

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ARTHUR MOTTA DE ANDRADE

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL E
BENTONITA NA CO-PIRÓLISE DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE
BIOMASSA E PLÁSTICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química.

Porto Alegre, outubro/2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ARTHUR MOTTA DE ANDRADE

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL E
BENTONITA NA CO-PIRÓLISE DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE
BIOMASSA E PLÁSTICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química.

Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel

Porto Alegre, outubro/2024

CIP - Catalogação na Publicação

Andrade, Arthur Motta de
Avaliação de catalisadores de níquel e bentonita na
co-pirólise de resíduos industriais de biomassa e
plásticos / Arthur Motta de Andrade. -- 2024.
103 f.
Orientadora: Maria do Carmo Rangel.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de
Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. co-pirólise. 2. biomassa. 3. catalisadores
sólidos. 4. catalisadores metálicos. 5.
biocombustíveis. I. Rangel, Maria do Carmo, orient.
II. Título.

Declaração de autoria e orientação

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre setembro de 2021 e outubro de 2024, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Maria do Carmo Rangel. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Raquel Mauler

Prof. Dr. Tales Daitx

Prof. Dr. Cesário Francisco das
Virgens

Profa. Dra. Maria do Carmo
Rangel

Arthur Motta de Andrade

Agradecimentos

À Natália, que me acompanhou, me apoiou e me incentivou a ser o melhor que eu poderia ser.

À minha mãe e minha família, que me tornaram quem sou e nunca mediram esforços nem carinho para que eu pudesse chegar aqui

A todos meus amigos, por todos sorrisos e conversas. Os amigos são o maior bem das pessoas de bem.

Aos colegas com quem dividi essa jornada, Fran, Atena, Mari, Ana, Vitoria, Karol e Mateus. Obrigado pela companhia, sugestões, aprendizado e paciência para as reclamações.

Ao pessoal do LRC, que me recepcionou de braços abertos, em especial Christian, Francine, Anderson e Gabriel.

Aos colegas e professores do PRH 50.1, pela troca de experiências e pelo apoio.

À CAPES, pela manutenção do programa de pós-graduação em química

I get by with a little help from my friends.

The Beatles

Resumo

Atualmente, a utilização de combustíveis fósseis e o acúmulo de resíduos plásticos no meio-ambiente são desafios, que impactam negativamente a qualidade de vida. Surge, então, a necessidade de encontrar fontes renováveis de combustíveis e rotas de reaproveitamento e conversão de resíduos em materiais com valor agregado. A co-pirólise se destaca como alternativa promissora para superar ambos os desafios, através da conversão de biomassa e plásticos em combustíveis e produtos químicos. Entretanto, as espécies oxigenadas geradas dificultam o uso e o processamento do combustível obtido (bio-óleo). A utilização de catalisadores pode superar esse problema, facilitando o craqueamento dos biopolímeros e poliolefinas, e promovendo reações de desoxigenação e isomerização. Neste contexto, foi estudado o uso de uma bentonita natural como catalisador da co-pirólise de resíduos de eucalipto e de polietileno de alta densidade. A argila foi acidificada, para aumentar a área superficial específica e impregnada com nitrato de níquel, para obter um catalisador bifuncional. As amostras foram caracterizadas por XFS, DRX, FTIR, MEV, adsorção de N₂, NH₃-TPD, AAS e TGA, e avaliados em micropirólisador. Os estudos cinéticos foram conduzidos por termogravimetria, usando métodos isoconversionais, que foram adequados para descrever apenas algumas etapas da decomposição da biomassa. O tratamento ácido conduziu a um aumento da área superficial específica e mudança na força dos sítios ácidos, diminuindo o número total de sítios ácidos. A amostra submetida a 4 h de tratamento ácido apresentou a área superficial específica (231 m²g⁻¹) mais elevada, enquanto o maior valor de acidez (314,72 μmol g⁻¹) foi apresentado pela amostra tratada por 1 h. A incorporação do níquel levou à amorfização completa das argilas, sem alteração em propriedades texturais. Na pirólise do eucalipto, os catalisadores acidificados levaram à decomposição completa de açúcares e diminuiu a geração de compostos oxigenados, principalmente fenóis, produtos majoritários no processo térmico, sendo o catalisador com 3% Ni o mais eficiente. A adição de polietileno de alta densidade à biomassa, favoreceu a produção de alcenos e alcanos e levou à produção de 74,46% de produtos não oxigenados.

Palavras-chave: bentonita, tratamento ácido, co-pirólise, biomassa, catalisadores.

Abstract

Currently, the use of fossil fuel and the plastic residue accumulation on the environment are challenges, which negatively impact life quality. Thus, the need to find renewable fuel sources arises, as well as routes for repurposing and conversion of residues onto value-added materials. Co-pyrolysis stands out as a promising way to overcome both challenges, through biomass and plastics conversion into fuels and chemical products. However, the generated oxygenated species make the produced fuel (bio-oil) usage and processing difficult. Catalyst usage can overcome this drawback, facilitating biopolymer and polyolefins cracking, and promoting isomerization and deoxygenation reactions. On this context, the natural bentonite usage as catalyst in co-pyrolysis of eucalyptus and high density polymer has been studied. The clay has been acidified to increase the specific surface area and impregnated with nickel nitrate to obtain a bifunctional catalyst. Samples were characterized by XFS, XRD, FTIR, SEM, N₂ adsorption, NH₃-TPD, AAS and TGA, and evaluated on a micropyrolyzer. Kinetic studies were performed through thermogravimetry, using isoconversional methods, which were adequate to describe only ranges of biomass decomposition. Acid treatment led to specific surface area enhancement and a change on acid sites strength, as well as diminishment of total acid sites number. The sample submitted to 4 h of acid treatment presented the highest specific surface area (231 m²g⁻¹), while higher acidity values (314.72 μmol g⁻¹) was obtained for the sample treated for 1 h. Nickel impregnation led to complete clay amorphization, with no changes on textural properties. During eucalyptus pyrolysis, the acidified catalysts led to complete sugar decomposition, and diminished the oxygenated compounds generation, mainly phenols, major products on the non-catalytic process, being the 3% load catalyst the most efficient. High density polyethylene addition to biomass favored alkenes and alkanes production and led 74.46% of non-oxygenated products.

Keywords: bentonite, acid treatment, co-pyrolysis, biomass, catalysts.

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação da estrutura fundamental de argilas e tactoides (adaptada de Neumann et al., 2000 ²¹)	6
Figura 2 - Diagrama de processo de pilarização de argila natural (Adaptada de Leite, S., et al., 1999 ²⁸)	10
Figura 3 - Esquema representando a delaminação de uma argila, levando à estrutura "castelo de cartas" (Adaptado de Pannak et al., 2018 ³³)	11
Figura 4 - Retas ilustrando o comportamento geral do Método de Friedman (Elaboração própria)	34
Figura 5 - Retas ilustrando o comportamento geral do Método de Kissinger-Akahira-Sunose (Elaboração própria)	35
Figura 6 - Comportamento geral do Método de Flynn-Wall-Ozawa (Elaboração própria)	36
Figura 7 - Comparação entre difratogramas da Argila Chocolate e padrões de montmorillonita e caulinita	47
Figura 8 - Difratograma para a Argila Chocolate com aplicação do método RIR	48
Figura 9 - Difratograma comparativo entre a argila natural e argilas acidificadas	49
Figura 10 - Difratogramas das argilas natural e impregnadas com níquel, comparadas com padrão de NiO	50
Figura 11 - Difratograma comparativo entre ACA, ACA5-pós impregnação com diferentes porcentagens de níquel, padrões de NiO e quartzo	51
Figura 12 - Espectro de FTIR da Argila Chocolate	52
Figura 13 - Comparação entre espectros de FTIR da argila natural e argilas acidificadas	53
Figura 14 - Espectros de FTIR de PEAD em pastilha e em pó	54
Figura 15 - Espectro de FTIR correspondente à biomassa de eucalipto	55
Figura 16 - Micrografias eletrônicas de varredura, sob ampliação de 275x, da Argila Chocolate	57
Figura 17 - Histograma de distribuição de tamanho de partículas da Argila Chocolate, obtida através de microscopia eletrônica de varredura	57
Figura 18 - Micrografias eletrônicas de varredura, com ampliação de 1000x, das argilas acidificadas.	58
Figura 19 - Micrografias eletrônicas de varredura, com ampliação de 2000x, das amostras ACA5Ni3 (a), ACA5Ni5 (b) e ACA5Ni10 (c)	59
Figura 20 - Micrografias eletrônicas de varredura, com ampliação de 5000x, das amostras ACA5Ni3 (a), ACA5Ni5 (b) e ACA5Ni(10)	59
Figura 21 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para a Argila Chocolate	61
Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para as amostras ACA1 (a), ACA2 (b), ACA3 (c), ACA4 (d), ACA5 (e) e ACA6 (f).	62
Figura 23 - Distribuição de tamanho de poros da Argila Chocolate	63

Figura 24 - Distribuição de largura de poros versus volume de poros para as amostras ACA1 (a), ACA2 (b), ACA3 (c), ACA4 (d), ACA5 (e) e ACA6 (f).	64
Figura 25 - Diferentes tipos de mesoporosidade em sólidos. (Adaptado de Maghfirah, et al., 2020 ¹⁶⁰)	65
Figura 26 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poro versus volume de poro, para as amostras ACA5Ni3 (a, d), ACA5Ni5 (b, e) e ACA5Ni10 (c, f)	66
Figura 27 - Curvas de dessorção de NH ₃ em função da temperatura para as argilas natural e acidificadas	68
Figura 28 - Curva termogravimétrica para a Argila chocolate, sob taxa de aquecimento de 10 °Cmin ⁻¹	70
Figura 29 - Curva termogravimétrica para PEAD em pó e em pastilha, sob aquecimento de 10°Cmin ⁻¹	71
Figura 30 - Curvas termogravimétricas derivadas para a decomposição do PEAD	72
Figura 31 - Curvas termogravimétricas integral e derivada para a decomposição da biomassa de eucalipto	73
Figura 32 - Curvas termogravimétricas integrais (a) e derivadas (b) da biomassa de eucalipto, sob diferentes taxas de aquecimento (05, 10, 15 e 20°Cmin ⁻¹)	73
Figura 33 - Curvas termogravimétricas integrais para as amostras de argila acidificadas por 5h e impregnadas com níquel, sob taxa de aquecimento de 10°Cmin ⁻¹	75
Figura 34 - Curvas termogravimétricas derivadas para amostras de argila acidificadas por 5h e impregnadas com níquel, sob taxa de aquecimento de 10 °Cmin ⁻¹	76
Figura 35 - Curvas termogravimétricas integrais da decomposição da biomassa sob ação de Argila chocolate em diferentes taxas de aquecimento	77
Figura 36 - Curvas termogravimétricas derivadas para a pirólise de biomassa sob ação da Argila chocolate	78
Figura 37 - Curvas termogravimétricas para a decomposição de resíduos de eucalipto sob ação de ACA5	80
Figura 38 - Curvas termogravimétricas derivadas para a decomposição de biomassa sob ação de ACA5	82
Figura 39 - Curvas termogravimétricas integrais para a decomposição de biomassa sob ACA5Ni3 (a), ACA5Ni5 (b) e ACA5Ni10 (c) em diferentes taxas de aquecimento	84
Figura 40 - Curvas termogravimétricas derivadas para a decomposição de biomassa de eucalipto sob ACA5Ni3 (a), ACA5Ni5 (b) e ACA5Ni10 (c) sob diferentes taxas de aquecimento	86
Figura 41 - Curvas termogravimétricas integrais para a decomposição simultânea de resíduos de eucalipto e PEAD em pó sob ação de ACA5Ni3, em proporção biomassa:polímero:catalisador 0,5:0,5:1 sob diferentes taxas de aquecimento	87

Figura 42 - Curvas termogravimétricas derivadas para a decomposição simultânea de biomassa e PEAD em pó sob ação de ACA5Ni3 na proporção biomassa:plástico:catalisador 0,5:0,5:1 sob diferentes taxas de aquecimento	88
Figura 43 - Perfil cromatográfico obtido para os produtos da pirólise de biomassa de eucalipto	99
Figura 44 - Perfil cromatográfico obtido para a pirólise de biomassa de eucalipto sob ação do catalisador AC, em proporção catalisador:biomassa igual a 5:1	100
Figura 45 - Cromatograma obtido para os produtos da pirólise da biomassa de eucalipto sob ação do catalisador ACA5, em proporção catalisador:biomassa igual a 5:1	101
Figura 46 - Cromatograma obtido para os produtos da pirólise catalítica da biomassa de eucalipto, sob ação de ACA5Ni3, em proporção catalisador:biomassa igual a 5:1	102
Figura 47 - Cromatograma obtido para a pirólise catalítica da biomassa, sob ação de ACA5Ni5 em proporção catalisador:biomassa de 5:1	103
Figura 48 - Cromatograma obtido para a pirólise catalítica de biomassa, utilizando ACA5Ni10 como catalisador na proporção catalisador:biomassa igual a 5:1	105
Figura 49 - Comparativo entre os cromatogramas obtidos para a pirólise térmica de resíduos de eucalipto e pirólise catalítica sob ação de AC e ACA5, além de espécies contendo níquel	109
Figura 50 - Cromatograma obtido para a co-pirólise de biomassa de eucalipto e pó de PEAD, em proporção biomassa:plástico de 1:0,1	113
Figura 51 - Cromatograma obtido para a co-pirólise térmica da biomassa de eucalipto e pó de PEAD, sob ação do catalisador ACA5Ni3, em proporção catalisador:biomassa:plástico igual a 5:1:0,1	114
Figura 52 - Comparativo entre os cromatogramas obtidos pela pirólise térmica da biomassa, co-pirólise térmica e co-pirólise catalítica sob ação de ACA5Ni3	116

Lista de tabelas

Tabela 1 - Classificação de argilas por carga, grupo e subgrupo-----	7
Tabela 2 - Exemplos de modificações de áreas superficiais específicas de argilas através de tratamentos ácidos -----	13
Tabela 3 - Aplicações catalíticas de argilas-----	20
Tabela 4 - Expressões algébricas dos modelos de mecanismo de reação em estado sólido [Galewy, A., Brown, M., 1999. Jankovic, 2007. ^{137, 131}]-----	33
Tabela 5 - Composição de elementos presentes na Argila Chocolate -----	43
Tabela 6 - Composição de elementos na faixa de ppm presentes na Argila Chocolate -----	43
Tabela 7 - Concentrações de níquel encontradas através de espectroscopia de absorção atômica -----	44
Tabela 8 - Teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes em biomassa, PEAD e da mistura biomassa:polímero em proporção 1:1 -----	45
Tabela 9 - Comprimentos de onda e respectivas bandas de ligação identificadas no espectro FTIR da Argila Chocolate -----	52
Tabela 10 - Comprimentos de onda e tipos de vibração identificados no espectro FTIR das amostras de PEAD -----	54
Tabela 11 - Comprimentos de onda e respectivas vibrações identificadas no espectro FTIR da amostra de biomassa-----	55
Tabela 12 - Propriedades texturais da argila natural e argilas acidificadas -----	60
Tabela 13 - Propriedades texturais obtidas para a argila natural, acidificada por 5h e posteriormente impregnadas com diferentes teores de níquel -----	60
Tabela 14 - Propriedades texturais para as amostras de argila natural e pós-impregnação de níquel -----	67
Tabela 15 - Temperaturas referentes à dessorção de amônia e respectivas quantidades dessorvidas, para argilas acidificadas e natural-----	69
Tabela 16 - Eventos de perda de massa identificados nas curvas termogravimétricas derivadas para a decomposição da biomassa -----	74
Tabela 17 - Temperaturas máximas e taxas de decomposição máximas obtidas sob diferentes taxas de aquecimento obtidas por termogravimetria derivada da biomassa sob ação da Argila Chocolate-----	79
Tabela 18 - Temperaturas máximas e taxas de decomposição máximas em diferentes taxas de aquecimento obtidas por termogravimetria de biomassa sob ação de ACA5 -----	81
Tabela 19 - Temperaturas máximas e taxas de decomposição máximas para a decomposição da biomassa sob ação de ACA5Ni3-----	85
Tabela 20 - Temperaturas máximas e taxas de decomposição máximas para a decomposição da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni5 -----	85
Tabela 21 - Temperaturas máximas e taxas de decomposição máximas para a decomposição da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni10-----	86
Tabela 22 - Temperaturas e taxas de conversão máximas para a decomposição da mistura 1:1 de biomassa e PEAD, sob ação do catalisador ACA5Ni3 -----	88

