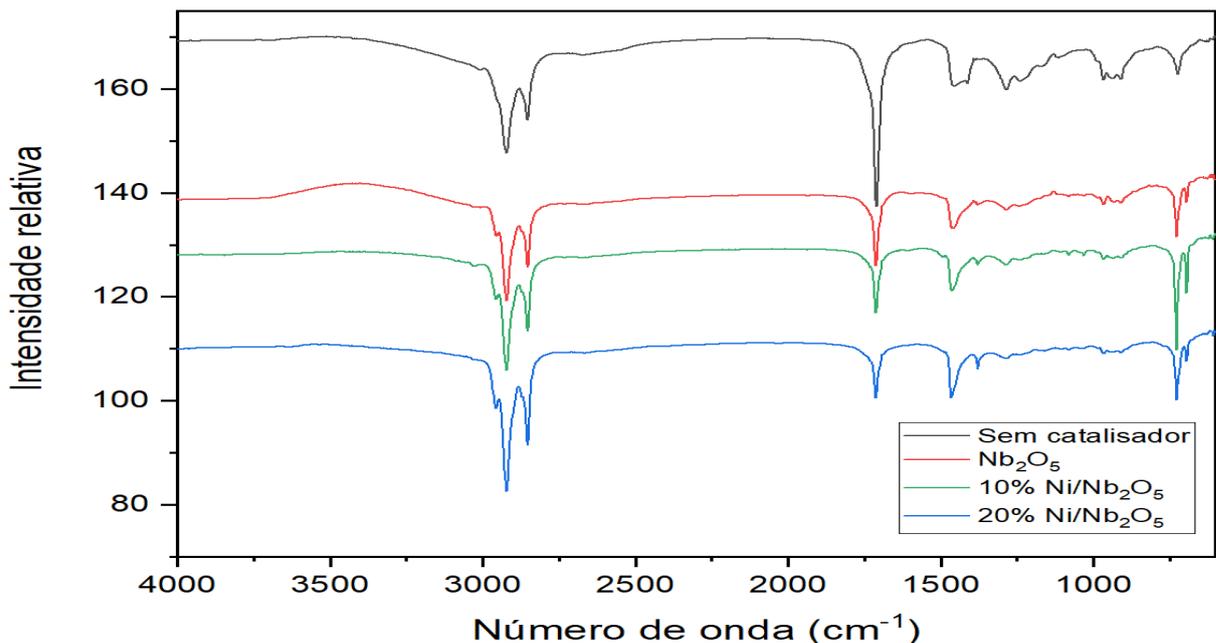


Figura 5.3: Espectros de absorção no infravermelho das frações líquidas obtidas na pirólise térmica e termocatalítica.

Em todos os espectros é possível observar a presença de bandas características de ácidos graxos, como o estiramento das ligações C=O em torno de 1712 cm^{-1} e a presença de bandas características de hidrocarbonetos como uma banda fraca em 3000 cm^{-1} que corresponde ao estiramento de ligações C=C em alcenos, bandas intensas na região de 2960 e 2850 cm^{-1} que são atribuídos a ligações C-H alifáticos e vibrações de deformações simétricas e assimétricas de $-\text{CH}_3$ em 1460 cm^{-1} e 1379 cm^{-1} .

Ao compararmos os espectros verifica-se que na pirólise termocatalítica houve uma redução da intensidade das bandas correspondentes aos ácidos graxos e um aumento da intensidade das bandas características de hidrocarbonetos, o que indica que o emprego dos catalisadores de $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ promoveram as etapas de desoxigenação dos ácidos graxos produzidos principalmente no craqueamento primário.

A composição química dos bio-óleos foi verificada por GC-MS e os cromatogramas obtidos estão apresentados na figura 5.4.

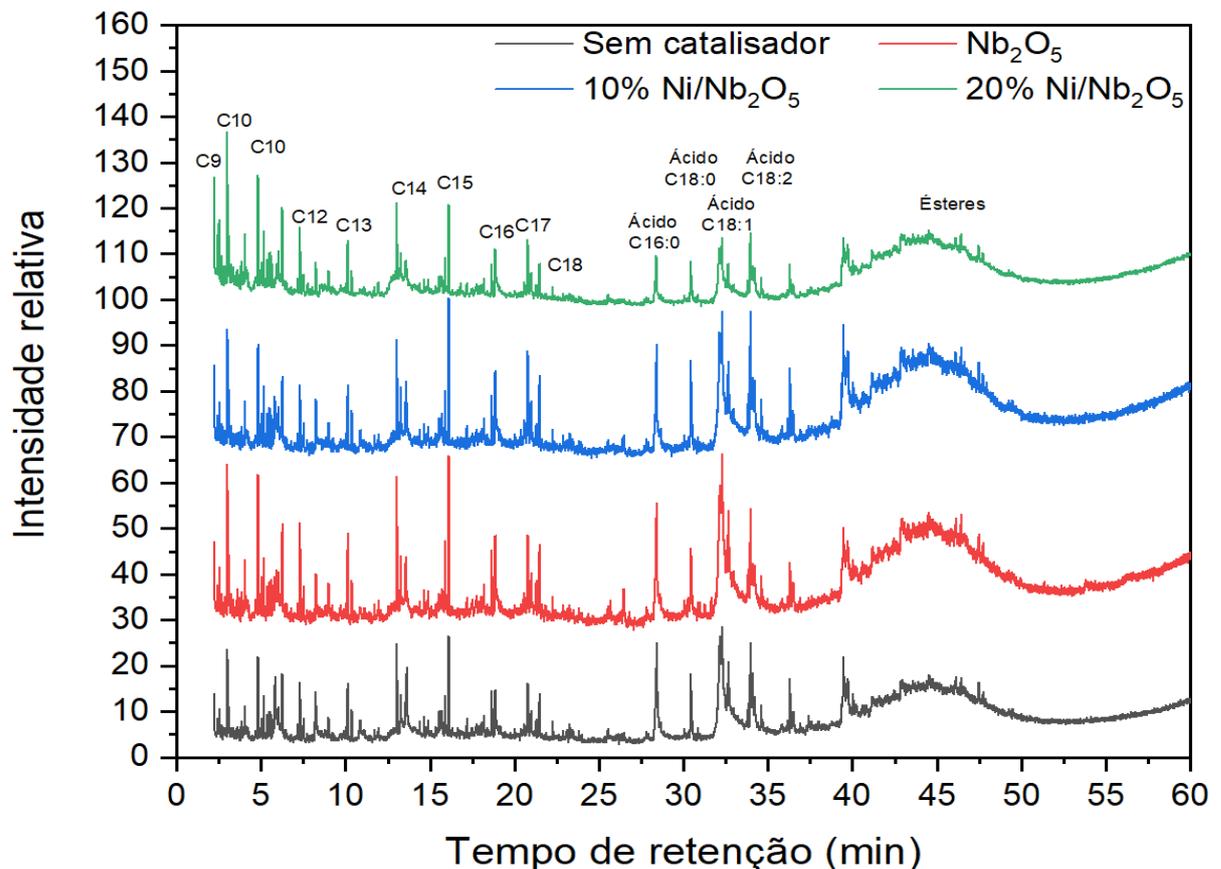


Figura 5.4: Cromatogramas dos produtos obtidos nas pirólises térmica e termocatalíticas.