Tabela 23 - Valores de E_a e R^2 obtidos para a avaliação termocinética da pirólise de biomassa-----	90
Tabela 24 - Valores de E_a e R^2 encontrados para a pirólise catalítica da biomassa sob ação da Argila Chocolate -----	91
Tabela 25 - Valores de E_a e R^2 encontrados para a pirólise da biomassa sob ação de ACA5-----	92
Tabela 26 - Valores de E_a e R_2 obtidos para a pirólise de biomassa sob ação de ACA5Ni3-----	93
Tabela 27 - Valores de E_a e R^2 obtidos para a pirólise de biomassa sob ACA5Ni5 -----	95
Tabela 28 - Valores de E_a e R^2 obtidos para a pirólise de biomassa sob ação de ACA5Ni10-----	96
Tabela 29 - Valores de E_a e R^2 para a co-pirólise catalítica de biomassa e PEAD em proporção 1:1 sob ação de ACA5Ni3-----	97
Tabela 30 - Variação de valores de E_a entre a pirólise térmica da biomassa e co-pirólise de biomassa+PEAD sob ação de ACA5Ni3-----	98
Tabela 31 - Classificação dos produtos obtidos na pirólise térmica da biomassa -----	99
Tabela 32 - Produtos obtidos na pirólise de biomassa sob ação de AC -----	100
Tabela 33 - Produtos obtidos para a pirólise catalítica da biomassa utilizando ACA5 como catalisador -----	101
Tabela 34 - Produtos obtidos para a pirólise catalítica da biomassa sob ação de ACA5Ni3-----	102
Tabela 35 - Produtos obtidos para a pirólise catalítica da biomassa utilizando ACA5Ni5 como catalisador-----	104
Tabela 36 - Produtos obtidos para a pirólise catalítica da biomassa utilizando ACA5Ni10 como catalisador -----	105
Tabela 37 - Comparativo entre produtos majoritários (rendimento superior a 2%) da pirólise sob efeito de diferentes catalisadores -----	106
Tabela 38 - Comparativo entre classes funcionais obtidas para diferentes catalisadores na pirólise da biomassa de eucalipto -----	108
Tabela 39 - Cetonas identificadas na pirólise da biomassa de eucalipto sob ação de ACA5 e ACA5Ni3 -----	110
Tabela 40 - Ácidos carboxílicos identificados na pirólise de resíduos de eucalipto sob ação dos catalisadores ACA5Ni5 e ACA5Ni10 -----	111
Tabela 41 - Classificação dos produtos identificados na co-pirólise da biomassa de eucalipto e pó de PEAD-----	113
Tabela 42 - Classificação de produtos obtidos para a co-pirólise de biomassa e pó de PEAD, sob ação de ACA5Ni3-----	115
Tabela 43 - Comparação entre as classes funcionais e rendimentos gerados na pirólise e co-pirólise térmica e co-pirólise catalítica -----	117

Sumário

1 - Introdução	3
2 – Revisão bibliográfica	5
2.1 – Argilas lamelares – estruturas e propriedades.....	5
2.1.1 – Propriedades estruturais das argilas lamelares	5
2.1.2 – Propriedades das argilas modificadas.....	8
2.1.3 – Aplicações das argilas em catálise e outras áreas.....	18
2.2 – Pirólise de biomassa e co-pirólise com plásticos.....	22
2.3.1 - Melhoria do bio-óleo.....	26
2.3.2 - Pirólise sobre argilas.....	27
2.3 – Estudos termocinéticos.....	29
3 – Objetivos	39
3.1 - Geral:.....	39
3.2 - Específicos:	39
4 – Metodologia.....	39
4.1 – Ativação ácida da bentonita.....	39
4.2 – Impregnação do níquel nas argilas	40
4.3 – Características da biomassa.....	40
4.4 – Preparo da amostra de PEAD	40
4.5 – Caracterizações da biomassa e das argilas	40
4.5.1 – Análise Termogravimétrica (TGA e DTG)	40
4.5.2 – Difração de Raios X (DRX)	41
4.5.3 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XFS)	41
4.5.4 – Fisissorção de N ₂	41
4.5.5 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	41
4.5.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
4.5.7 – Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)	41
4.5.8 – Análises de Dessorção de NH ₃ em Temperatura Programada (NH ₃ -TPD).....	41
4.5.9 – Análise Elementar (CHN)	42
4.6 – Métodos de avaliação termocinética.....	42

4.7 - Experimentos de Pirólise acoplada a Cromatógrafo Gasosa/Espectrometria de Massas (Py-GC/MS).....	42
5 – Resultados e discussão.....	43
5.1 – Análise química dos catalisadores e biomassas.....	43
5.1.1 – Espectroscopia de fluorescência de raios X (EFX)	43
5.1.2 – Espectroscopia de absorção atômica.....	44
5.1.3 – Teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio	45
5.2 – Difratometria de raios X (DRX)	46
5.3 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	51
5.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
5.5 – Análise de fisissorção de N ₂	59
5.6 – Dessorção de NH ₃ sob temperatura programada	67
5.7 – Análise termogravimétrica	69
5.8 – Métodos de avaliação termocinética.....	89
5.9 – Pirólise da biomassa de eucalipto	98
5.10 – Co-pirólise de biomassa de eucalipto e pó de PEAD.....	112
6 – Conclusões.....	117
7 – Referências	120
8 – Anexos	144

1 - Introdução

O uso de fontes renováveis para a obtenção de combustíveis e produtos químicos renováveis se torna uma necessidade cada vez mais urgente, conforme a geração de resíduos e o esgotamento das fontes fósseis aumentam, ao longo do tempo^{1,2}. Uma alternativa para, simultaneamente, eliminar resíduos e gerar combustíveis e produtos químicos renováveis é a utilização de biomassa lignocelulósica para a obtenção de bio-óleo, biochar e gases com valor elevado comercial (H_2 , CO, CO_2 e hidrocarbonetos na faixa de C_1 - C_4), através do processo de pirólise. Essa via é vantajosa, dada a disponibilidade e baixo custo da matéria-prima e os baixos valores de emissão de CO_2 .³ Outra matéria prima especialmente promissora é o resíduo de plásticos, que pode ser usado juntamente com a biomassa no processo de co-pirólise. Devido à sua alta relação H/C, o plástico, fornece hidrogênio ao meio reacional, melhorando a qualidade do produto⁴.

A remoção de resíduos plásticos do meio ambiente é uma outra necessidade urgente para a preservação do meio ambiente. Por isso, o seu uso também tem sido largamente incentivado, para reduzir o seu acúmulo no meio ambiente. Os plásticos começaram a ser produzidos em larga escala, na década de 1950. Recentemente, a demanda por produtos baseados em plásticos aumentou consideravelmente; somente na Europa, em 2021, 57,2 milhões de toneladas foram consumidos, enquanto o valor mundial chega a 400 milhões de toneladas⁵. Esses produtos fazem parte de embalagens, da indústria automotiva, ou utilizados em eletrônicos, entre outras aplicações. Entretanto, esses materiais impactam negativamente o meio ambiente. O polietileno corresponde a 24% do total produzido no mundo, e cerca de 79% deste é descartado e acumulado em aterros⁵. Além disso, os polímeros gerados por monômeros de fontes fósseis – em especial, etileno e propileno – não são biodegradáveis, e acumulam-se no meio ambiente.⁶ Surge, então, o desafio de encontrar rotas para um destino apropriado desse rejeito, preferencialmente transformando-o em produtos de alto valor agregado. Uma opção atrativa é converter o plástico em combustíveis e produtos químicos, através de tratamentos térmicos destrutivos, como combustão ou pirólise.

A pirólise é um processo através do qual moléculas orgânicas volumosas são transformadas termoquimicamente em três produtos: gás de pirólise, óleo de pirólise e carvão (*biochar*). Esse processo ocorre em atmosfera inerte sob altas temperaturas, em diferentes tipos de reatores operando com distintas taxas de aquecimento e temperatura final variando entre 400 e 800 °C. As diferentes condições de processo influenciam a composição e o rendimento das frações ou dos produtos sólidos, líquidos ou gasosos.^{7,8} Esses produtos contêm diversas espécies químicas, como CH₄, H₂ e CO na fração gasosa, e hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos e furanos na fração líquida. As espécies presentes em cada produto e as proporções entre elas podem ser influenciadas pelas condições do processo e pelos catalisadores, bem como pelos materiais de partida utilizados.

Além disso, diversos trabalhos mostraram que o processo de co-pirólise de misturas de biomassas com polietileno (PE) e polipropileno (PP) é eficiente⁷ e vantajoso, permitindo maior controle na obtenção dos produtos desejados. O emprego de biomassas já vinha sendo estudado anteriormente ao uso dos plásticos, devido à sua abundância e baixo custo. Esse processo constitui uma alternativa promissora para a decomposição, por exemplo, da celulose, levando à formação de monossacarídeos anidros, derivados de piranos e de furanos.⁹ O produto líquido da pirólise de biomassas é chamado de bio-óleo, que é composto por uma mistura de substâncias orgânicas oxigenadas, água, e componentes ácidos. Algumas desvantagens são advindas da semelhança do bio-óleo com o material de partida: heterogeneidade, corrosividade, baixa estabilidade e alta viscosidade, por exemplo. Isto justifica a demanda pelo estudo da pirólise de cada tipo de biomassa.

Apesar das vantagens da pirólise, o bio-óleo obtido através da biomassa apresenta algumas características indesejáveis, tais como acidez, instabilidade e incompatibilidade com os combustíveis derivados do petróleo, dentre outros, que advêm de diferentes compostos orgânicos oxigenados constituintes, pois levam a características físicas indesejáveis para o uso como combustíveis, como acidez, viscosidade e baixa capacidade calorífica.¹⁰ Além disso, a presença de compostos oxigenados dificulta o processamento do bio-óleo para a obtenção de produtos químicos renováveis. Sendo assim, é desejável a remoção dessas

espécies, através dos processos de melhoria *in situ* e *ex situ*. Para superar essas dificuldades, o processo da pirólise conduzido simultaneamente com a melhoria torna-se mais rápido, econômico e escalonável. Neste caso, a via mais econômica consiste em conduzir o processo em presença de catalisadores (pirólise catalítica), evitando a etapa de melhoria do bio-óleo, por desoxigenação ou craqueamento.

Os catalisadores mais comumente utilizados na pirólise de biomassa e de plásticos são os sólidos ácidos, especialmente as zeólitas. Entretanto, eles ainda possuem um custo elevado de produção, demandando por materiais mais econômicos. Os catalisadores baseados em argilas ácidas também têm se mostrado promissores em processos de pirólise, promovendo melhorias na qualidade dos bio-óleos produzidos. Entre as argilas, a montmorillonita (Mont) têm sido a mais usada como catalisadores, em diversas reações. Dada à sua estrutura específica – em camadas –, alta área superficial específica e elevada capacidade de troca iônica, ela apresenta potencial para aplicações em adsorção e catálise.^{3,4, 11-13} Diversos estudos^{2, 14-17} indicaram que a deposição de metais de transição na superfície de catalisadores argilosos pode aumentar a atividade e seletividade, pela presença de sítios ácidos, proveniente dos sítios metálicos.

Considerando a necessidade de evitar o acúmulo de resíduos de biomassa e de plásticos no meio ambiente, o interesse na geração de produtos de valor agregado – como combustíveis ou compostos químicos renováveis, o objetivo deste trabalho é obter catalisadores de níquel suportado em bentonita com diferentes graus de acidez. O uso do níquel visa a aumentar o desempenho dos catalisadores, devido à sua capacidade de remoção dos compostos de oxigênio¹⁸. Os materiais serão avaliados na co-pirólise catalítica rápida de resíduos industriais de biomassa e resíduos plásticos de centros urbanos.

2 – Revisão bibliográfica

2.1 – Argilas lamelares – estruturas e propriedades

2.1.1 – Propriedades estruturais das argilas lamelares

As argilas lamelares são aluminossilicatos cristalinos, organizados estruturalmente de maneira lamelar, ou seja, em folhas poliméricas empilhadas, formadas por tetraedros de sílica (SiO_4) ou octaedros de alumina (AlO_6), que podem ser intercaladas em diferentes proporções. Caso a argila seja composta por uma monocamada de tetraedros (T) e uma de octaedros (O) na proporção 1:1, é classificada como TO. Caso ela seja formada por duas camadas de tetraedros e uma de octaedros, na proporção 2:1, é classificada como TOT.^{19, 20} A Figura 1 ilustra as unidades constituintes e as folhas tetraédricas e octaédricas de uma argila do tipo TOT, além de mostrar a sobreposição das lamelas e a formação de tactoides (estruturas TOT com os respectivos cátions interlamelares).