É possível perceber que o emprego dos catalisadores não provocou uma variação significativa na composição dos produtos obtidos na pirólise térmica e termocatalítica, apenas na distribuição dos compostos.

Os produtos líquidos obtidos apresentaram uma mistura complexa formada por uma grande variedade de compostos orgânicos pertencentes aos diversos grupos químicos, como os hidrocarbonetos, compostos de interesse, compreendido por alcanos, alcenos, alcinos, cíclicos e aromáticos e compostos oxigenados que englobam os ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e álcoois. A figura 5.5 apresenta a composição dos produtos obtidos, agrupados em hidrocarbonetos e compostos oxigenados.

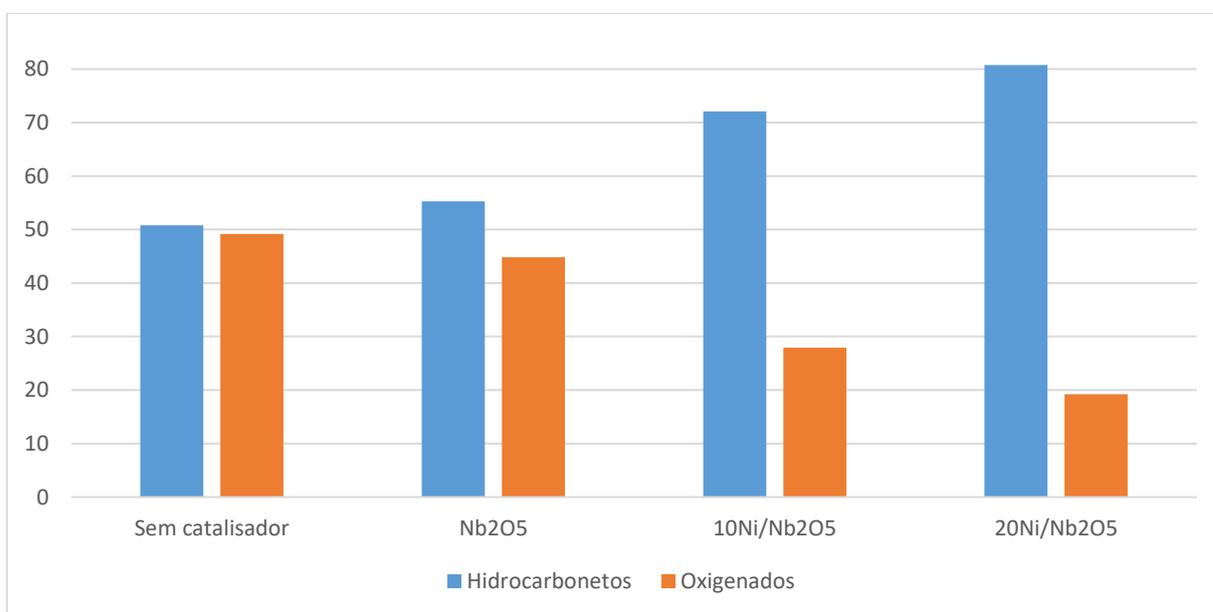


Figura 5.5: Distribuição de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no bio-óleo obtido.

Os resultados de CG-MS indicam que mesmo na pirólise térmica já é possível obter um produto com significativo teor de hidrocarbonetos, com até 50,7% em massa, percentual superior a estudos reportados previamente (ARAÚJO et al, 2017).

Na pirólise termocatalítica utilizando apenas o Nb₂O₅, obteve-se um leve aumento no teor de hidrocarbonetos e diminuição de compostos oxigenados na composição do bio-óleo, quando comparado ao bio-óleo obtido na pirólise térmica.

Com o emprego dos catalisadores de Ni/Nb₂O₅ é possível obter um bio-óleo com elevado teor de hidrocarbonetos, com 72,1% e 80,8% em massa, para o catalisador 10%Nb₂O₅ e 20%Nb₂O₅, respectivamente.

Este aumento observado se deve às características ácidas do suporte e dos catalisadores que favorecem diversas reações, como descarbonilação, descarboxilação e aromatização (YANG et al, 2023) e ao níquel metálico que apresenta elevada atividade catalítica para craqueamento de ligações C-C e hidrogenação/desidrogenação (PAPANIKOLAOU et al, 2020).

A figura 5.6 apresenta o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos presentes na composição do bio-óleo obtido nas pirólises térmica e termocatalítica.

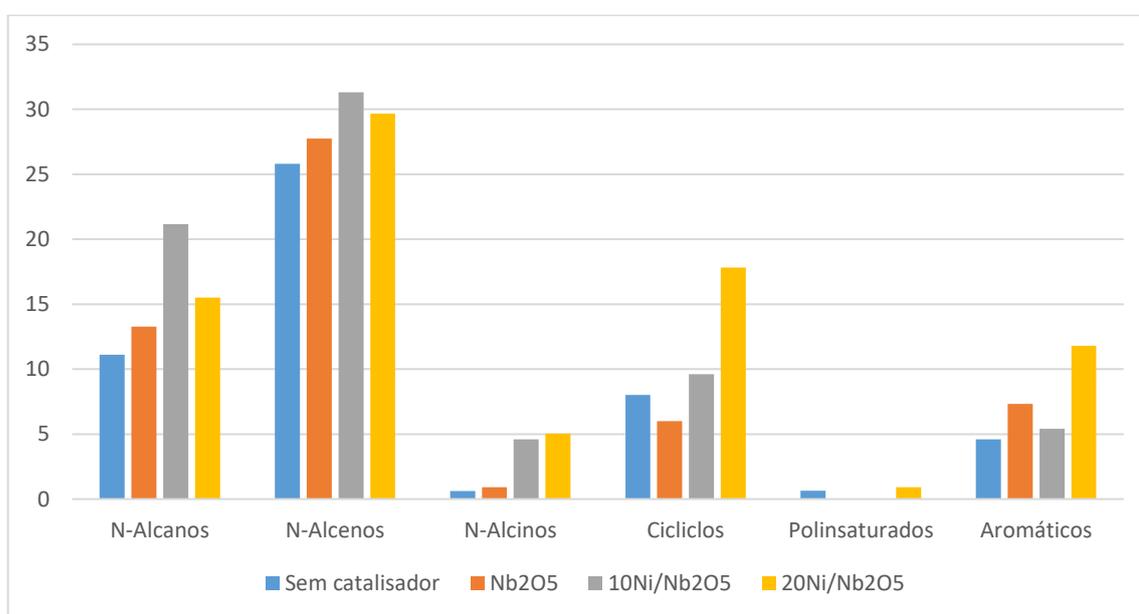


Figura 5.6: Distribuição dos hidrocarbonetos presentes nos produtos líquidos obtidos.