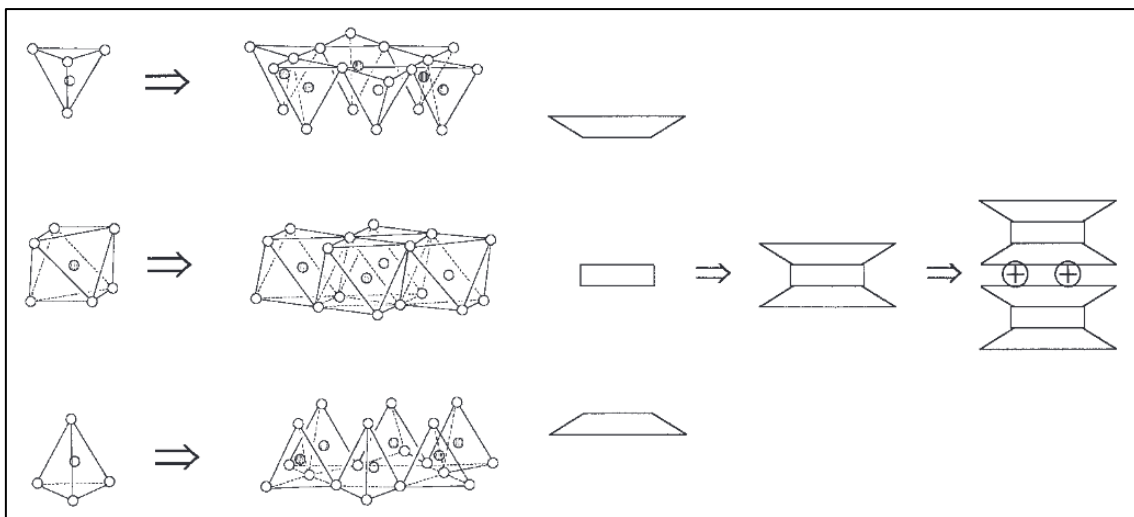


Figura 1 - Representação da estrutura fundamental de argilas e tactoides (adaptada de Neumann et al., 2000²¹)

Dentre as argilas 2:1, as mais comuns são as bentonitas (Bent), consideradas um grupo do qual as argilas Mont fazem parte. Nesta estrutura TOT, as camadas de tetraedros de sílica são conectadas através de três dos quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices das unidades, enquanto a camada de octaedros de alumina se liga através dos átomos de oxigênio presentes nas faces da unidade. Ainda, a lamela octaédrica pode ter o Al^{3+} substituído por elementos como Mg^{2+} e Fe^{2+} , assim como é possível a substituição de Si^{4+} das folhas tetraédricas por Al^{3+} . Isso é possível pois esses íons apresentam tamanhos similares, não comprometendo a estrutura intralamelar; porém, há a geração de um excesso de carga negativa na rede,

que é compensada pela presença dos cátions interlamelares.^{19, 22} Além disso, de acordo com características como localização, quantidade e tipo de cátion interlamelar, pode-se classificar as argilas em diferentes grupos, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação de argilas por carga, grupo e subgrupo

Carga/fórmula	Grupo	Subgrupo	Argila
0	Pirofilita	Dioctaédrico	Pirofilita
	Talco	Trioctaédrico	Talco
0,25 - 0,6	Esmectita		Montmorillonita
		Dioctaédrico	Nontronita
			Beidelita
			Hectorita
		Trioctaédrico	Sauconita
0,6 - 0,9	Vermiculita		Saponita
		Dioctaédrico	Vermiculita dioctaédrica
		Trioctaédrico	Vermiculita
1	Mica	Dioctaédrico	Moscovita
		Trioctaédrico	Biotita

Fonte: LUNA; SCHUCHARDT, (1999)¹⁹

A classificação entre dioctaédrico e trioctaédrica considera a quantidade de sítios ocupados por cátions em uma célula unitária. Tomando uma cela unitária composta por vinte átomos de oxigênio e por quatro espécies hidroxila, por exemplo, existem oito sítios tetraédricos e seis sítios octaédricos; os cátions divalentes ocupam todos os sítios octaédricos, enquanto os cátions trivalentes ocupam dois terços dos sítios. Caso todos os sítios estejam ocupados, a argila

é classificada como trioctaédrica. Se apenas dois terços dos sítios estão ocupados, a argila é dioctaédrica, ou seja, as espécies catiônicas interlamelares também são levadas em consideração na classificação e identificação das argilas^{19, 21}

Entre as lamelas, estão presentes os cátions compensadores de carga, que podem ser facilmente trocados. Comumente, os cátions interlamelares são metais alcalinos e alcalino-terrosos; além disso, é possível encontrar água de hidratação entre as lamelas, que também são suscetíveis à troca iônica. Na introdução de mais moléculas de água entre as lamelas, ou de algum outro solvente, há o aumento do espaço interlamelar, sendo esse processo chamado de inchamento²³. Além disso, pode ser realizada a dopagem/deposição de metais de transição. Na natureza, podem ser encontrados, junto às argilas, matéria orgânica e espécies minerais como quartzo, pirita, calcita e dolomita.²⁴

Dentre as propriedades inerentes às argilas, as mais marcantes são a acidez de Lewis e a acidez de Brønsted-Lowry, altos valores de área superficial específica, elevada capacidade de troca iônica, estabilidade térmica relativa, ocorrência e abundância natural, baixo custo, fácil manipulação e atoxicidade^{20, 25}. A acidez de argilas não tratadas pode ser originária dos cátions compensadores de carga (atuando como ácidos de Lewis) e de sítios específicos nas arestas das lamelas. Os sítios terminais são compensados pela formação de grupos -OH, levando à formação de sítios ácidos de Brønsted, além de íons Al^{3+} e Mg^{2+} insaturados posicionados nas arestas das lamelas, que podem atuar como ácidos de Lewis²⁶.

As técnicas comumente utilizadas para a caracterização de argilas são difração de raios X (DRX), análise de composição química, análise de textura, análise termogravimétrica (TGA/DTG), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de giro no ângulo mágico, e microscopias eletrônicas, tanto de varredura quanto de transmissão (MEV, MET).^{22, 26}

2.1.2 – Propriedades das argilas modificadas

As argilas podem ser empregadas em catálise heterogênea tanto em seu estado natural quanto modificadas por diferentes maneiras; por exemplo, por acidificação, pilarização e troca iônica (também chamada de intercalação), calcinação, dentre outros²⁰.

No processo de pilarização, são inseridas espécies químicas a fim de afastar as lamelas da argila, levando à geração de microporos, como ilustrado na Figura 2. Essas espécies químicas, chamadas de agentes pilarizantes, podem ser inseridas através do processo de troca iônica, em que eles se organizam de acordo com a distribuição das cargas negativas na argila. Isto significa que a distribuição e homogeneidade do agente pilarizante – e, por consequência, do pilar formado – depende da distribuição e homogeneidade de cargas na argila, o que pode levar à formação de sistemas de canais bidimensionais. Os agentes pilarizantes mais comuns incluem os sais de amônio quaternário e os compostos de coordenação de Al, Ti, Zr, Si, Fe, Ni, Cr, Cu, dentre outros^{19, 28, 29}. Após a inserção, a argila pilarizada é calcinada, a fim de eliminar a água presente entre as lamelas e, no caso de agentes pilarizantes compostos por complexos de alumínio, transformá-los em pilares de óxido de alumínio, levando a uma maior estabilidade térmica em comparação aos pilares formados por outros agentes pilarizantes. Entre as lamelas podem ser inseridos, ainda, cátions orgânicos, como alquil amônio ou íons fosfônio, dando origem às chamadas organoargilas (do inglês *organoclays*) comumente empregadas em nanocompósitos³⁰. Essas modificações levam a um aumento nas propriedades mecânicas e térmicas, tornando essas espécies apropriadas para uso em diferentes setores, como aditivos para modificações das propriedades reológicas, transporte de drogas (*drug delivery*) e tratamento de água³⁰.

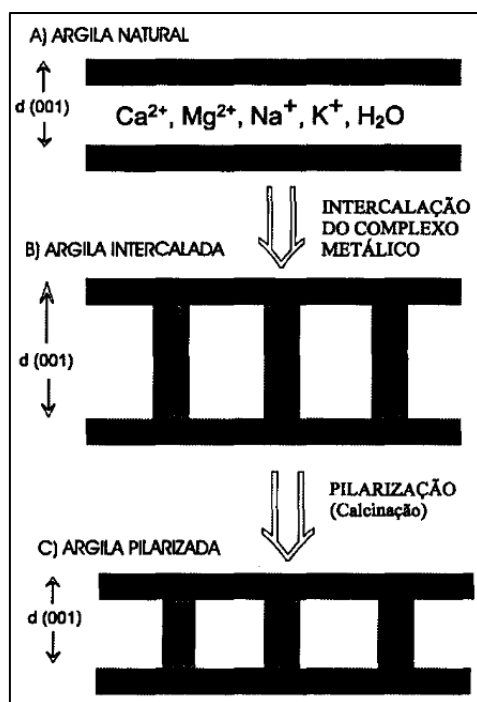


Figura 2 - Diagrama de processo de pilarização de argila natural (Adaptada de Leite, S., et al., 1999²⁸)

Além da pilarização, a impregnação de metais na superfície das argilas é uma estratégia conhecida para o aprimoramento de produtos e das propriedades catalíticas do material, como rendimento e seletividade³¹. O uso desses metais – tanto em sua forma reduzida quanto em forma de óxido – leva, por si só, à atividade catalítica que é aliada àquela fornecida naturalmente pela argila³¹. Uma das vantagens da adição de metais de transição às argilas é o aumento da resistência do catalisador, diminuindo ou impedindo a formação de depósitos de carbono (coque) e, conseqüentemente, diminuindo a taxa de desativação. Isto se deve às propriedades inerentes de cada metal, como caráter anfótero e propriedades de oxirredução. Um dos metais comumente utilizados com essa finalidade é o níquel, assim como cobre e paládio³¹. O níquel é um metal conhecido, principalmente, pela sua capacidade de hidrogenação em sistemas com diferentes grupos hidrogenáveis, como alcenos e carbonilas³², além do seu baixo custo e alta disponibilidade.

Pode-se, ainda, realizar a delaminação (ou ativação ácida) das argilas, levando à formação de uma estrutura chamada comumente de “castelo de cartas”, como ilustrada na Figura 3²⁹.

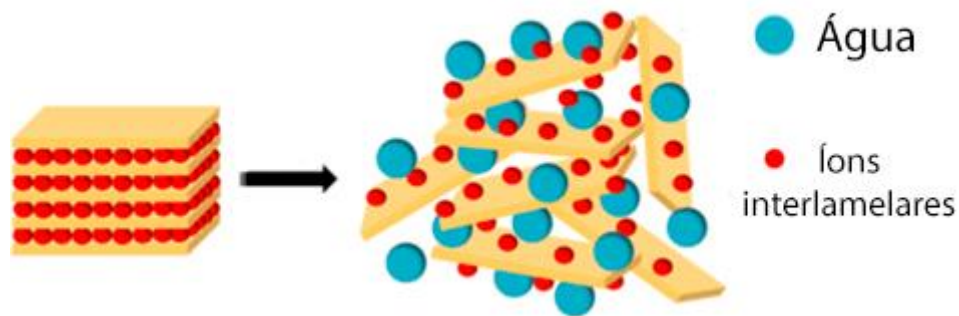


Figura 3 - Esquema representando a delaminação de uma argila, levando à estrutura "castelo de cartas" (Adaptado de Pannak et al., 2018³³)

A ativação ácida ocorre, normalmente, através de tratamento com ácidos inorgânicos (comumente HCl, H₂SO₄ e HNO₃) e ação da temperatura, tanto por aquecimento convencional quanto por micro-ondas²⁵. Isto resulta na eliminação de impurezas, troca de cátions interlamelares por prótons e lixiviação de cátions octaédricos (como íons férricos, ferrosos, alumínio e magnésio)²⁶ e aumento na área superficial específica, dado o aumento na dispersão de partículas do material, tanto em área superficial externa quanto diâmetro de poros²⁹. Nessa estrutura, além da formação de microporos, se formam também macroporos, levando a um aumento considerável na área superficial da argila. Isso, em geral, contribui para o aumento na velocidade de difusão de reagentes, favorecendo as reações catalíticas³⁴. O ataque ácido é iniciado pela substituição dos cátions trocáveis por prótons, seguida do ataque às lamelas e posterior dissolução²⁶. Há, portanto, uma perda gradual de cristalinidade nas argilas e, ao longo do tempo de tratamento, a tendência é a diminuição na área superficial. Isso ocorre como consequência de os prótons provenientes do ácido inorgânico atacarem grupos OH estruturais, promovendo desidroxilação e consequente lixiviação de Al da folha octaédrica, alterando a estrutura. Conforme a extensão do tratamento ácido, pode-se formar a sílica amorfa, porosa, protonada e hidratada.^{29, 26}

Na Tabela 2, são apresentados alguns exemplos de argilas, cujas áreas superficiais específicas foram aumentadas através de ativação ácida. Em **negrito**, são indicadas as condições reacionais que levaram aos valores mais elevados de área superficial, também em **negrito**. Nota-se que, de maneira geral, que o ácido nítrico leva à área superficial mais alta, quando comparado ao ácido

sulfúrico^{35, 36}. Além disso, a utilização de ácidos fracos (H_3PO_4 , ácido acético e ácido oxálico, nomeadamente) requer tempos de reação mais longos (de até 24h) para a obtenção de resultados comparáveis àqueles obtidos pela ação de ácidos inorgânicos fortes em tempos mais curtos^{37, 38}. De maneira geral, as bentonitas apresentam áreas superficiais específicas superiores às caulinitas, mas inferiores às montmorillonitas puras, pois as caulinitas não apresentam cátions interlamelares, aumentando o espaço entre os tactoides. Essa tendência também é observada com o tratamento ácido.^{39,40,41} Além disso, observa-se que, mesmo após tratamento ácido, a dopagem de metais na superfície das argilas leva a diminuições nos valores de área superficial, proporcionais à quantidade de metal depositada.⁴² Além disso, os aquecimentos usando micro-ondas levam a resultados de aumento de área superficial comparáveis ou até melhores a experimentos realizados com condições semelhantes em aquecimento convencional.^{43, 44, 45} Nos casos de diminuição de valores de área superficial, os estudos atribuem esse resultado aos tempos de reação mais longos, o que permite que após a delaminação das argilas, aconteça um re-empilhamento dos materiais, mas levando a estruturas com volumes de poros menores^{46, 47}

Tabela 2 - Exemplos de modificações de áreas superficiais específicas de argilas através de tratamentos ácidos

Argila	Ácido	Concentração (M)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Área Superficial Específica (m ² g ⁻¹)	Referência
Bentonita cálcica	-	-	-	-	31,8	
Bentonita cálcica	HNO ₃	0,5/1,0/1,5/2,0	15/30/45/60/90/180	80	81,6	[35]
Bentonita cálcica	H ₂ SO ₄	0,5/1,0/1,5/2,0	15/30/45/60/90/180	80	76,9	
Bentonita cálcica	-	-	-	-	31,8	
Bentonita cálcica	HNO ₃	0.06/0.13/0.25/0.5/1.0	10/30/60/120/180	80	109,2	[36]
Bentonita cálcica	H ₂ SO ₄	0.06/0.13/0.25/0.5/1.0	10/30/60/120/180	80	89,3	
Bentonita cálcica	-	-	-	-	87.6	
Bentonita cálcica	Ácido oxálico (H ₂ C ₂ O ₄)	1	360-1440	80/90/ 100	~300	[38]
Argila de Akadama (diáspore e hematita)	-	-	-	-	174.26	
Argila de Akadama (diáspore e hematita)	HCl	0.2	1440	25	143.57	[46]
Saponita	-	-	-	-	35	
Saponita	HCl	0.17/0.34/0.68	120/360/1440/1880	25	(60-367)	[48]
Saponita	-	-	-	-	4	
Saponita	H ₂ SO ₄	98,00%	960	25/90	(137-431)	[49]
Bentonita	-	-	-	-	95	
Bentonita	HCl	1 /2	120	90	(104-127)	[39]
Bentonita acidificada	HCl	1.0	240	80	196	
Bentonita acidificada dopada com Cr	-	-	-	-	135	
Bentonita acidificada dopada com Cr e 5% V	-	-	-	-	125	[42]
Bentonita acidificada dopada com Cr e 10% V	-	-	-	-	110	
Bentonita acidificada dopada com Cr e 15% V	-	-	-	-	97	

Tabela 2 (continuação)