Vários estudos (GOSSELINK et al, 2013, OOI, 2019, NAJI et al, 2021) apontam que o craqueamento primário pode acontecer por três rotas diferentes como desoxigenação direta, eliminação- β e transferência do H- γ . A eliminação- β e transferência do H- γ são as principais rotas de obtenção diretas de hidrocarbonetos a partir de triglicerídeos, sendo esta última, muito comum em temperaturas superiores a 450 °C e leva à formação principalmente de alcenos terminais C_{n-2}. Os principais produtos provenientes da eliminação- β são compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, cetonas e ésteres. Os compostos oriundos nessa primeira etapa podem

ainda sofrer reações secundárias de descarbonilação, ciclização, aromatização e polimerização (NAJI et al, 2021).

O elevado teor de alcenos terminais e ácidos graxos na composição sugere a ocorrência majoritária do craqueamento primário via mecanismo de transferência de H- γ e eliminação- β . Dentre as principais reações secundárias é possível observar a formação de alcanos, oriundos da desoxigenação dos ácidos carboxílicos e/ou clivagem das ligações insaturadas, seguidas de compostos cíclicos, formados a partir da ciclização de ligações C=C em alcenos, e aromáticos, sendo geralmente ramificados.

É possível perceber que o bio-óleo obtido na pirólise termocatalítica empregando o catalisador 20%Ni/Nb₂O₅ apresenta elevado teor de compostos cíclicos e aromáticos. Isto se deve a maior quantidade de sítios ácidos e de níquel metálico presente no catalisador, que devido às suas características anteriormente citadas, conduzem à formação de alcenos nas etapas iniciais, que sofrem reações de ciclização e aromatização em seguida.

É interessante ressaltar que o emprego do catalisador 10%Ni/Nb₂O₅ elevou em aproximadamente 100% o teor de alcanos no produto líquido obtido, em comparação com bio-óleo obtido na pirólise térmica.

4. CONCLUSÕES

O sistema reacional desenvolvido para a pirólise de óleo vegetais proporcionou um excelente rendimento para produtos líquidos. Os catalisadores Ni/Nb₂O₅ demonstraram elevada atividade de desoxigenação na pirólise do óleo de soja, proporcionando um bio-óleo com elevado teor hidrocarbonetos em sua composição. A composição variada de hidrocarbonetos, contendo cicloalcanos e aromáticos é interessante, visto que estas classes de compostos são essenciais para a composição de biocombustíveis de aviação. Portanto, a pirólise catalítica do óleo de soja demonstrou elevado potencial para geração de hidrocarbonetos de fontes renováveis para a produção de biocombustíveis.

Capítulo VI

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo apresentou um catalisador com propriedades apropriadas para a utilização em processos termoquímicos, sintetizados a partir de materiais abundantes e de custo reduzido, como o níquel e pentóxido de nióbio.

Os catalisadores mostraram-se eficazes no processo de hidroisomerização do hexadecano. A acidez fraca a moderada presente nos catalisadores resultou em uma maior seletividade para alcanos mono-ramificados, o que permitiu um maior equilíbrio na relação entre produtos isômeros/craqueados.

Mesmo sob baixa pressão de H_2 , os catalisadores mantiveram excelente performance na hidrodessoxigenação do ácido hexadecanóico. A presença de isoalcanos valida a aplicabilidade destes catalisadores em processos simultâneos de desoxigenação e isomerização.

O alto rendimento em óleo e a presença de ácidos graxos saturados com cadeias carbônicas de tamanho adequado destacaram a pupunha como uma matéria prima promissora para a produção de bioquerosene de aviação.

Os produtos obtidos na hidrodessoxigenação do óleo de pupunha hidrolisado proporcionaram rendimentos significativos em alcanos de cadeias compatíveis com o bioquerosene de aviação.

Os testes de pirólise evidenciaram a potencialidade deste processo na obtenção de biocombustíveis. A utilização dos catalisadores no processo favoreceu a formação de um bio-óleo com elevado teor de hidrocarbonetos e com composição variada, incluindo alcanos, cicloalcanos e aromáticos, que são indispensáveis na obtenção de um biocombustível de aviação drop-in.

Desta forma, este estudo apresentou catalisadores e matéria-prima alternativas eficazes e de custo reduzido para a produção sustentável de biocombustíveis avançados, como o bioquerosene de aviação.

REFERÊNCIAS

- ABRANTES, I.; FERREIRA, A. F.; SILVA, A.; COSTA, M. Sustainable aviation fuels and imminent technologies - CO₂ emissions evolution towards 2050. **Journal of Cleaner Production**, v. 313, p. 127937, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127937
- AGUIAR, J. P. L.; YUYAMA, K.; SOUZA, F. C. Caracterização dos frutos de Pupunheira (*Bactris gasipaes* Kunth) cultivada na vila do Equador, RR: O que há de novo? **Scientia Amazonia**, v. 8, 2019. ISSN: 2238.1910
- ALVES, A. R.; COUTINHO, A. R. Life cycle assessment of niobium: A mining and production case study in Brazil. **Minerals Engineering**, v. 132, p. 275, 2019. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.11.041
- AMEEN, M.; AZIZAN, M. T.; RAMLI, A.; YUSUP, S.; ABDULLAH, B. The effect of metal loading over Ni γ -Al₂O₃ and Mo γ -Al₂O₃ catalysts on reaction routes of hydrodeoxygenation of rubber seed oil for green diesel production. **Catalysis Today**, v. 355, p. 51, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.03.028
- AMEEN, M.; AZIZAN, M.; YUSUP, S.; RAMLI, A.; SHAHBAZ, M.; AQSHA, A. Process optimization of green diesel selectivity and understanding of reaction intermediates. **Renewable Energy**, v. 149, p. 1092, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2019.10.108
- ANAND, M.; FAROOQUI, S. A.; KUMAR, R.; JOSHI, R.; KUMAR, R.; SIBI, M. G.; SINGH, H.; SINHA, A. K. Optimizing renewable oil hydrocracking conditions for aviation bio-kerosene production. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p. 50, 2016. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.05.028
- ANGHINONI, G.; ANGHINONI, F.; TORMENA, C.; BRACCINI, A.; MENDES, I.; ZANCANARO, L.; LAL, R. Conservation agriculture strengthen sustainability of Brazilian grain production and food security. *Land Use Policy*, v. 108, p. 105591, 2021. DOI: 10.1016/j.landusepol.2021.105591
- ANWAR, M. Biodiesel feedstocks selection strategies based on economic, technical, and sustainable aspects. **Fuel**, v. 283, p. 119204, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119204
- ARAÚJO, A. M. M.; LIMA, R. O.; GONDIM, A. D.; DINIZ, J.; SOUZA, L.; ARAÚJO, A. S.; Thermal and Catalytic pyrolysis of sunflower oil using AIMCM-41. **Renewable Energy**, v. 101, p. 900, 2017. DOI: 10.1016/j.renene.2016.09.058
- ARAÚJO, P. H. M.; MAIA, A. S.; CORDEIRO, A. M. T. M.; GONDIM, A. D. SANTOS, N. A. Catalytic Deoxygenation of the Oil and Biodiesel of Licuri (*Syagrus coronata*) To Obtain n-Alkanes with Chains in the Range of Fuels. **ACS OMEGA**, v. 4, p. 15849, 2019. DOI: 10.1021/acsomega.9b01737
- ARAUJO, N.; ARRUDA, H.; MARQUES, D.; OLIVEIRA, W.; PEREIRA, G.; PASTORE, G. Functional and nutritional properties of selected Amazon fruits: A review. **Food Research International**, v. 147, p. 110520, 2021. DOI: 10.1016/j.foodres.2021.110520

ARKCOLL, D. B.; AGUIAR, J. P. L. Peach palm (*Bactris gasipaes* H.B.K.), a new source of vegetable oil from the wet. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 35, p. 520, 1984. DOI: 10.1002/jsfa.2740350508

ASIKIN-MIJAN, N.; JUAN, J. C.; TAUFIQ-YAO, Y. H.; ONG, H. C.; LIN, Y.; ABDULKAREEM-ALSULTAN, G.; LEE, H. V. Towards sustainable green diesel fuel production: Advancements and opportunities in acid-base catalyzed H₂-free deoxygenation process. **Catalysis Communications**, v. 182, p. 106741, 2023. DOI: 10.1016/j.catcom.2023.106741

BACELLAR, R. S.; D'ALMEIDA, J. R. M. Microstructural characterization and evaluation of thermal, mechanical and wear properties of pupunha (*Bactris gasipaes*) pseudostem. **Polymers from Renewable Resources**, v. 1, p. 123, 2010. DOI: 10.1177/204124791000100301

BAIK, Y.; LEE, K.; CHOI, M. Catalytic conversion of triglycerides into diesel, jet fuel, and lube base oil. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 58, p. 15, 2024. DOI: 10.1016/S1872-2067(23)64617-0

BARBOSA, I. V.; SCAPIM, L. A.; CAVALCANTE, R. M.; YOUNG, A. F. Industrial production of green diesel in Brazil: Process simulation and economic perspectives. **Renewable Energy**, v. 219, p. 119591, 2023. DOI: 10.1016/j.renene.2023.119591

BEIMS, R. F.; BOTTON, V.; ENDER, L.; SCHARF, D. R.; SIMIONATTO, E. L. MEIER, H. F.; WIGGERS, V. R. Effect of degree of triglyceride unsaturation on aromatics content in bio-oil. **Fuel**, v. 217, p. 175, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.12.109

CABRERA, E.; SOUSA, J. M. M. Use of sustainable fuels in aviation - a review. **Energies**, v. 15, p. 2440, 2022. DOI: 10.3390/en15072440

CAO, Y.; SHI, Y.; BI, Y.; WU, K.; HU, S.; WU, Y.; HUANG, S. Hydrodeoxygenation and hydroisomerization of palmitic acid over bifunctional Co/H-ZSM-22 catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 172, p. 29, 2018. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.09.020

CHAN, X.; PU, T.; CHEN, X.; JAMES, A.; LEE, J.; PARISE, J.; KIM, D.; KIM, T. Effect of niobium oxide phase on the furfuryl alcohol dehydration. **Catalysis Communications**, v. 97, p. 65, 2017. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.04.019

CHARY, K. V. R.; LAKSHMIA, K. S.; RAO, P. V. R.; RAO, K. S. R.; PAPADAKI, M. Characterization and catalytic properties of niobia supported nickel catalysts in the hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 223, p. 353, 2004. DOI: 10.1016/j.molcata.2003.09.049

CHEAH, K. W.; TAYLOR, M. J.; OSATIASHTIANI, A.; BEAUMONT, S. K.; NOWAKOWSKI, D. J.; YUSUP, S.; BRIDGWATER, A. V.; KYRIAKOU, G. Monometallic and bimetallic catalysts based on Pd, Cu and Ni for hydrogen transfer deoxygenation of a prototypical fatty acid to diesel range hydrocarbons. **Catalysis Today**, v. 355, p. 882, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.03.017

CHEN, J.; ZHU, Y.; LI, W.; LUO, F.; LI, S.; LI, X.; HUANG, Y.; ZHANG, A.; XIAO, Z.; WANG, D.; ZHENG, Z. Production of diesel-like hydrocarbons via hydrodeoxygenation of palmitic acid over Ni/TS-1 catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 149, p. 106081, 2021. DOI: 10.1016/j.biombioe.2021.106081

CHENG, S.; WEI, L.; ALSOWIJ, M. R.; CORBIN, F.; JULSON, J.; BOAKYE, E.; RAYNIE, D. In situ hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil to hydrocarbon biofuel using Pd/C catalyst. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, p. 163, 2018. DOI: 10.1016/j.joei.2017.01.004

CHOZHABENDHAN, S. SINGH, M.; FRANSILA, B. KUMAR, R.; DEVI, G. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 1, p. 1, 2020. DOI: 10.1016/j.crgsc.2020.04.002

DAI, X.; CHENG, Y.; SI, M.; WEI, Q.; HUANG, W.; YANG, H.; ZHOU, Y. A non-noble metal supported catalyst with potential prospect for hydroisomerization of n-hexadecane: Second metal incorporated NiMe/SAPO-11 catalyst with superior hydroisomerization performance. **Fuel**, v. 324, p. 124517, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124517

DAVID, E.; KOPAC, J. Pyrolysis of rapeseed oil cake in a fixed bed reactor to produce bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 134, p. 495, 2018. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.07.016

DELDARI, H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins. **Applied Catalysis A: General**, v. 293, p. 10, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.07.008

DÍAZ-PÉREZ, M. A.; SERRANO-RUIZ, J. C. Catalytic production of jet fuels from biomass. **Molecules**, v. 25, p. 802, 2020. DOI: 10.3390/molecules25040802

EBLAGON, K. M.; MALAIKA, A.; PTASZYNSKA, K.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Impact of thermal treatment of Nb₂O₅ on its performance in glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in water. **Nanomaterials**, v. 10, p. 1685, 2020. DOI: 10.3390/nano10091685

ESCALANTE, E. S. R.; RAMOS, L. S.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A. Evaluation of the potential feedstock for biojet fuel production: Focus in the Brazilian context. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.153, p.111716, 2022. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111716

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: a review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 12–23, 2015. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.030

GARBARINO, G.; PAMPARARO, G.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G.; GERVASINI, A.; CAMPISI, S.; SILVESTRI, B.; IMPARATO, C.; ARONNE, A. Surface acid properties of Nb₂O₅–P₂O₅–SiO₂ gel-derived catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 343, p. 112190, 2022. DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.112190

GARCIA-LOPEZ, E. I.; KRIVTSOV, I.; VILLAR-RODIL, S.; PAREDES, J. I.; MARCI, G. Nb₂O₅ and Nb based oxides as redox photocatalysts: Partial oxidation of 2-propanol and H₂ generation by photoreforming. **Molecular Catalysis**. v. 58, p. 114010, 2024. DOI: 10.1016/j.mcat.2024.114010

GARCÍA-LÓPEZ, E. I.; POMILLA, F. R.; MEGNA, B.; TESTA, M. L., LIOTTA, L. F.; MARCÌ, G. Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in aqueous medium over Nb₂O₅-based catalysts. **Nanomaterials**. v. 11, p.1821, 2021 DOI: 10.3390/nano11071821.