Montmorillonita	-	-	-	-	118	
Montmorillonita	HCl	01/02/06	30	90	460	[40]
Montmorillonita	-	-	-	-	~50	
Montmorillonita	HCl	0.5-8N	30-360	70	~200	[50]
Bentonita	-	-	-	-	~30	
Bentonita	HCl	0.05-0.5	10	60-100	~80	[51]
Caulinita	-	-	-	-	3.8	
Caulinita	H ₂ SO ₄	0.25-0.50	180	Refluxo	15.6-19.2	
Montmorillonita	-	-	-	-	92.6	[41]
Montmorillonita	H ₂ SO ₄	0.25-0.50	180	Refluxo	110.8-131.2	
Vermiculita	-	-	-	-	15.4	
Vermiculita	HCl	0.25/0.5/1.0	1440	80.0	689	[52]
Vermiculita	-	-	-	-	1.4	
Vermiculita	HCl	0.5/1/2/4	10/20/30/60/120/48 0/540	80.0	85.7-672	[53]
Bentonita	-	-	-	-	29,23	
Bentonita	HCl	2	360	98-105	173.17	[42]
Bentonita	HCl	2	20	500W (micro-ondas)	165.8	
Bentonita	-	-	-	-	63.4	
Bentonita	HCl	2-7	1/5/11/17/21	63-172W (micro-ondas)	119.5-156.6	[44]
Bentonita A	-	-	-	-	11	
Bentonita A	H ₂ SO ₄	1.5/3/4.5/6	120	65	86-306	[54]
Bentonita P	-	-	-	-	6	
Bentonita P	H ₂ SO ₄	1.5/3/4.5/6	120	65	84-387	
Saponita	-	-	-	-	139	
Saponita	HCl	0.62%/1.25%/2.5%	360/2880	25	209-281	[55]
Sepiolta	-	-	-	-	293	
Sepiolita	HCl	1.25%/2.5%	120/360/1440/1880	25	299-549	[56]
Caulinita	-	-	-	-	99.4	

[45]

Tabela 2 (Continuação)

Caulinita	H ₂ SO ₄	1	300	110	137.8	
Caulinita	H ₂ SO ₄	1 /2	5/10	500/600/700W (micro-ondas)	169.6	
Caulinita	-	-	-	-	41.89	
Caulinita	H ₂ SO ₄	2	240	90	546.22	[57]
Sepiolita	-	-	-	-	~150	
Sepiolita	H ₂ SO ₄	2	1440	T.A.	521	[58]
Paligorsquite	-	-	-	-	186	
Paligorsquite	HCl	3/7/5 (N)	60	Refluxo	275-286	[59]
Caulinita	-	-	-	-	12/18	
Caulinita	HCl	6	360/1440	T.A./90	219	[60]
Paligorsquite	-	-	-	-	48.7	
Paligorsquite	HCl	2/6/4/8/12	120	20	192.9/221.2/221.2/224.3 /234.5/267.5	[61]
Sepiolita	-	-	-	-	195.2	
Sepiolita	HCl	0.5-2	300/600/2160/4260	25	226.7/257.5/278.2/384.3 /306.6	[62]
Bentonita	-	-	-	-	34	
Bentonita	H ₂ SO ₄	2/4	120	80.0	129/127	[63]
Paligorsquite	-	-	-	-	59.7	
Paligorsquite	HCl	2/4	30-3000	Refluxo	437.0	[64]
Paligorsquite	-	-	-	-	113	
Paligorsquite	HCl	1/2/3	2880	80.0	250/242/236	[65]
Caulinita	-	-	-	-	8/9	
Caulinita	H ₂ SO ₄	1	240/1200	90	112/288	[66]
Saponita	-	-	-	-	-	
Saponita	HCl	03/10/2022	1440	25/100	478-900	[67]
Bentonita	-	-	-	-	134	
Bentonita	HCl	0.5-12	1440	-	229-299	
Bentonita	Ácido acético	1.0	1440	-	163	[37]

Tabela 2 (Continuação)

Bentonita	Ácido fosfórico	1.0	1440		233	
Montmorillonita	-	-	-	-	341	[47]
Montmorillonita	H ₂ SO ₄	98,00%	900	95	315-387	
Caulinita	-	-	-	-	23	[68]
Caulinita	H ₂ SO ₄	1/3/5/10	240	110	69/83/107/143	
Saponita	-	-	-	-	197	[69]
Saponita	HCl	0.17/0.34	120/360/1440/2880	25	279-462	
Montmorillonita	-	-	-	-		[70]
Montmorillonita	H ₂ SO ₄	30,00%	1/5	Refluxo	312	
Montmorillonita	-	-	-	-	<60	[71]
Montmorillonita	H ₂ SO ₄	30,00%	5-2400	95	~150	
Montmorillonita	-	-	-	-	67	[72]
Montmorillonita	H ₂ SO ₄	30,00%	1-2520	Refluxo	94-330	
Illite	-	-	-	-	94	
Illite	H ₂ SO ₄	1 – 10	1200	80.0	193/161	
Sepiolita	-	-	-	-	300	
Sepiolita	H ₂ SO ₄	1 – 10	1200	80.0	138/154/166/185	
Caulinita (13_Pol)	-	-	-	-	11	
Caulinita (13_Pol)	H ₂ SO ₄	1 – 10	1200	80.0	21/31/46/57/58	[73]
Caulinita (14_Kaolex)	-	-	-	-	24	
Caulinita (14_Kaolex)	H ₂ SO ₄	1 – 10	1200	80.0	92/120	
Caulinita (15_Rogers)	-	-	-	-	24	
Caulinita (15_Rogers)	H ₂ SO ₄	1 – 10	1200	80.0	92/111	
Magadiite	-	-	-	-	30	
Magadiite	H ₂ SO ₄	1 – 10	1200	80.0	64	
Montmorillonita	-	-	-	-	40	
Montmorillonita	H ₂ SO ₄	4	240	80.0	84/93/93/92	[74]
Caulinita	-	-	-	-	9.8/20.5	
Caulinita	HCl	2	600	80.0	14.3-32.7/24.2-45	[75]
Paligorsquite	-	-	-	-	48.7	[76]

Tabela 2 (Continuação)

Paligorsquite	HCl	2/4/6/8/12	120	20	192.9/221.2/221.2/224.3 /234.5/267.5	
Halloysite	-	-	-	-	29.17	[77]
Halloysite	HCl	2/4/6/8/12	120	T.A.	30.15/37.13/40.13	
Bentonita	-	-	-		58.042	
Bentonita	HCl	6	60/120/180	90	146.246/220,199/234,87 6	[78]

2.1.3 – Aplicações das argilas em catálise e outras áreas

As argilas podem ser empregadas em processos catalíticos de refino e na química fina, além do uso na indústria petroquímica⁷⁹, entre outras aplicações. A bentonita pilarizada, ativada e impregnada com níquel, por exemplo, foi utilizada por Wijaya et al. (2021)³¹ na conversão de óleo de coco em biodiesel e gasolina através de craqueamento catalítico, com até 53% de rendimento na fase líquida e com seletividade de 31% a hidrocarbonetos na faixa da gasolina. Além disso, amostras de montmorillonita impregnadas com níquel foram utilizadas por Vyskocilová et al. (2021)³² na hidrogenação seletiva de ácidos carboxílicos a lactonas, com geração de até 80,4% de álcool isopropílico e 76,5% de sec-butanol

Na Tabela 3, são expostas algumas argilas utilizadas em diferentes processos catalíticos, com suas respectivas modificações e rendimentos. Em processos de oxidação avançados, como no caso da reação eletro-Fenton 3D⁸⁰,⁸¹, a presença do compósito baseado em argila possibilitou a ação como terceiro eletrodo no meio, aumentando a área ativa dos eletrodos no sistema e promovendo maior difusão dos reagentes. Esses efeitos levaram a uma maior eficiência do processo, dada à menor distância necessária para a transferência de massa, o que acelerou a produção do radical livre necessário para a degradação dos poluentes. Em outro trabalho, Wang e colaboradores⁸¹ utilizaram escória de mineração (uma mistura de óxidos metálicos, contendo principalmente Fe_2O_3 , Al_2O_3 e Fe_3O_4) suportada em caulinita, em um sistema de três eletrodos, para a remoção de norfloxacin em resíduos aquosos, alcançando até 96,02% de remoção.

Um dos desafios para a aplicação de nanopartículas em meio aquoso é a agregação das partículas, que pode ser contornada pela sua estabilização em um suporte, tal como argilas. Com esse objetivo, Kamali e colaboradores (2022)⁸² utilizaram bentonita para a estabilização de nanopartículas de ZnO e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esses catalisadores foram aplicados no processo de oxidação de agentes farmacêuticos, usando luz visível, devido à alta capacidade de troca iônica e altos valores de área superficiais inerentes às argilas. Por si só, a bentonita utilizada foi capaz de remover 40% do antibiótico testado, dada à sua capacidade de adsorção. Ao utilizar a argila como suporte de nanopartículas de ZnO, a

remoção do poluente foi elevada (95%), o que foi atribuído à maior disponibilidade de sítios ativos para a adsorção do composto, devido à distribuição das nanopartículas na superfície do catalisador, impedindo a aglomeração das partículas no meio aquoso. Além disso, a bentonita atuou como uma armadilha para os elétrons, limitando o número de recombinações elétron-vacância, tornando o sistema fotocatalítico mais eficaz. Foram, também, formados superóxidos na superfície da argila, auxiliando o sistema na degradação dos poluentes. Ainda nos processos de oxidação, a oxidação de antibióticos utilizando peróxido de hidrogênio e metais como ferro, cobalto e cobre em meio aquoso é uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas com antibióticos. Mojahedimotlagh e colaboradores (2004)⁸³ utilizaram argilas como suportes das nanopartículas metálicas na decomposição de azitromicina, com H₂O₂ como agente oxidante, utilizando a salmoura residual de processos de dessalinização da água do mar, contendo As, Cr, Fe, Al, Mn, Ti e Mg, como fonte de íons metálicos. Foi observada, no processo otimizado, a remoção de até 96,5% da azitromicina presente na água, utilizando o mesmo catalisador por até sete ciclos, mesmo em amostras de resíduo real e urina.

Um outro uso de argilas é como adsorvente de metais. Este emprego se deve à alta capacidade de troca iônica, gerada inerentemente pela estrutura das argilas, contendo cátions compensadores de carga entre as lamelas dos materiais. Cardinale e colaboradores (2022)⁸⁴ utilizaram um sistema contendo a argila alofana e um hidróxido duplo lamelar (HDL) baseado em ZnAl-SO₄ na adsorção de Cu (II), Cr (VI) e Fe (III), com base nas propriedades da argila em adsorver cátions, e na propriedade do LDH em adsorver ânions, atingindo remoções de 48, 89,5 e ~100% de Cu (II), Cr (VI) e Fe (III), respectivamente.

As argilas também podem ser empregadas como matéria prima na preparação de outros compostos. Liang e colaboradores (2024)⁸⁵ utilizaram paligorsquite ativada com HCl 3,5M como reagente de partida na síntese da zeólitas MFI, utilizando óxido de cério tanto como agente estabilizador da zeólita, quanto para aprimorar as características da zeólita, como a capacidade de adsorção de oxigênio e a mobilidade desse oxigênio na rede cristalina, a fim de minimizar a formação de coque nos processos. Ainda, a zeólita preparada foi dopada com Ni, Pt e Co, e aplicada na reação de reforma seca do metano. A

influência do óxido de cério na formação da rede cristalina permitiu a estabilização da liga trimetálica formada, levando a 80% de conversão inicial do metano e 71% de consumo do CO₂, apresentando estabilidade por até 100 h de reação.

As reações de condensação de Knoevenagel, utilizadas na síntese de cetonas α,β -insaturadas através da formação C=C, comumente utilizam solventes básicos apróticos, como piridina, acetonitrila e dimetilformamida, que atuam também como catalisadores da reação; entretanto, essas espécies são conhecidamente carcinogênicas, além de apresentarem a desvantagem da dificuldade de reutilização do catalisador. A fim de contornar esses desafios, Borah e colaboradores (2024)⁸⁶ utilizaram bentonitas modificadas (impregnadas com Na⁺, Ru⁺, Mg²⁺ e Cu²⁺) em meio aquoso, visando substituir esses solventes/catalisadores, especificamente na condensação de aldeídos aromáticos e cianoacetato de etila. Após os testes de reuso, foi concluído que a espécie modificada com Cu (II) era a mais eficiente, por não apresentar perda de atividade (até 79% de rendimento) após três ciclos de síntese. Os autores apontaram a alta capacidade de adsorção (tanto quimissorção quanto fisissorção) da bentonita como responsável pela melhoria do processo catalítico. Zahid e colaboradores (2024)⁸⁸ realizaram a acetalização de glicerol gerado como coproduto da síntese do biodiesel, para gerar solketal – um aditivo para combustíveis, aumentando valores de octanagem. Eles utilizaram caulinita ativada com H₂SO₄, obtendo até 73% de conversão, com o mesmo catalisador por até cinco ciclos e com baixa perda de atividade (3 a 5%)

Tabela 3 - Aplicações catalíticas de argilas

Argila	Modificação	Processo	Eficiência	Referência
Montmorillonita	Compósito com carbono análogo a grafeno e Fe ₃ O ₄	Remoção de Arbidol e Acyclovir via eletro-Fenton 3D	>90%	[80]

Bentonita	Nanocompósito de ZnO/ γ - Fe_2O_3	Degradação de compostos farmacêuticos	Até ~98%	[82]
Alofana	-	Adsorção de Cr(VI), Cu(II) e Fe(III)	87,7%	[84]
Alofana	Suporte de AlSi_2Fe_6	Oxidação de atrazina	~100%	[87]
Bentonita	Troca iônica (Na, Ru, Mg, Cu)	Condensação de Knoevenagel	Até 88%	[86]
Paligorsquite	Utilizada com Ce como precursora para formação de zeólita e posterior impregnação de Ni, Pt e Co	Reforma seca do metano	80%	[85]
Argila natural (Mistura de calcita, quartzo, montmorillonita, moscovita)	Adição de salmoura (Ca, Fe (III), Ti)	Decomposição de azitromicina	96,5%	[83]
Caulinita	Escória de aço (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_3O_4)	Degradação de norfloxacin	93,45%	[81]
Metacaulinita	Acidificada com H_2SO_4	Conversão de glicerol em Solketal (aditivo de combustíveis)	80%	[88]
Caulinita	Dopada com CuFeO	Degradação de Orange G	99,48%	[89]

Algumas aplicações não-catalíticas das argilas são o emprego como aditivo em polímeros e papeis, como fonte de silício na síntese de zeólitas, compósitos de polímeros e adsorventes para remoção de efluentes, além do clareamento de óleos.^{6,22,24,79,90-97}

2.2 – Pirólise de biomassa e co-pirólise com plásticos

A pirólise de biomassa é uma alternativa promissora para a conversão de compostos lignocelulósicos – comumente, resíduos, em especial da indústria de papel – em combustíveis líquidos. A principal vantagem desse método é a bio renovabilidade e a fácil obtenção de produtos de alto valor agregado, como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), fenóis e naftalenos, além de combustíveis^{14,18,98}. Além do aquecimento convencional, pode-se realizar o aquecimento por micro-ondas. Outros tipos de biomassa podem ser utilizados, como resíduos alimentares, plásticos, carvões, macro e microalgas, ou a combinação destes entre si e/ou biomassa lignocelulósica.^{99, 100, 101, 102, 103}

Durante o processo, os componentes da biomassa (comumente, hemicelulose, celulose e lignina) são despolimerizados e transformados em produtos sólidos (carvões ou resíduos inorgânicos), líquidos (também chamados de gases condensáveis ou bio-óleo) e gasosos (hidrocarbonetos na faixa de C₁-C₆, CO, CO₂, H₂ e, no caso de biomassas cloradas, HCl)¹⁰⁴. No caso de polímeros poliolefinicos, pode ocorrer também a formação de ceras, compostas por misturas de hidrocarbonetos tanto saturados quanto insaturados, com tamanho de cadeia de C₂₀ a C₃₆, com quantidade de ramificações e tamanho de cadeia variando conforme o polímero precursor. Sólida à temperatura ambiente, essa fração pode se tornar um obstáculo na recuperação de produtos devido à dificuldade de manipulação. Entretanto, sua formação pode ser inibida com o aumento de temperatura do processo ou com o uso de catalisadores^{104, 105}

As reações de decomposição da biomassa lignocelulósica são iniciadas na faixa de 350 a 550 °C e continuam até à faixa de 700 a 800 °C. No caso de plásticos, essa faixa pode variar de 200 a 1300 °C, sendo influenciada pela composição dos materiais e condições utilizadas na pirólise¹⁰⁴. Os produtos gerados são influenciados pela temperatura do processo, taxa de aquecimento e tempo de residência no reator. A diferente combinação entre os parâmetros do

processo leva a diferentes classificações do processo de pirólise. A chamada pirólise lenta é caracterizada por taxas de aquecimento baixas (de 0,1 a 1,0 °C s⁻¹), tempos de residência que variam de minutos a horas e baixas temperaturas finais, utilizando, geralmente, reatores de leito fixo. O tempo de residência prolongado permite que a fração volátil reaja entre si e produza maior rendimento de fração líquida¹⁰⁴.