GARCIA-PEREZ, D.; LOPES-GARCIA, A.; RENONES, P.; ALVAREZ-GALVAN, J. M. Influence of nickel loading on the hydroisomerization of n-dodecane with nickel-tungsten oxide-alumina supported catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 529, p. 112556, 2022. DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112556

GLOWKA, M.; WAJCIK, J.; BOBERSKI, P.; BIALECKI, T.; GAWRON, B. Sustainable aviation fuel - Comprehensive study on highly selective isomerization route towards HEFA based bioadditives. **Renewable Energy**, v. 220, p. 119696, 2024. DOI: 10.1016/j.renene.2023.119696

GOH, B. H. H.; CHONG, C. T.; ONG, H. C.; SELJAK, T.; KATRASNIK, T.; JOZSA, V.; NG, J.; TIAN, B.; KARMARKAR, S.; ASHOKKUMAR, V. Recent advancements in catalytic conversion pathways for synthetic jet fuel produced from bioresources. **Energy Conversion and Management**, v. 251, p. 114974, 2022. DOI: 10.1016/j.enconman.2021.114974

GOLLAKOTA, A. R. K.; SHU, C.; SARANGI, P. K.; SHADANGI, K. P.; RAKSHIT, S.; KENNEDY, J. F.; GUPTA, V. K.; SHARMA, M. Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil and model compounds - Choice of catalysts, and mechanisms. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 187, p. 113700, 2023. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113700

GOMES, G. H. M.; OLUSEGUN, S. J.; GABRIEL, J. B.; COSTA, R. C. V.; MOHALLEN, N. D. S. The role of crystalline Nb₂O₅ nanoparticles for enhanced dye adsorption and photodegradation. **Ceramics International**. v. 49, p. 6164, 2023. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.10.126

GOSSELINK, R. W.; HOLLAK, S. A. W.; CHANG, S. W.; HAVEREN, J. V.; JONG, K. P.; BITTER, J. H.; ES, D. S. V. Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. **ChemSusChem**, v. 6, p. 1576, 2013. DOI: 10.1002/cssc.201300370

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. S.; Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 129, p. 134, 2018. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.11.019

HARTMAN L.; LAGO R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl ester from lipids. **Laboratory Practice**, v.22, p. 475, 1973

HO, C. K.; Mc AULEY, K. B.; PEPPLY, B. A. Biolubricants through renewable hydrocarbons: A perspective for new opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, p. 109261, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109261

HONGLOI, N.; PRAPAINAINAR, P.; PRAPAINAINAR, C. Review of green diesel production from fatty acid deoxygenation over Ni-based catalysts. **Molecular Catalysis**, v.523, p. 111696, 2021. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111696

HUNSIRI, P.; CHAIHAD, N.; NGAMCHARUSSRUVOUCHAI, C; TUNGASMINTA, D.; REUBROYCHAROEN, P; HINCHIRANAN, N. Branched-chain biofuels derived from hydroisomerization of palm olein using Ni/modified beta zeolite catalysts for biojet fuel production. **Fuel Processing Technology**, v. 248, p. 107825, 2023. DOI: 10.1016/j.fuproc.2023.107825

International Air Transport Association (IATA). **Technology Roadmap**. Ed. 3, 2009

International Air Transport Association (IATA). **Net zero carbon 2050 resolution**, 2021

International Civil Aviation Organization (ICAO). **On board a sustainable future: Environmental report**. 2016

ISHIHARA, A. Preparation and reactivity of hierarchical catalysts in catalytic cracking. **Fuel Processing Technology**, v. 194, p. 106, 2019. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.05.039

JASIK, A.; WOKCIESZAK, R.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. M. Study of nickel catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ oxides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 242, p. 81, 2005. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.07.013

JEONG, H.; BATHULA, H. B.; KIM, T. W.; HAN, G. B.; JANG, J. H.; JEONG, B.; SUH, Y. Superior Long-Term Stability of a Mesoporous Alumina-Supported Pt Catalyst in the Hydrodeoxygenation of Palm Oil. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, p. 1193, 2021. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06658

JUN, J.; SUH, Y.; SUH, D. J.; LEE, Y. Strong metal-support interaction effect of Pt/Nb₂O₅ catalysts on aqueous phase hydrodeoxygenation of 1,6-hexanediol. **Catalysis Today**. v. 302, p. 108, 2018. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.03.026

KANG, D.; KIM, D.; KALASKAR, V.; VIOLI, A.; BOEHMAN, A. L. Experimental characterization of jet fuels under engine relevant conditions – Part 1: Effect of chemical composition on autoignition of conventional and alternative jet fuels. **Fuel**, v. 239, p. 1388, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.10.005

KUBATOVA, A.; ST'AVOVA, J.; SEAMES, W.; LUO, Y.; SANDRAME, S.; LINNEN, M.; BAGLAYEVA, G.; SMOLIAKOVA, I.; KOZLIAK, E. Triacylglyceride Thermal Cracking: Pathways to Cyclic Hydrocarbons. **Energy Fuels**, v, 26, p. 672–685, 2012. DOI: 10.1021/ef200953d

LAM, J.; MOHAMED, A. R.; LUP, A.; KOH, M. K. Palm fatty acid distillate derived biofuels via deoxygenation: Properties, catalysts and processes. **Fuel Processing Technology**, v. 236, p. 107394, 2022. DOI: 10.1016/j.fuproc.2022.107394

LEE, K.; LEE, M.; KIM, J.; SHIN, B.; CHOI, M. Single-step hydroconversion of triglycerides into biojet fuel using CO-tolerant PtRe catalyst supported on USY. **Journal of Catalysis**, v. 379, p. 180, 2019. DOI: 10.1016/j.jcat.2019.09.043

LI, X.; LIN, M.; LI, R.; LU, Q.; YANG, M.; WU, Y. Preparation of Metal-Acid bifunctional catalyst Ni/ZSM-22 for palmitic acid catalytic deoxygenation. **Fuel**, v. 332, p. 126139, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126139

LI, Z.; HUANG, Z.; DING, S.; LI, F.; WANG, Z.; LIN, H.; CHEN, C. Catalytic conversion of waste cooking oil to fuel oil: Catalyst design and effect of solvent. **Energy**, v. 157, p. 270, 2018. DOI: 10.1016/j.energy.2018.05.156

LIM, M.; LUCKERT, M. K.; QIU, F. Economic opportunities and challenges in biojet production: A literature review and analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 170, p. 106727, 2023. DOI: 10.1016/j.biombioe.2023.106727

LIN, C.; WANG, W. Direct conversion of glyceride-based oil into renewable jet fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 132, p. 110109, 2020. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110109

LONG, F.; ZHANG, X.; CAO, X.; ZHAI, Q.; SONG, Y.; WANG, F.; JIANG, J.; XU, J. Mechanism investigation on the formation of olefins and paraffin from the thermochemical catalytic conversion of triglycerides catalyzed by alkali metal catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 200, p. 106312, 2020. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.106312

LYCOURGHOTIS, S.; KORDOULI, E.; BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. The role of promoters in metallic nickel catalysts used for green diesel production: A critical review. **Fuel Processing Technology**, v. 244, p. 107690, 2023. DOI: 10.1016/j.fuproc.2023.107690

MAGHREBI, R.; BUFFI, M.; BONDIOLI, P.; CHIARAMONTI, D. Isomerization of long-chain fatty acids and long-chain hydrocarbons: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111264, 2021. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111264

MAKI-ARVELA, P.; MARTINEZ-KLIMOV, M.; MURZIN, D. Hydroconversion of fatty acids and vegetable oils for production of jet fuels. **Fuel**, v. 306, p. 121673, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121673

MALODE, S. J.; PRABHU, K. K.; MASCARENHAS, R. J.; SHETTI, N. P.; AMINABHAVI, T. M. Recent advances and viability in biofuel production. **Energy Conversion and Management: X**, v.10, p. 100070, 2021. DOI: 10.1016/j.ecmx.2020.100070

MANCIO, A. A.; COSTA, K. M. B.; FERREIRA, C. C.; SANTOS, M. C.; LHAMAS, D. E. L.; MOTA, S. A. P.; LEÃO, R. A. C.; SOUZA, R. O. M. A.; ARAUJO, M. E.; BORGES,

L. E. P.; MACHADO, N. T. Thermal catalytic cracking of crude palm oil at pilot scale: Effect of the percentage of Na₂CO₃ on the quality of biofuels. **Industrial Crops and Products**, v. 91, p. 32, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.06.033

MANGESH, V. L.; PERUMAL, T.; SANTHOSH, S.; KUMAR, N. S.; VIJAYARAJ, A.; KUMAR, G. S. V.; SUGUMARAN, S.; MURALI, G.; BASIVI, P. K.; AL-FATESH, A. S. Sustainable biofuel synthesis from non-edible oils: a mesoporous ZSM-5/Ni/Pt catalyst approach. **RSC Advances**, v. 14, p. 7728, 2024. DOI: 10.1039/d4ra00346b

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução Normativa 49/2006, de 22 de dezembro de 2006**. Dispõe sobre as características de identidade e qualidade dos óleos vegetais refinados. Disponível em: <https://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=643062246>

MISRA, P. ALVAREZ-MAJMUTOV, A.; CHEN, J. Isomerization catalysts and technologies for biorefining: Opportunities for producing sustainable aviation fuels. **Fuel**, v. 351, p. 128994, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.128994

MONTEIRO, R. R. C.; SANTOS, I. A.; ARCANJO, M. R. A.; CAVALCANTE JR, C. L.; LUNA, F. M. T.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; VIEIRA, R. S. Production of Jet Biofuels by Catalytic Hydroprocessing of Esters and Fatty Acids: A Review. **Catalysts**, v. 12, p. 237, 2022. DOI: 10.3390/catal12020237

NAJI, S. Z.; TYE, C. T.; ABD, A. A. State of the art of vegetable oil transformation into biofuels using catalytic cracking technology: Recent trends and future perspectives. **Process Biochemistry**. v. 109, p. 148, 2021. DOI: 10.1016/j.procbio.2021.06.020

NERI-NUMA, A.; SANCHO, R.; PEREIRA, A.; PASTORE, G. Small Brazilian wild fruits: Nutrients, bioactive compounds, health-promotion properties and commercial interest. **Food Research International**, v. 103, p. 345, 2018. DOI: 10.1016/j.foodres.2017.10.053

OOI, X. Y. GAO, W.; ONG, H. C.; LEE, H. V.; JUAN, J. C.; CHEN, W. H.; LEE, K. T. Overview on catalytic deoxygenation for biofuel synthesis using metal oxide supported catalysts. **Renewable Sustainable Energy Reviews**. v. 112, p. 834, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2019.06.031

PAPANIKOLAOU, G.; LANZAFAME, P.; GIORGIANNI, G.; ABATE, S.; PERATHONER, S.; CENTI, G. Highly selective bifunctional Ni zeo-type catalysts for hydroprocessing of methyl palmitate to green diesel. **Catalysis Today**. v. 345, 14–21, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.12.009

PATTANAIAK, B. P.; MISRA, R. D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 73, p. 545, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.01.018

PFLEGER, B. F.; TAKORS, R. Recent progress in the synthesis of advanced biofuel and bioproducts. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 80, p. 102913, 2023. DOI: 10.1016/j.copbio.2023.102913

PHAN, D.; PHAM, T. M.; LEE, H.; TRAN, M.; PARK, E.; KIM, J.; LEE, E. Hydrodeoxygenation of stearic acid over zeolite–MOF composite-supported Pt catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 127, p. 590, 2023. DOI: 10.1016/j.jiec.2023.07.044

PHUNG, T. K.; RADIKAPRATAMA, R.; GARBARINO, G.; LAGAZZO, A.; RIANI, P.; BUSCA, G. Tuning of product selectivity in the conversion of ethanol to hydrocarbons over H-ZSM-5 based zeolite catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 290, 2015. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.03.012

QUANTE, G.; BULLERDIEK, N.; BUBE, S.; NEULING, U.; KALTSCHMITT, M. Renewable fuel options for aviation - a system-wide comparison of drop-in and non drop-in fuel options. **Fuel**, v. 333, p. 126269, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126269

QIU, B.; TAO, X.; WANG, J.; LIU, Y.; LI, S.; CHU, H.; DOI: Research progress in the preparation of high-quality liquid fuels and chemicals by catalytic pyrolysis of biomass: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 261, p. 115647, 2022. DOI: 10.1016/j.enconman.2022.115647

RADE, L. L.; LEMOS, C. O. T.; BARROZO, M. A. S.; RIBAS, R. M.; MONTEIRO, R. S.; HORI, C. E. Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanol over niobic acid. **Renewable Energy**, v. 115, p. 208, 2018. DOI: 10.1016/j.renene.2017.08.035

RIBEIRO, C. B.; SCHIRMER, W. N. Panorama dos combustíveis e biocombustíveis no brasil e as emissões gasosas decorrentes do uso da gasolina/etanol. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 2, p. 16, 2017. DOI: 10.5380/biofix.v2i2.53539

RUNGS, A. N.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; CHOLLACOP, N.; CHEN, S.; MOCHIZUKI, T.; TAKAGI, H.; YOSHIMURA, Y. Performance and sulfur poisoning of SiO₂, γ-Al₂O₃, and SiO₂-Al₂O₃-supported bimetallic Pd-Pt catalysts in selective hydrogenation of soybean oil-derived fatty acid methyl esters. **Fuel**, v. 331, p. 125919, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125919

SANTILLAN-JIMENEZ, E.; MORGAN, T.; LACNY, J.; MOHAPATRA, S.; CROCKER, M.; Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over carbon-supported nickel. **Fuel**, v. 103, p. 1010, 2013. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.08.035