A pirólise rápida utiliza reatores de ablação, reatores Auger e reatores de leito fluidizado com ou sem circulação, com taxas de aquecimento superiores às daquelas da pirólise lenta; no caso dos plásticos, se empregam taxas de 10 a 200 °C s⁻¹, obtendo-se rendimentos de 37 a 95% de bio-óleo. Com a biomassa, o rendimento pode variar entre 60 e 75% da fase líquida, de 10 a 20% da fase vapor e de 15 a 25% de resíduos sólidos. É recomendado que o tempo de residência da fase líquida no reator seja menor que 2 s, a fim de evitar craqueamento excessivo, gerando maior rendimento gasoso em detrimento da fase líquida. Tempos de residência de 10 s podem promover a formação de hidrocarbonetos C₁-C₃, diminuindo o rendimento de espécies C₆⁺.^{106,104}

Por último, a pirólise *flash* utiliza taxas de aquecimento maiores que 1000 °C s⁻¹, temperaturas de reação que vão de 900 a 1300 °C, tempos de reação inferiores a 500 ms e tempos de residência menores que 0,5 s, utilizando reatores de leito fluidizado convencional e circulatório, assim como reatores de leito fixo¹⁰⁴. Além das condições referentes à temperatura e ao tempo de processo, pode-se também variar a atmosfera do meio, a fim de orientar a formação de diferentes produtos. Os gases inertes são os mais utilizados, principalmente o N₂, mas também se usa Ar e He, além de H₂, capaz de inibir a formação de coque e promover reações de aromatização¹⁰⁵. O dióxido de carbono também pode ser utilizado para inibir a formação de alcanos e alcenos, produzindo espécies aromáticas, além de diminuir a formação de coque na superfície do catalisador¹⁰⁵. Os componentes presentes na fase líquida são, principalmente, espécies orgânicas oxigenadas como fenóis, compostos carbonílicos e espécies poliaromáticas oxigenadas. As últimas são responsáveis por características consideradas indesejáveis para uso dos líquidos como combustíveis, tais como baixa estabilidade, corrosibilidade, baixa capacidade calorífica e alta viscosidade.¹⁰⁷

Diversos estudos apontam a necessidade do aprimoramento ou *upgrading* do bio-óleo, tanto através do uso de catalisadores *in situ* como *ex situ*. O uso de catalisadores *in situ* se baseia na mistura entre catalisador e biomassa, utilizando apenas um reator, enquanto os métodos *ex situ* utilizam reatores de leito duplo, utilizando o catalisador e o substrato em leitos separados^{108, 17}. A principal desvantagem do método *in situ* é a formação de coque e consequente desativação no catalisador, além de uma possível perda de eficiência na troca de calor causada por baixa área de contato entre a biomassa e o leito catalítico. Os processos *ex situ* permitem maior controle das condições do pirólizador e da etapa de *upgrading*, apresentando como desvantagens a complexidade do sistema e maior custo de instalação, além da necessidade uma etapa adicional no processo^{108, 13}

As zeólitas são os catalisadores mais comumente utilizados na pirólise, devido à sua seletividade de forma, atribuído à suas estruturas cristalinas, além de acidez de Brønsted. Entre elas, as estruturas HZSM-5, HB, HY, H-mordenita^{98,109,110,111,112} são as mais estudadas. Mayer e colaboradores (2022)¹⁸, por exemplo, realizaram a pirólise de resíduos de MDF sobre a zeólita beta modificada com níquel, a 500 °C durante 15s, e os vapores foram caracterizados através de espectroscopia de massas. A pirólise não-catalítica dos materiais gerou, principalmente, compostos oxigenados (76%), sem produção de compostos nitrogenados. A utilização de catalisadores (zeólita beta, com porcentagens de níquel de 3 e 5%) levou à formação de hidrocarbonetos aromáticos (de 70 a 85%), que não havia sido detectada no processo térmico. Dentre os compostos gerados, a maioria (de 48 a 61%) era composta por hidrocarbonetos monoaromáticos, com 39% de BTEX gerado sobre o catalisador contendo 3% de Ni. Além disso, houve a redução de compostos oxigenados de 76% para até 0,6%. Esse desempenho foi atribuído às características inerentes da zeólita beta, como alta área superficial, tamanho de poros largos, e forte acidez de Brønsted-Lowry e de Lewis. A introdução de Ni na estrutura da zeólita levou à redução da produção de compostos similares ao naftaleno (com até dois anéis conjugados), de 36% no processo térmico para até 11% no caso da carga de 3% de Ni. Além disso, a produção de compostos poliaromáticos com mais de dois anéis conjugados foi reduzida de 7% até à não-detecção sobre o catalisador

com 3% de Ni. Os resultados obtidos sobre os catalisadores com níquel foram atribuídos a mudanças geradas no ambiente químico e nos sítios cristalográficos do alumínio. Isto causou alterações na quantidade e força dos sítios ácidos presentes no catalisador, sugerindo que os sítios de Brønsted são mais ativos na desoxigenação do que sítios de Lewis.

Apesar das zeólitas serem as espécies mais estudadas na pirólise, outros catalisadores têm sido preferidos no processamento ou *upgrading* de produtos da pirólise, tais como os materiais mesoporosos, como argilas e sílica, a despeito de apresentarem menor acidez em comparação a zeólitas. Essa escolha baseia-se na menor tendência à desativação por coqueamento¹⁰⁸. Isso se deve à composição da biomassa formada principalmente de polímeros naturais, o que torna os poros estreitos das zeólitas inadequados para o processamento dessas espécies. Além disso, os valores mais baixos de acidez inibem o craqueamento excessivo das moléculas, favorecendo a formação de espécies na faixa C₆-C₁₂ (faixa do diesel). As sílicas mesoporosas, por exemplo, apresentam altas áreas superficiais, larga faixa de tamanho de poros (2-50 nm), contornando os problemas difusionais causados pelo caráter microporoso das zeólitas, além de alta estabilidade térmica e morfologias controláveis pelo método de síntese.¹⁰⁵ Esse refinamento estrutural pode ser realizado através da variação de concentração dos reagentes durante a síntese, variação dos agentes direcionadores de estrutura, temperatura do processo e pH do meio reacional, além da fonte de Si. Os materiais comumente utilizados são MCM-41, MCM-48, MCM50, SBA-15 e SBA-16, por exemplo¹⁰⁸. É importante notar que apesar do ordenamento dos poros, as sílicas mesoporosas apresentam paredes amorfas, em contraste com as argilas ou zeólitas; isso, naturalmente, indica menor estabilidade e atividade catalítica¹⁰⁸. A fim de contornar esses problemas, é feita a introdução de metais na estrutura do material, como Al, gerando acidez conforme a relação Si/Al é variada, de maneira análoga às zeólitas. Além disso, a adição de La, Ti, Mg, Zn, Cu, Ni tem sido benéfica no aumento da acidez¹¹³.

Além desses materiais, diferentes tipos de argilas como montmorillonitas, saponitas, beidelitas e hectoritas são comumente utilizadas na pirólise catalítica. Apesar de apresentarem atividades mais baixas do que zeólitas em temperaturas abaixo de 300 °C, a eficiência dos materiais é compensada em

temperaturas superiores^{105, 114}. As argilas naturais e pilarizadas apresentam uma rede de canais em duas dimensões, com largura de poros comumente maior do que aqueles encontrados nas zeólitas, facilitando a difusão das moléculas pirolisadas. Esses materiais apresentam acidez moderada, inibindo o craqueamento excessivo, o que favorece a formação de produtos líquidos, além de apresentarem menor produção de coque e capacidade de reuso¹¹⁴.

O uso de catalisadores baseados em óxidos metálicos ou metais também afeta os tipos de produtos gerados na pirólise, desde que alteram as propriedades do catalisador, atuando como sítios ácidos de Lewis. Esses sítios atuam em reações de abstração de hidrogênio, hidrogenação/desidrogenação, associados aos sítios ácidos de Brønsted-Lowry do suporte, que atuam nas reações de craqueamento, isomerização e ciclização¹¹⁵. Os óxidos conduzem a maiores rendimentos na fração líquida, durante a pirólise, principalmente na formação de alcanos e 1-alcenos, com baixos rendimentos cadeias ramificadas e espécies aromáticas. Entretanto, o tempo de reação necessário é maior¹⁰⁵. Moogi e colaboradores (2022)¹¹⁶ compararam a atividade de NiO depositado sobre a ZSM5 com a atividade do níquel substituído na estrutura da zeólita na pirólise de polietileno, e constataram que o óxido depositado na superfície do sólido apresentou maior atividade em reações de aromatização, o que foi atribuído à atuação do óxido metálico como sítio ácido de Lewis.

A adição de metais como Fe, Re, Zn, Mg, Sn, Ni, Mo, Co, Ce e Ga pode ser empregada para criar sítios metálicos e ácidos nos catalisadores^{108,14}. Vichapund e colaboradores (2017)¹¹⁷, por exemplo, incorporaram Ni na zeólita HZSM-5, que foi empregada na pirólise de resíduos de borracha, obtendo até 99% de aromáticos na fase líquida, compostos principalmente por BTEX.

2.3.1 - Melhoria do bio-óleo

Ellison e Boldor (2021)¹⁴ sugeriram um *upgrading* parcial de bio-óleos de pirólise, tornando-os similares em composição a produtos derivados da extração do petróleo, facilitando o transporte e armazenamento, para posterior melhoria. O processo de melhoria proposto foi o craqueamento via FCC (*Fluid Catalytic Cracking*, craqueamento catalítico fluído), cujo catalisador típico é composto por uma matriz de sílica e alumina, um agente aglutinante, comumente uma argila,

e cristais de zeólita Y¹⁰⁵ ou hidrotratamento. É possível realizar o hidrotratamento da fase líquida, com a intenção da diminuição de espécies oxigenadas; porém, a estratégia de hidrotratamento apresenta rápida desativação de catalisadores, além da utilização de altas pressões e correntes de hidrogênio gasoso no processo, aumentando o custo total. Uma outra estratégia possível é a desoxigenação, conduzida comumente sobre catalisadores sólidos ácidos utilizados na indústria do petróleo, como zeólitas e argilas. Além da capacidade de conversão das espécies oxigenadas, as zeólitas também auxiliam nas reações que ocorrem na pirólise de biomassa, como descarboxilação, isomerização e craqueamento, devido à sua alta área superficial específica e acidez inerentes. Entretanto, esses catalisadores são sujeitos à desativação por coqueamento^{98,14}.

Em outro trabalho, French e Czernik (2010)¹⁰ realizaram o *upgrading in situ* de vapores de pirólise de madeira de álamo, celulose e lignina, utilizando uma série de zeólitas (ZSM-5, Y, X e SAPO). Foram realizadas diferentes modificações (como substituição do Al ou do H por Co, Fe, Ni, Ce, Ga, Cu, Na), além de diferentes condições de síntese das zeólitas, como fontes de sílica e alumina e da proporção entre elas. Os processos de pirólise foram conduzidos nas temperaturas de 400 a 600°C, com proporções catalisador:biomassa de 5 e 10, analisando os produtos através de espectroscopia de massas. Os resultados mais promissores de desoxigenação foram encontrados sobre as zeólitas do grupo ZSM-5, com rendimentos de hidrocarbonetos de até 16% na pirólise de madeira, em comparação com 9%, 1,5% e 1% sobre o catalisador Zeolyst 5524-G, sobre a zeólita Y e sobre γ -Al₂O₃, respectivamente.

2.3.2 - Pirólise sobre argilas

Bu e colaboradores (2017)¹¹⁸ realizaram, sob altas pressões (36 MPa), a pirólise lenta (72 h) de diferentes compostos orgânicos comumente encontrados em conjunto com as argilas naturais, tais como ácido octadecanoico (OA), brometo de octadecil-trimetil-amônio (OTAB) e octadecilamina (ODA), presentes entre as lamelas de montmorillonita, de maneira análoga a um agente pilarizante. O estudo visava a estabelecer o efeito da variação de grupos funcionais na

pirólise dessas espécies orgânicas. A argila aumentou a quantidade de metano gerada pelo ácido graxo, não apresentou variação com a octadecilamina e diminuiu a quantidade gerada pela espécie halogenada. Considerando todas as espécies na faixa C₁-C₅, a quantidade total gerada do ácido foi menor em presença de argila, dez vezes maior com a amina e 2,3 vezes maior com o OTAB. A quantidade de eteno e propeno, na pirólise térmica, foi baixa, mas aumentou em presença da argila, assim como a produção de gases em geral. O aumento na produção de espécies de baixo peso molecular (C₁-C₅) foi atribuído aos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted da argila, assim como à maior acessibilidade das espécies inseridas entre as lamelas do material, em comparação a reações ocorrentes apenas na superfície.