SANTNER, P.; CHANQUIA, S. N.; PETROVAI, N.; BENFELDT, F. V.; KARA, S.; ESER, B. E. Biocatalytic conversion of fatty acids into drop-in biofuels: Towards sustainable energy sources. **EFB Bioeconomy Journal**, v. 3, p. 100049, 2023. DOI: 10.1016/j.bioeco.2023.100049

SANTOS, B. W. C.; FERREIRA, F. M.; SOUZA, V. F.; CLEMENT, C. R. Análise discriminante das características físicas e químicas de frutos de pupunha (*Bactris*

gasipaes Kunth) do alto Rio Madeira, Rondônia, Brasil. **Científica**, v. 45, p.154-161, 2017. DOI: 10.15361/1984-5529.2017v45n2p154-161

SANTOS, O. V.; SOARES, S. D.; DIAS, P. C. S.; DUARTE, S. P. A.; SANTOS, M. P. L.; NASCIMENTO, F. C. A. Chromatographic profile and bioactive compounds found in the composition of pupunha oil (*Bactris gasipaes* Kunth): implications for human health. **Revista de Nutrição**. v. 33, p. 190146, 2020. DOI: 10.1590/1678-9805202033e190146

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. **Fuel**, v. 245, p. 458, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.179

SHAHID, M. K.; BATOOL, A.; KASHIF, A.; NAWAZ, M. K.; ASLAM, M.; IQBAL, N.; CHOI, Y. Biofuels and biorefineries: Development, application and future perspectives emphasizing the environmental and economic aspects. **Journal of Environmental Management**, v. 297, p. 113268, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113268

SHAO, Y.; XIA, Q.; LIU, X.; LU, G.; WANG, Y. Pd/Nb₂O₅/SiO₂ Catalyst for the Direct Hydrodeoxygenation of Biomass-Related Compounds to Liquid Alkanes under Mild Conditions. *ChemSusChem*, v. 8; p. 1761, 2015. DOI: 10.1002/cssc.201500053

SHAHRIAR, M. F.; KHANAL, A. The current techno-economic, environmental, policy status and perspectives of sustainable aviation fuel (SAF). **Fuel**, v. 325, p. 124905, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124905

SHI, Y.; ZHANG, J.; XING, E.; XIE, Y.; CAO, H. Selective Production of Jet-Fuel-Range Alkanes from Palmitic Acid over Ni/H-MCM-49 with Two Independent Pore Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, p. 21341, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b04130

SHIRAZI, Y.; VIAMAJALA, S.; VARANASI, S. High-yield production of fuel- and oleochemical-precursors from triacylglycerols in a novel continuous-flow pyrolysis reactor. **Applied Energy**. v. 179, p. 755–764, 2016. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.07.025

SIDDIKI, S. M. A.; RASHED, M. N.; ALI, M. A.; TOYAO, T.; HIRUNSIT, P.; EHARA, M.; SHIMIZU, K. Lewis acid catalysis of Nb₂O₅ for reactions of carboxylic acid derivatives in the presence of basic inhibitors. **ChemCatChem**, v. 11, p. 383, 2019. DOI: 10.1002/cctc.201801239

SING, K. S. W. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)". **Pure and Applied Chemistry**. v. 57, p. 603-619, 1985. DOI: 10.1351/pac198557040603

SINGH, H. K. G.; YUSUP, S.; QUITAIN, A. T.; ABDULLAH, B.; AMEEN, M.; SASAKI, M.; KIDA, T.; CHEAH, K. Biogasoline production from linoleic acid via catalytic cracking over nickel and copper-doped ZSM-5 catalysts. **Environmental Research**, v. 186, p. 109616, 2020. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109616

SONG, C.; MENG, J.; LI, C.; ZEYADONG, P.; LIANG, C. Synthesis of ZSM-22/ZSM-23 intergrowth zeolite as the catalyst support for hydroisomerization of n-hexadecane. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 49, p. 712, 2021. DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60061-0.

SONG, M.; ZHANG, X.; CHEN, Y.; ZHANG, Q.; CHEN, L.; LIU, J.; MA, L. Hydroprocessing of lipids: An effective production process for sustainable aviation fuel. **Energy**, v. 283, p. 129107, 2023. DOI: 10.1016/j.energy.2023.129107

SONTHALIA, A.; KUMAR, N. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, p. 1, 2019. DOI: 10.1016/j.joei.2017.10.008

SOUSA, E. P.; SOARES, N. S.; CORDEIRO, S. A.; SILVA, M. L. Competitividade da produção de palmito de pupunha no Espírito Santo e em São Paulo. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 49, n. 1, p. 157, 2011. DOI: 10.1590/S0103-20032011000100007

SOUSA, F. P.; SILVA, L. N.; REZENDE, D. B.; OLIVEIRA, L. C. A.; PASA, V. M. D. Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet-fuel. **Fuel**, v. 223, p. 149-156, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.03.020

SOUSA, F. P.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C. **Fuel Processing Technology**, v. 143, p. 35, 2016. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.10.024

SPACKI, K. S.; CORREA, R. C. G.; UBER, T. M.; BARROS, L.; FERREIRA, I. C. F. R.; PERALTA, R. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; HELM, C. V.; LIMA, E. A.; BRACHT, A.; PERALTA, R. M. Full exploitation of peach palm (*Bactris gasipaes* kunth): state of the art and perspectives. **Plants**, v. 11, 3175, 2022. DOI: 10.3390/plants11223175

SUN, J.; XIONG, S.; LIN, H.; WU, Q.; XIAO, L.; LIU, Z.; WANG, W.; WU, W. The effects of growth modifiers on the catalytic performance of hierarchical Pd/ZSM-23 bifunctional catalysts for n-hexadecane hydroisomerization. **Fuel**, v. 347, p. 128406, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.128406

TAN, Y.; HU, W.; DU, Y.; LI, J. Species and impacts of metal sites over bifunctional catalyst on long chain *n*-alkane hydroisomerization: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 611, p. 117916, 2021. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117916

TELES, C. A.; SOUZA, P. M.; RABELO-NETO, R. C.; GRIFFIN, M. B.; MUKARAKATE, C.; ORTON, K. A.; RESASCO, D. E.; NORONHA, F. B. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors and model compounds using niobia supported Pd catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, p. 38, 2018. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.06.073

TURSI, A. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. **Biofuel Research Journal**, v. 22, p. 962, 2019. DOI: 10.18331/BRJ2019.6.2.3

UNDAVALLI, V.; OLATUNDE, O. B. G.; BOYLU, R.; WEI, C.; HAEKER, J.; HAMILTON, J.; KHANDEWAL, B. Recent advancements in sustainable aviation fuels. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 136, p. 100876, 2023. DOI: 10.1016/j.paerosci.2022.100876

VIEIRA, J. P. B.; BRAGA, C. K. V.; PEREIRA, R. H. M. The impact of COVID-19 on air passenger demand and CO₂ emissions in Brazil. **Energy Policy**, v. 164, p. 112906, 2022. DOI: 10.1016/j.enpol.2022.112906

WANG, H.; LIN, H. FENG, P.; HAN, X.; ZHENG, Y. Integration of catalytic cracking and hydrotreating technology for triglyceride deoxygenation. **Catalysis Today**, v. 291, p. 172, 2017. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.12.009