Ellison e Boldor (2021)¹⁴ realizaram o *upgrading ex-situ* de vapores gerado pela pirólise catalítica de biomassa de pinheiros, sobre catalisadores com diferentes quantidades de ferro suportado em montmorillonita. A proporção biomassa:catalisador e a temperatura do leito catalítico foram variadas ao longo dos experimentos. A quantidade de sólido gerado foi a mesma em todos as condições experimentais, mas, em relação aos gases gerados, a argila gerou um aumento de 11,4% no rendimento total (de 27,5% no processo térmico para 38,1% no processo catalítico), com incremento de 23,5% sobre o catalisador contendo 10% de Fe (de 27,5% para 51%). A distribuição dos produtos gasosos também foi alterada, com inibição da produção de H₂ e CH e aumento na produção de C₂-C₆, CO e CO₂. O rendimento de bio-óleo foi reduzido de 54,7% (processo térmico) para um mínimo de 28% sobre o catalisador contendo 10% de Fe. A distribuição das espécies também foi alterada, havendo o aumento na produção de furano e análogos, cetonas (de 6,7% para um máximo de 24,6%), alquilfenóis (33,3% para 45,3%) e poliaromáticos (de 0,5 para 2,3%). Houve a diminuição de aldeídos, ácidos carboxílicos e metoxifenóis. Apesar das melhorias, o bio-óleo ainda não apresentou as características exigidas para uso como combustível. Entretanto, o aumento na estabilidade do bio-óleo, atribuído à maior presença de cetonas e furanos, associada à diminuição de ácidos carboxílicos, tornou possível o tratamento desse produto com hidrocraqueamento ou desoxigenação para posterior aplicação.

Elfadly e colaboradores (2017)⁹⁸ realizaram a pirólise de lignina, catalisada por bentonita tanto natural, quanto ativada por HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄. A pirólise térmica produziu uma abundância de compostos fenólicos, seguidos por outros compostos monoaromáticos, apresentando baixo rendimento a BTX (<5%). O uso da bentonita natural, da bentonita acidificada por ácido fosfórico, e da espécie ativada por ácido sulfúrico não promoveu aumento na seletividade dos produtos em relação a BTX. Entretanto, o uso da argila ativada por HCl levou à obtenção de 60% desses produtos. Essa seletividade foi atribuída a um equilíbrio na relação de sítios ácidos de Brønsted com maior força e da manutenção da estrutura cristalina da bentonita pelo tratamento com HCl, enquanto as argilas ativadas pelos outros ácidos apresentaram maior perda na cristalinidade, dada à lixiviação de Al e Si das argilas, e consequente decomposição da estrutura lamelar mesoporosa. Além disso, observou-se que a adição de óxido de cálcio, à ZSM-5, foi benéfica favorecendo a formação de compostos aromáticos de alto valor agregado e espécies fenólicas. Eles foram produzidos pelo craqueamento de moléculas volumosas, como açúcares anidros, em moléculas oxigenadas menores, e posterior deoxigenação e conversão a hidrocarbonetos sobre o catalisador¹⁰⁸.

2.3 – Estudos termocinéticos

Os diferentes modelos termocinéticos isoconversionais, ou seja, em que a taxa de reação é uma função apenas da temperatura) são de grande utilidade nos estudos de pirólise. Através deles, pode-se determinar a energia de ativação, o fator pré-exponencial e os parâmetros termodinâmicos, principalmente em processos de decomposição de sólidos.^{119,120,121,13,17}

Primeiramente desenvolvidos para processos isotérmicos, os modelos evoluíram rapidamente para a aplicação em processos não-isotérmicos¹²². Os processos de decomposição não-isotérmica são simulados, comumente, em experimentos de análise termogravimetria (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*) e análise termogravimétrica derivada (DTG, do inglês *derivative thermogravimetry*), mas também podem ser aplicadas técnicas de calorimetria de varredura diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*), análise térmica diferencial (DTA, do inglês *differential thermal analysis*), e análise de gás evoluído (EGA, do inglês *evolve gas analysis*). Ainda, os modelos cinéticos

podem ser divididos em métodos de ajuste ao modelo (*fit models*) e modelos isoconversionais livres (*isoconversional free models*)^{123,124}.

Os métodos de ajuste presumem que a reação segue um modelo ou mecanismo reacional em particular, enquanto os modelos livres se aplicam independentemente da proposição ou da suposição de um ou mais mecanismos ou modelos de reação ou parâmetros de partida¹²⁵. Ainda, de maneira geral, pode-se categorizar os métodos isoconversionais através das relações entre as informações utilizadas, ou seja: (i) os métodos isotérmicos se baseiam na dependência de tempo e temperatura; (ii) os métodos integrais e incrementais, com taxa de aquecimento linear, se baseiam em temperatura e taxa de aquecimento, e (iii) os métodos diferenciais se baseiam na taxa de conversão e temperatura¹¹⁹. É importante notar, entretanto, que para diferentes valores da taxa de decomposição da amostra (α), os métodos integrais fornecem parâmetros relativos à média dos valores que ocorreram ao longo do processo; ou seja, ao obter um valor de um parâmetro no valor de α_1 , o valor obtido na verdade se refere à média dos valores obtidos entre o intervalo α_0 e α_1 , o que pode levar a incongruências entre resultados obtidos por métodos isotérmicos e não-isotérmicos¹¹⁹. O Comitê de Cinética da Confederação Internacional de Análises Térmicas e Calorimetria (ICTAC) sugere que se a diferença entre o valor mais alto e mais baixo de energia de ativação obtido for menor que 20%, considere-se o valor como constante. Além disso, foi observado que as maiores flutuações desses valores acontecem em taxas de conversão menores que 0,1 e maiores que 0,9; portanto, é recomendado que a avaliação seja feita dentro dessa faixa.¹²⁶

A comparação dos parâmetros obtidos nos processos catalítico e não-catalítico permite a avaliação da eficiência de um catalisador em termos cinéticos e termodinâmicos. Essa metodologia tem sido aplicada em processos de decomposição de biomassa (pirólise e co-pirólise), transformações em fase sólida, cristalização, reações de ignição e processos de cura.^{120,127-130} Entretanto, é necessário levar em consideração as limitações dos modelos, métodos experimentais e tratamento de dados. Os métodos isoconversionais podem ser utilizados indiscriminadamente na obtenção de dados qualitativos e para fins de comparação, enquanto os valores absolutos só devem ser obtidos

após a eliminação dessas possíveis fontes de erro^{119,122}. Grande parte desses processos acontecem por mecanismos desconhecidos, complexos ou mesmo por diferentes mecanismos simultaneamente dificultando, ou até mesmo impossibilitando, que possam ser descritos por um único modelo cinético. Os métodos isoconversionais surgem, então, como alternativa para a descrição da cinética desses processos.¹¹⁹ Alguns dos métodos mais comumente utilizados são os métodos de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose.^{131,132,133,134}

Pode-se, ainda, utilizar técnicas acopladas à análise termogravimétrica, como FTIR e GC/MS para avaliar a mudança nas espécies geradas e a proporção entre elas.¹³⁵ Algumas limitações de modelos cinéticos, entretanto, são a heterogeneidade da matéria-prima, assim como a presunção de que um processo cinético mantenha um único mecanismo de reação – e por consequência, seus parâmetros cinéticos – durante toda sua extensão, o que nem sempre ocorre. Entretanto, quando a maior parte da taxa de decomposição de um processo multi-etapas é limitada ou influenciada majoritariamente por uma única etapa, as aproximações podem ser consideradas válidas¹²⁶. Ainda, existem limitações tanto matemáticas quanto teóricas que impedem sua aplicação em processos de resfriamento. Em processos de resfriamento, é comum o acontecimento de superresfriamento, o que pode levar a auto aquecimento do meio e/ou da amostra, levando a resultados que não representam a realidade.¹³⁶

O fundamento dos modelos isoconversionais consiste em considerar que o processo pode ser descrito pela Equação (1), que considera uma etapa única de reação. Na Equação (1), $k(T)$ é a taxa de reação, $f(\alpha)$ é uma função relacionada a um determinado modelo de reação, α é o grau de conversão da reação, e t é o tempo decorrido. É importante notar que é presumido, pelos métodos, que a função $f(\alpha)$ depende unicamente de α , e se mantém constante para determinados valores de α . O termo $k(T)$ é determinado pela Equação de Arrhenius (2), em que A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação aparente, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

O grau de conversão pode ser calculado a partir da Equação (3), em que m_0 é a massa inicial do processo, m_f é a massa final, e m_t é a massa em determinado tempo t . De maneira simples, pode-se determinar a taxa de aquecimento (β) como mostrado na Equação (4).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (3)$$

$$\beta = \left(\frac{dT}{dt}\right) \quad (4)$$

Ao inserir a Equação de Arrhenius e a taxa de aquecimento na Equação (1), tem-se a Equação (5), que estabelece a relação entre diferentes taxas de aquecimento, condições isotérmicas ou não-isotérmicas, taxa de reação, fração de conversão e temperatura, permitindo a aplicação em diferentes métodos cinéticos. Rearrumando a Equação (5), obtém-se a Equação (6). Nomeando a função $g(x)$, como expressa na Equação (7) e substituindo na Equação (6), obtém-se a Equação (8).

$$\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (6)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (7)$$

$$g(\alpha) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{\beta} \left(A e^{-\frac{E}{RT}}\right) dT \quad (8)$$

As funções $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ podem ser associadas a diferentes modelos físicos, que podem representar diferentes modelos cinéticos de reação, como mostrado na Tabela 4.^{137, 138}

Tabela 4 - Expressões algébricas dos modelos de mecanismo de reação em estado sólido [Galewy, A., Brown, M., 1999. Jankovic, 2007.^{137, 133}]

Mecanismo		$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Lei de Potência	Lei de Potência $n = 1/2$	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
	Lei de Potência $n = 1/3$	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{2/3}$
	Lei de Potência $n = 1/4$	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Reação química	Reação de primeira ordem	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
	Reação de segunda ordem	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
	Reação de terceira ordem	$(1 - \alpha)^3$	$[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$
	Reação de enésima ordem	$(1 - \alpha)^n$	$\frac{[(1 - \alpha)^{-2(n-1)} - 1]}{(n - 1)}$
	Difusão unidimensional	$0,5\alpha$	α^2
Reação de difusão	Reação bidimensional	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
	Reação tridimensional-Jander	$\frac{1.5(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}}{1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
	Reação tridimensional Gistling-Brounstein	$1.5[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$\left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3}$
Reações interfaciais	Unidimensional	1	α
	Bidimensional	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
	Tridimensional	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Reações de crescimento e nucleação		$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
	Bidimensional		
	Tridimensional	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$

O modelo de Friedman (Equação 9), desenvolvido inicialmente para aplicação em dados de decomposição de polímeros, é um método diferencial diretamente derivado da Equação 5, tendo como única diferença a aplicação de logaritmos naturais em ambos os lados da equação.¹³¹ Ainda, ao levar em consideração variações infinitesimais de taxa de conversão, os valores obtidos pelo método não são valores médios da extensão do processo, mas sim valores reais, e, portanto, caso ao longo do processo exista uma energia de ativação variável, os valores obtidos pelo método serão diferentes dos valores obtidos por métodos integrais.¹¹⁹

Ao plotar diferentes graus de conversão sob diferentes taxas de aquecimento em um gráfico $\ln[\beta d\alpha/dT]$ em função de T^{-1} , a linha reta formada entre os pontos fornece a energia de ativação, através do coeficiente angular e o fator pré-exponencial do coeficiente linear. A equação pode ser aplicada em diferentes tipos de análise térmica, como dinâmicas, isotérmicas,

dinâmica/isotérmica e lineares, dentre outras.¹²⁵ A Figura 4 ilustra um exemplo genérico da aplicação do modelo, já com o ajuste linear aplicado aos pontos.

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A) + \ln[f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad 9$$

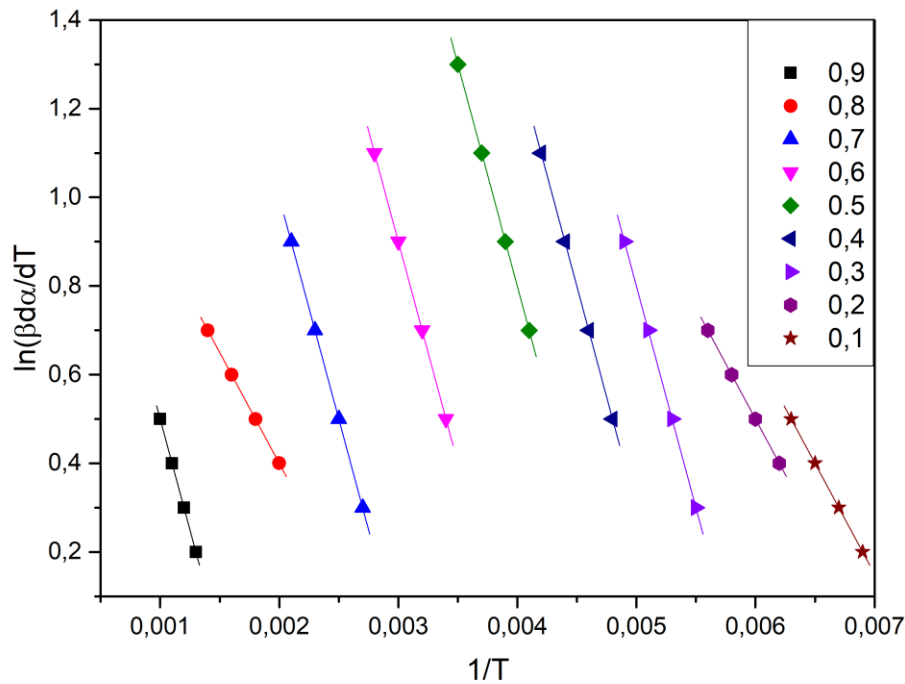


Figura 4 - Retas ilustrando o comportamento geral do Método de Friedman (Elaboração própria)

O modelo de Kissinger, representado na Equação 10, é um modelo integral desenvolvido primariamente para aplicação em experimentos de DTA, presumindo experimentos de primeira ordem e utilizando a temperatura máxima de picos endo- ou exotérmicos que ocorram com a amostra¹³⁴. O modelo foi desenvolvido a partir da derivação por partes da Equação 5. Considerando que a reação seja de primeira ordem, o termo $\ln[-f'(\alpha)]$ é igual a zero, e o modelo é simplificado à Equação 11.¹³⁶

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + [-f'(\alpha)] - \frac{E}{RT_m} \quad 10$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E}{RT_m} \quad 11$$

Akahira e Sunose aplicaram o método a outros modelos que não de primeira ordem; portanto, quando há a inclusão de modelos $f(\alpha)$ na determinação dos parâmetros cinéticos, o modelo é conhecido como Kissinger-Akahira-Sunose, ou “modelo de Kissinger estendido”. Foi comprovado, por Bugrudeac e Segal (2007)¹³⁹ que, para relações $E/RT_m > 10,7$ e para todos os modelos $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$, o erro relativo associado à obtenção da energia de ativação através do método é $\leq 5\%$, podendo-se então utilizar a forma reduzida do método sem maiores consequências. O modelo permite, facilmente, a determinação dos fatores pré-exponenciais e as energias de ativação do processo. A Figura 5 ilustra o gráfico gerado pelo modelo.

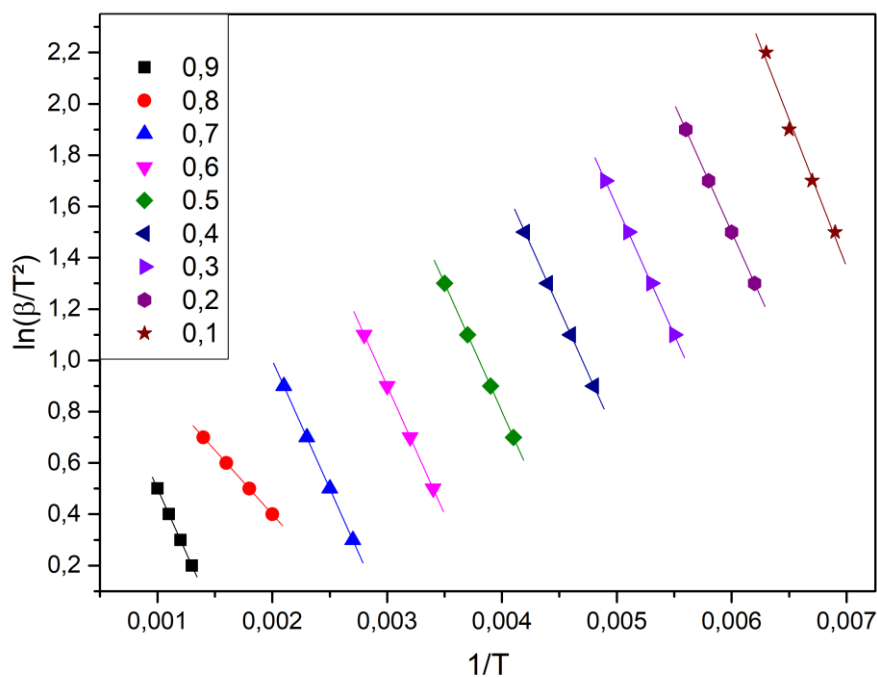


Figura 5 - Retas ilustrando o comportamento geral do Método de Kissinger-Akahira-Sunose (Elaboração própria)

O modelo de Flynn-Wall-Ozawa^{133,140,132,141} se baseia na Equação 12. Posto o valor constante, de cada taxa de aquecimento β , os gráficos do modelo integral de Flynn-Wall-Ozawa apresentam o comportamento indicado na Figura 6. De maneira análoga aos métodos anteriores, os dados de energia de ativação

e do fator pré-exponencial são obtidos através de regressão linear de cada taxa de conversão.

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad 12$$

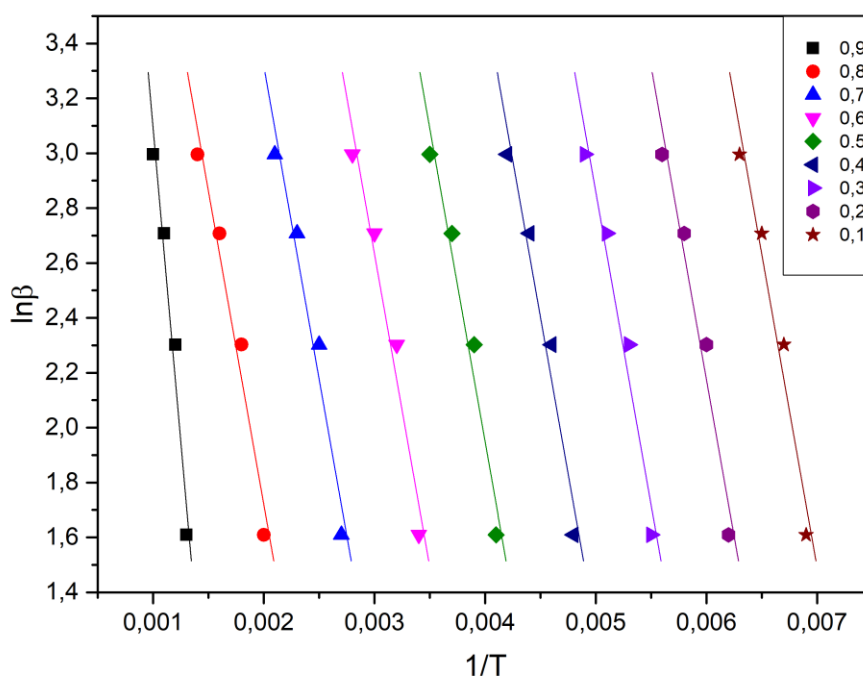


Figura 6 - Comportamento geral do Método de Flynn-Wall-Ozawa (Elaboração própria)

Carvalho et al. (2022)¹²⁰ aplicaram os três métodos para estudar a pirólise catalítica de resíduos de MDF sobre a zeólita beta impregnada com níquel e concluíram que todos apresentavam dados consistentes o suficiente para análise. Entretanto, o método de Friedman mostrou-se como o mais adequado, posto que considera variações infinitesimais no cálculo, independente do modelo de reação utilizado. Em outra publicação, Carvalho e colaboradores (2020)¹⁴² utilizaram os métodos isoconversionais para avaliar o efeito de tratamento prévio na pirólise de resíduos de *Pachira aquática Aubl.*, obtendo bons resultados com todos os métodos e verificando a diminuição na E_a após tratamento alcalino. Patidar et al. (2022)¹⁴³, aplicaram os métodos de Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose na pirólise de talo de mostarda, chegando a resultados próximos

por ambos os métodos. Ainda, concluíram que as flutuações na energia de ativação ao longo do processo de decomposição são atribuídas a reações multi-etapas e reações paralelas competitivas. Calcularam, ainda, a entalpia, a energia livre de Gibbs e a entropia em diferentes taxas de conversão e taxas de reação, mostrando que a taxa de aquecimento não implica em variações da entalpia do processo. Font e Garrido (2018)¹²⁵ utilizaram o método de Friedman para simular a pirólise de poliuretano e a combustão de resíduos de pinheiros, comparando os métodos de modelo livre e aqueles de ajuste ao modelo, e encontraram valores concordantes entre os métodos; entretanto, encontraram variações nas aplicações do método de Friedman nas corridas dinâmica e dinâmica/isotérmica.

Kumar, Kumar e Pugazhenth, (2014)¹⁴⁴ utilizaram o modelo de Flynn-Wall-Ozawa e Friedman para comparar a energia de ativação da decomposição de um polímero e do compósito deste com montmorillonita, e verificaram o aumento da energia de ativação após a adição do silicato; além disso, corroboraram o dado com o aumento da temperatura máxima de decomposição do polímero. Volli e Purkait (2014)¹³⁵ simularam a pirólise de diferentes óleos comestíveis e não-comestíveis, identificando maior conteúdo de cinzas em óleos não-comestíveis, além da presença de maior conteúdo de ácidos graxos livres nos óleos não-comestíveis. Todos os óleos apresentaram um único estágio de decomposição, e, através do cálculo de E_a , percebeu-se que a atmosfera oxidante dificultava o processo, em comparação com a atmosfera de nitrogênio, que resultou em menores valores de E_a .

Pérez e colaboradores (2009)¹²⁷ utilizaram os métodos de Flynn-Wall-Ozawa e Friedman para avaliar a energia de ativação do processo de cura de diferentes resinas poliméricas. Através do método de Flynn-Wall-Ozawa, Fecchio et al. (2016)⁹¹ calcularam a energia de ativação da decomposição de nanocompósitos de montmorillonita e poli-(2-hidróximetil-metacrilato), sintetizado *in situ*, a fim de estudar sua estabilidade térmica. Ao plotar as diferentes taxas de aquecimento em função da temperatura e comparar as frações de conversão dos diferentes experimentos de TGA, eles observaram mudanças de mecanismo na reação de decomposição do polímero, através da diferença de energia de ativação em diferentes frações de conversão. Além disso, determinaram a influência da argila no compósito, causando aumento na

energia de ativação de decomposição do polímero, o que foi atribuído à diminuição de difusão de vapores na matriz do compósito.

3 – Objetivos

3.1 - Geral:

Avaliar o desempenho de catalisadores baseados em argilas ativadas e impregnadas com nitrato de níquel na co-pirólise de biomassa e plásticos para a produção de bio-óleo e produtos químicos renováveis.

3.2 - Específicos:

Aplicar o tratamento ácido a uma bentonita natural, avaliando sua eficácia e influência na estrutura cristalina da argila.

Realizar a impregnação de níquel por via úmida nas argilas, estudando a influência do processo de impregnação nas propriedades estruturais e texturais da argila.

Estimar os parâmetros termodinâmicos do processo de pirólise lenta de biomassa e plásticos através dos métodos de Kissinger-Akahira-Sunose, Flynn-Wall-Ozawa e Friedman.

Analisar o perfil de produtos gerados pela pirólise não-catalítica da biomassa, assim como os produtos gerados pela pirólise utilizando diferentes catalisadores e estabelecer sua influência no processo.

Avaliar o efeito da adição de resíduos de plásticos sobre a distribuição dos produtos obtidos na pirólise catalítica de resíduos de eucalipto sobre óxido de níquel suportado em argilas acidificadas

4 – Metodologia

4.1 – Ativação ácida da bentonita

A acidificação da argila natural comercial (Argila Chocolate, abreviada AC), comercializada pela empresa Buntech, foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Bertella et al. (2010)⁷⁸, com ácido clorídrico na concentração de 6 mol L⁻¹, em proporção 1g:5mL, a 90 °C, por um tempo de reação variável (1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 6h de tratamento), seguida de filtração a vácuo e lavagem com água até pH 6. As argilas foram nomeadas ACA_Y, com Y correspondendo ao tempo de reação.

4.2 – Impregnação do níquel nas argilas

A impregnação de níquel nas argilas foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Mayer et al., 2022¹⁸.

Para a amostra com 3% de níquel, 46,7 mg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram suspensas em água com 453,3 mg de argila. Para a amostra com 5% de níquel, 77,82 mg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram suspensas em água com 422,18 mg de argila. Para a amostra com 10% de Ni, 155,6 mg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram suspensas em água com 344,4 mg de argila. As suspensões foram mantidas sob agitação em temperatura ambiente durante 24 horas, posteriormente evaporadas em rotaevaporador. O solvente foi evaporado, e o sólido foi seco a 100 °C por 24h, e posteriormente a argila foi calcinada a 550 °C durante 5h. As argilas foram nomeadas ACA_YNi_X com X correspondendo à porcentagem de níquel depositado no sólido (3%, 5% e 10%).

4.3 – Características da biomassa

A biomassa (resíduo de serragem de eucalipto, doravante abreviada com o código B) obtida através da empresa CMPC Guaíba foi seca e peneirada até obter um pó com tamanho de partícula <425nm.

4.4 – Preparo da amostra de PEAD

O PEAD (polietileno de alta densidade) (Braskem A. A., índice de fluidez 20 g/10 min, densidade de 0,955 g cm⁻³) foi transformado de *pellets* em pó através do método modificado descrito por Poulakis e Papaspyrides (1995)¹⁴⁵. 10 g de *pellets* de PEAD foram dispersos em 100 mL de tolueno, aquecidos até refluxo (>110 °C) e mantidos sob agitação até a dissolução completa do polímero. Em seguida, a solução foi mantida sob agitação até atingir temperatura ambiente, ocorrendo a precipitação do polímero em forma de pó. A solução foi filtrada e o PEAD em pó foi seco em estufa a 60 °C, e posteriormente peneirado até pó fino com tamanho de partícula <425nm.

4.5 – Caracterizações da biomassa e das argilas

4.5.1 – Análise Termogravimétrica (TGA e DTG)

A fim de determinar a estabilidade térmica dos materiais, e para a elaboração dos estudos termocinéticos, as análises de TGA foram realizadas em aparelho TA Instruments, modelo Q50. 9 mg de amostra foram aquecidas (no caso das misturas biomassa/catalisador, em proporção 1:1, e no caso da mistura biomassa/PEAD/catalisador, 0,25/0,25/0,5), sob atmosfera de nitrogênio (vazão

de gás a 40mL min⁻¹), da temperatura ambiente até 900 °C, em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹.

4.5.2 – *Difração de Raios X (DRX)*

A fim de determinar as estruturas cristalinas das argilas, as análises de difratometria de raios X foram realizadas em um aparelho Rigaku, modelo Ultima IV, fonte de raios Cu K- α , em ângulos 2 θ de 2 a 90°, com passo de 0,02 °s⁻¹, a fim de determinar as estruturas cristalinas dos materiais.

4.5.3 – *Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XFS)*

A análise de espectrometria de fluorescência de raios X foi empregada para determinar a composição da amostra de argila natural. Usou-se um equipamento Rigaku, modelo RIX 2000, com a amostra sendo preparada como pastilha prensada.

4.5.4 – *Fisissorção de N₂*

As análises de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas em aparelho Micromeritics, modelo Tristar II 3020, a -196 °C, a fim de determinar as medidas de área superficial, volume de poros e distribuição de tamanho de poros.

4.5.5 – *Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas em aparelho Perkin-Elmer Spectrum Two. Usou-se pastilhas de KBr, na faixa de 4000cm⁻¹ a 450cm⁻¹ com resolução de 4cm⁻¹ e taxa de varredura de 4 scans s⁻¹.

4.5.6 – *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um aparelho Thermo Fisher modelo Phenom XL G2 Desktop SEM, com potência de feixe de 10kV, a fim de determinar a morfologia das partículas.

4.5.7 – *Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)*

As análises de espectroscopia de absorção atômica com chama foram realizadas em aparelho Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 200, utilizando lâmpadas de cátodo oco, chama ar-acetileno em vazões 10 e 2,5 L min⁻¹, no comprimento de onda de 341,48 nm sem correção de fundo.

4.5.8 – *Análises de Dessorção de NH₃ em Temperatura Programada (NH₃-TPD)*

A fim de identificar a força dos sítios ácidos das argilas e a faixa de temperatura na qual estão distribuídos, as análises de DTP de NH₃ foram realizadas em aparelho AutoChem II 2920, da Micromeritics, com pré-tratamento sob fluxo de NH₃ de 10mL min⁻¹ a 40 °C, e posterior aquecimento sob fluxo de Ar

de 50mL min⁻¹, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, utilizando detector TCD, da temperatura ambiente até 1000 °C. Os experimentos foram conduzidos na *Universidad de Concepción*, Chile.

4.5.9 – Análise Elementar (CHN)

A análise foi realizada a fim de determinar a composição de C, H e N na amostra de biomassa, em aparelho CHN SO PE 2400 Series II, de marca PerkinElmer.

4.6 – Métodos de avaliação termocinética

Na análise dos dados cinéticos, foram empregados os métodos de Kissinger-Akahira-Sunose, Friedman e Flynn-Wall-Ozawa, para determinar e comparar as energias de ativação, os fatores pré-exponenciais e os valores da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, na pirólise da biomassa de eucalipto e da mistura biomassa de eucalipto com o pó de PEAD, utilizando os catalisadores AC, ACA5, ACA5Ni3, ACA5Ni5 e ACA5Ni10.