WANG, Q.; SIM, L. B.; XIE, J.; YE, S.; FU, J.; WANG, J.; ZHANG, N.; ZHENG, J.; CHEN, B. Comparative study of Pt/zeolites for n-hexadecane hydroisomerization: EU-1, ZSM-48, ZSM-23, ZSM-22, and ZSM-12. **Chemical Engineering Science**, v. 287, p. 119785, 2024. DOI: 10.1016/j.ces.2024.119785

WANG, Y.; YANG, Q.; KE, L.; PENG, W.; LIU, Y.; WU, Q.; TIAN, X.; DAI, L.; RUAN, R.; JIANG, L. Review on the catalytic pyrolysis of waste oil for the production of renewable hydrocarbon fuels. **Fuel**, v.283, p. 119170, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119170

WATSON, M. J.; MACHADO, P. G.; SILVA, A. V.; SALTAR, Y.; RIBEIRO, C. O.; NASCIMENTO, C. A. O.; DOWLING, A. W. Sustainable aviation fuel technologies, costs, emissions, policies, and markets: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 449, p. 141472, 2024. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.141472

WEI, C.; ZHANG, G.; ZHAO, L.; GAO, J.; XU, C. Effect of metal–acid balance and textual modifications on hydroisomerization catalysts for n-alkanes with different chain length: A mini-review. **Fuel**, v. 315, p. 122809, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122809

WIGGERS, V. R.; BEIMS, R. F.; ENDER, L.; SIMIONATTO, E. L.; MEIER, H. F. Renewable hydrocarbons from triglyceride's thermal cracking. **Frontiers in Bioenergy and Biofuels**, v. 20, p. 407, 2017. DOI: 10.5772/65498

WONGNONGWA, Y.; JUNGSUTTIWONG, S.; PIMSUTA, M.; KHEMTHONG, P.; KUNASETH, M. Mechanistic and thermodynamic insights into the deoxygenation of palm oils using Ni₂P catalyst: A combined experimental and theoretical study. **Chemical Engineering Journal**, v. 399, p. 125586, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125586

XING, G.; LIU, S.; GUAN, Q.; LI, W. Investigation on hydroisomerization and hydrocracking of C₁₅–C₁₈ n-alkanes utilizing a hollow tubular Ni-Mo/SAPO-11 catalyst with high selectivity of jet fuel. **Catalysis Today**, v. 330, p. 109, 2019. DOI: 10.1016/J.CATTOD.2018.04.028

XING, S.; LV, P.; ZHAO, C.; LI, M.; YANG, L.; WANG, Z.; CHEN, Y.; LIU, S. Solvent-free catalytic deoxygenation of oleic acid via nano-Ni/HZSM-5: Effect of reaction

medium and coke characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 179, p. 324, 2018. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.07.024

XING, S.; FU, J.; LI, M.; YANG, G.; LV, P. Emerging catalysis in solvent-free hydrodeoxygenation of waste lipids under mild conditions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 200, p. 114459, 2024. DOI: 10.1016/j.rser.2024.114459

XU, F.; MING, X.; JIA, R.; ZHAO, M.; WANG, B.; QIAO, Y.; TIAN, Y. Effects of operating parameters on products yield and volatiles composition during fast pyrolysis of food waste in the presence of hydrogen. **Fuel Processing Technology**, v. 210, p. 106558, 2020. DOI: 10.1016/j.fuproc.2020.106558

XU, J.; JIANG, J.; ZHAO, J. Thermochemical conversion of triglycerides for production of drop-in liquid fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 58, p. 331, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.315

YADAV, R.; SAKTHIVEL, A. Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes. **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 143, 2014. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.05.010

YANG, L.; CARREON, M. A. Effect of reaction parameters on the decarboxylation of oleic acid over Pt/ZIF-67membrane/zeolite 5A bead catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 92, n. 1, p. 52-58, 2017

YANG, P.; FAN, S.; CHEN, Z.; BAO, G.; ZUO, S.; QI, C. Synthesis of Nb₂O₅ based solid superacid materials for catalytic combustion of chlorinated VOCs. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 239, p. 114, 2018. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.07.061

YANG, Q.; WU, Q.; ZHOU, N.; KE, L.; FAN, L.; ZENG, Y.; XU, C.; LIU, Y. RUAN, R.; WANG, Y. Continuous catalytic pyrolysis of waste oil to aromatics: Exploring the structure-performance relations of ZSM-5 based on different scale-up forms. **Chemical Engineering Journal**. v. 475, p. 146259, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2023.146259

YELETSKY, P. M.; KUKUSHKIN, R. G.; YAKOVLEV, V. A.; CHEN, B. H. Recent advances in one-stage conversion of lipid-based biomass-derived oils into fuel components – aromatics and isomerized alkanes. **Fuel**, v. 278, p. 118255, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118255

YU, X.; WILLIAMS, C. Recent applications of nickel and nickel-based bimetallic catalysts for hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates to fuels. **Catalysis Science & Technology**, v. 13, p. 802, 2023. DOI: 10.1039/d2cy01179d

YUE, S.; DONG, L.; LIU, X.; GUO, Y.; WANG, Y. Hydrogenation of palmitic acid over Ni/Nb₂O₅-SiO₂ catalyst: Synergetic effect and kinetic study. **Industrial Crops & Products**. v. 158, p. 113006, 2020. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113006

ZANATTA, E. R.; REINEHR, T. O.; BARROS, J. L. M.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A. Hydroisomerization of n-hexadecane under mesoporous molecular sieve Pt/Al-SBA-15. **Molecular Catalysis**. v. 512, p. 111737, 2021. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111737

ZHANG, X.; ZHONG, J.; WANG, J.; ZHANG, L.; GAO, J.; LIU, A. Catalytic performance and characterization of Ni-doped HZSM-5 catalysts for selective trimerization of n-butene. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 863, 2009. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.04.011

ZHANG, Z.; CHEN, H.; WANG, C.; CHEN, K.; LU, X.; OUYANG, P.; FU, J. Efficient and stable Cu-Ni/ZrO₂ catalysts for in situ hydrogenation and deoxygenation of oleic acid into heptadecane using methanol as a hydrogen donor. **Fuel**, v. 230, p. 211, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.05.018

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, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124400

ZHAROVA, P. A.; CHISTYAKOV, A. V.; SHAPOVALOV, S. S.; PASYNSKII, A. A.; TSODIKOV, M. V. Original Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst for selective hydrodeoxygenation of vegetable oils. **Energy**, v. 172, p. 18–25, 2019. DOI: 10.1016/j.energy.2019.01.084

ZHOU, Y.; LU, M.; QIU, Z.; ZHANG, A.; MA, Q.; ZHANG, H.; YANG, Z. Photoluminescence of NiNb₂O₆ nanoparticles prepared by combustion method. **Materials Science and Engineering: B**, v. 140, p. 128-131, 2007. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.04.002

ZULA, M.; GRILC, M.; LIKOZAR, B. Hydrocracking, hydrogenation and hydrodeoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport phenomena. **Chemical Engineering Journal**, v. 444, p. 136564, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136564