4.7 - Experimentos de Pirólise acoplada a Cromatógrafo Gasosa/Espectrometria de Massas (Py-GC/MS)

Os experimentos de pirólise e caracterização dos vapores de pirólise foram realizados utilizando um micropirólizador modelo EGA/Py-3030D, fabricado pela Frontier Laboratories Ltd, conectado a um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de espectrometria de massas quadrupolar modelo QP2010-Ultra (GC/qMS), fabricado pela Shimadzu. A biomassa e catalisador foram acondicionados em um cadinho de aço inoxidável, denominado *eco-cup* (4mm o.d. x H 5mm, 50µL). Em cada experimento, foram empregados 800 µg de biomassa; nos experimentos catalíticos, foram acondicionados 4 mg de catalisador (razão catalisador:biomassa = 5). A pirólise foi conduzida a 600 °C por 15 s sob fluxo de hélio para manter a atmosfera inerte. Os vapores obtidos na pirólise foram conduzidos através de uma interface aquecida (300°C) até o injetor do GC (280°C), operando no modo de divisão de fluxo (*split* 1/30). A separação foi conduzida em uma coluna capilar SH-5MS (30m x 0,25mm x 0,25 µm, Crossbond 5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane), submetida a uma temperatura inicial de 40 °C por 5 min e, posteriormente, aquecida a uma taxa de 5 °C min⁻¹ até 300 °C permanecendo nessa temperatura por 5 min, totalizando 62 min de análise. As temperaturas da interface e fonte de íons foram 280 °C e 200 °C, respectivamente. Todos os experimentos foram conduzidos em

duplicata, primeiramente os experimentos de pirólise convencional da biomassa, seguido dos experimentos de pirólise catalítica da serragem de eucalipto com os catalisadores AC, ACA5, ACA5Ni3, ACA5Ni5 e ACA5Ni10. O catalisador mais promissor foi selecionado para os experimentos de co-pirólise. Foi utilizado o *software* GCMS Solution (v. 4.44, Shimadzu), no tratamento de dados. A identificação dos compostos foi conduzida através da comparação entre o espectro de massas experimental e espectro de massas obtidos pela biblioteca NIST20. Foram considerados os compostos que apresentaram similaridade espectral >80%. Os compostos foram classificados através de seus grupos funcionais e ordenados de acordo com o impacto das funções no desempenho de biocombustíveis. As espécies representadas como funções mistas foram classificadas de acordo com a função que apresentasse maior impacto negativo nos biocombustíveis.

5 – Resultados e discussão

5.1 – Análise química dos catalisadores e biomassas

5.1.1 – Espectroscopia de fluorescência de raios X (EFX)

Os resultados obtidos por espectrometria de fluorescência de raios X da Argila Chocolate (AC) estão apresentados nas Tabelas 5 e 6, bem como o percentual de espécies voláteis obtido por análise termogravimétrica. A baixa quantidade de espécies de Mg e Fe em relação ao Al (12:1 e 3:1) indica um baixo nível de substituição estrutural, sugerindo uma baixa acidez de Brønsted natural do material. Ainda, a proporção Si:Al (1,8:1) se aproxima daquela esperada em argilas do tipo TOT (2:1).

Tabela 5 - Composição de elementos presentes na Argila Chocolate

Espécie	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Voláteis
%	50,59	24,67	1,20	7,67	0,01	1,90	0,53	0,23	0,70	0,02	12,49

Tabela 6 - Composição de elementos na faixa de ppm presentes na Argila Chocolate

Elemento	Y	Pb	Ni	Cu	Sr	Zr	Zn	Nb	Rb	Cr	Ba
----------	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

ppm	31,8	42,9	64,3	53,2	115,6	114,9	N.D.	33,4	77,9	165,4	N.D.
-----	------	------	------	------	-------	-------	------	------	------	-------	------

5.1.2 – Espectroscopia de absorção atômica

Os resultados do teor de níquel nas amostras estão expostos na Tabela 7. Pode-se observar que as concentrações obtidas se aproximam das concentrações nominais pretendidas, com valores baixos de desvio-padrão, indicando a eficiência da metodologia empregada na impregnação do metal no suporte.

Tabela 7 - Concentrações de níquel encontradas através de espectroscopia de absorção atômica

Amostra	%	Desvio-padrão
ACNi3	2,92	0,37
ACNi5	4,91	0,17
ACNi10	10,77	0,06
ACA1Ni3	2,86	0,05
ACA1Ni5	4,54	0,05
ACA1Ni10	9,45	0,03
ACA2Ni3	2,74	0,00
ACA2Ni5	4,28	0,08
ACA2Ni10	9,60	0,17
ACA3Ni3	2,60	0,04
ACA3Ni5	4,39	0,09
ACA3Ni10	9,37	0,31
ACA4Ni3	2,63	0,05
ACA4Ni5	4,41	0,05
ACA4Ni10	9,34	0,05
ACA5Ni3	2,85	0,01
ACA5Ni5	4,14	0,00

ACA5Ni10	9,49	0,20
ACA6Ni3	2,66	0,03
ACA6Ni5	4,30	0,19
ACA6Ni10	9,03	0,47

Para as amostras, segue-se o código ACNi_y ou ACAxNi_y. “AC” para argila chocolate, ACA indica o tratamento ácido, x corresponde ao tempo de tratamento ácido em horas, e y corresponde à porcentagem de níquel impregnada.

5.1.3 – Teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio

A Tabela 8 mostra os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio da biomassa, do polímero e da mistura (1:1) do polímero e biomassa. As porcentagens de oxigênio foram calculadas através da Equação 13. O índice efetivo de hidrogênio¹⁴⁶ foi calculado de acordo com a Equação 14.

$$\%O = 100 - \%C - \%H - \%N \quad 13$$

$$\left(\frac{H}{C}\right)_{efet} = \frac{H - (2 * O) - (3 * N) - (2 * S)}{C} \quad 14$$

Tabela 8 - Teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes em biomassa, PEAD e da mistura biomassa:polímero em proporção 1:1

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	(H/C) _{efet}
Biomassa	44,87	5,23	0,40	49,5	-93,80
PEAD em pó	85,52	14,25	0,29	0	14,24
Mistura 1:1	62,04	8,85	0,34	28,77	-48,71

De acordo com Chen¹⁴⁶, índices H/C_{efet} menores que 1 levam a produtos dificilmente aproveitáveis diretamente como combustíveis. Isto é atribuído às características físicas causadas pela deficiência de hidrogênio na composição da mistura, devido à presença de heteroátomos – no caso da biomassa, principalmente oxigênio – ou de insaturações. A razão H/C_{efet} menor que 1 leva,

também, à desativação rápida do catalisador em reatores de leito fixo, devido à geração de coque. O aumento da proporção H/C da mistura biomassa:polímero indica uma melhoria nos produtos gerados pela pirólise da mistura em relação ao processo individual. Esse fator ainda pode ser melhorado pelo uso de reatores de leito fluidizado ou aumento da proporção de polímero na mistura. Como será discutido no item 5.10, o uso de uma mistura polímero/biomassa de 0,1:1 na pirólise térmica aumentou a quantidade de produtos não-oxigenados para 53,4%, em comparação com 0,49% na pirólise de biomassa pura, alcançando o valor de 74,46% na co-pirólise catalítica.

5.2 – Difractometria de raios X (DRX)

O difratograma de raios X da AC é apresentado na Figura 7. o perfil de difração foi comparado com os padrões de difração da montmorillonita (MMT) (padrão R110052 da base de dados RRUFF) e da caulinita (K) (padrão R140004 da base de dados RRUFF). Seus índices de Miller dos picos principais (*fingerprint*) foram extraídos das referências Lee e Xu¹⁴⁷ e Gournis e colaboradores²³, no caso da caulinita. No caso da montmorillonita, foram extraídos da base de dados *American Mineralogist Crystal Structure*, demonstrados na Figura 7.

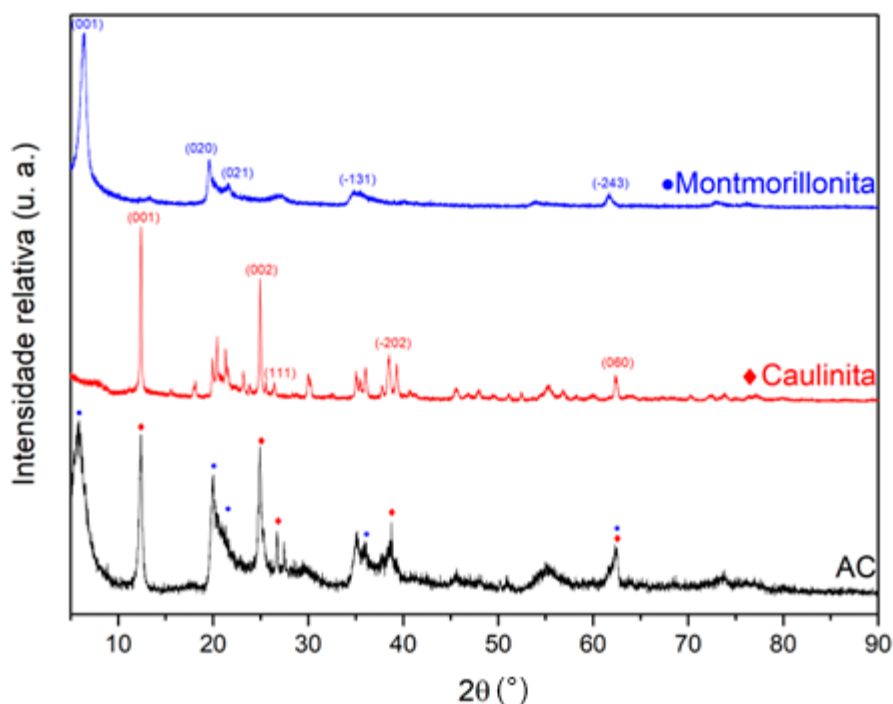


Figura 7 - Comparação entre difratogramas da Argila Chocolate e padrões de montmorillonita e caulinita

Aplicando a Lei de Bragg ao plano (001) das argilas, pode-se calcular o tamanho do cátion interlamelar presentes nos sólidos. Foi encontrado, na montmorillonita, um espaçamento $d_{(001)}$ igual a 15,11 Å, e na caulinita, o valor de 7,16 Å. Esses espaçamentos são atribuídos, respectivamente, à presença de Ca^{2+} (78) e ao espaçamento basal da caulinita, formado pela interação das superfícies das lamelas, compostos por grupos Si-O e Al-OH¹⁴⁸. A fim de quantificar as fases presentes, o difratograma foi submetido ao método *Reference Intensity Ratio* (RIR) (proporção de intensidade de referência) e comparado com padrões de argilas montmorillonita e caulinita, apresentado na Figura 8. O método é baseado na comparação entre a intensidade dos picos mais intensos de cada fase com a intensidade de um padrão conhecido. Além disso, leva-se em consideração, também, as características do difratômetro e do tipo de radiação utilizada, como intensidade do raio incidente, distância entre a amostra e detector, e características das amostras, como volume das celas unitárias e fator de espalhamento atômico¹⁴⁹. Foi determinada a composição da

argila chocolate como constituída por 52,7% de caulinita e 47,3% de montmorillonita.

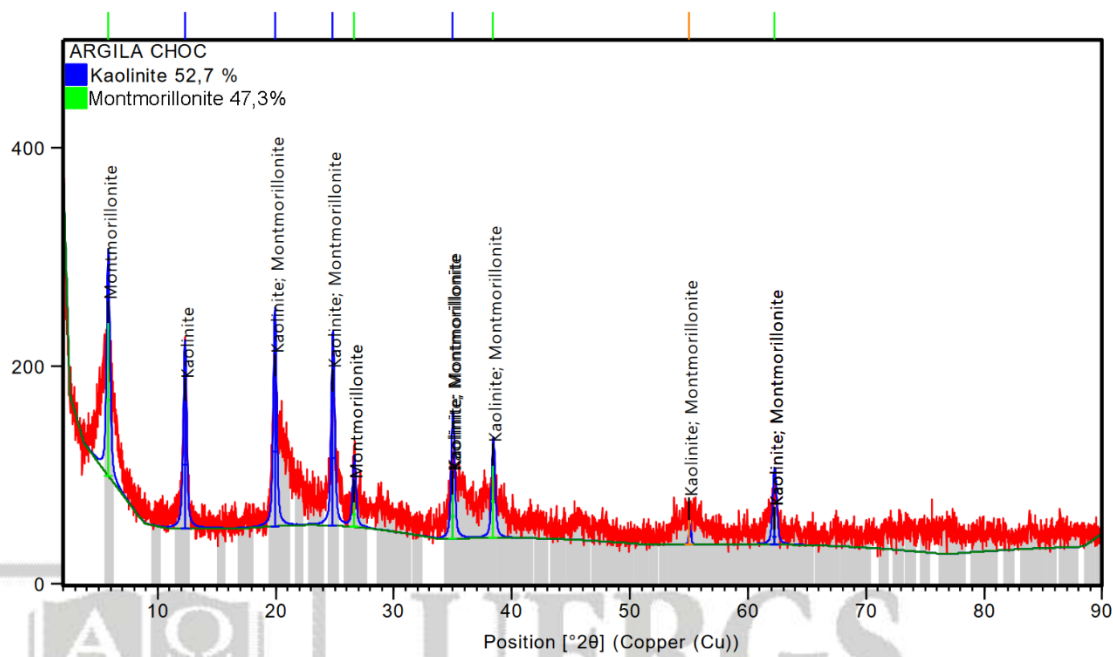
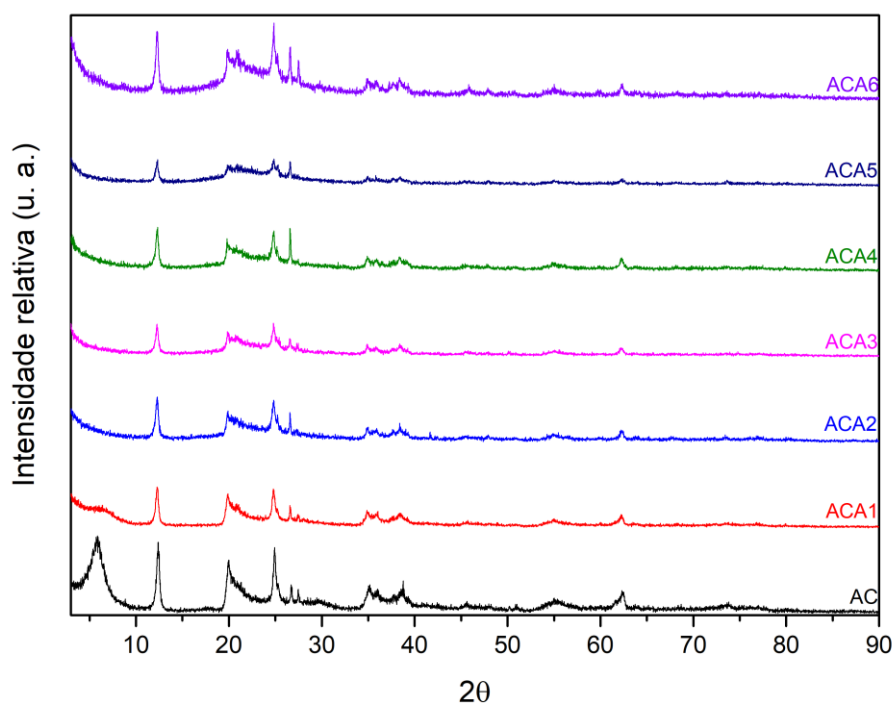


Figura 8 - Difratoograma da Argila Chocolate com aplicação do método RIR

A fim de avaliar a extensão do tratamento ácido e a influência do tempo de tratamento, foram obtidos os difratogramas das diferentes amostras, como mostrado na Figura 9. A supressão do pico de difração em $2\theta \approx 5^{\circ}$, referente ao plano (001) da montmorillonita, indica a delaminação da estrutura montmorillonita, de acordo com o esquema adaptado de Pannak et al. (2018)³³ O tratamento ácido não causou a delaminação do plano (001) da caulinita ($2\theta \approx 13^{\circ}$), bem como não provocou amorfização das camadas, mas apenas sua desorganização. Entretanto, a diminuição de intensidade geral nos picos indica a ocorrência do processo de lixiviação de alumínio, característica do tratamento de ativação ácida, o que pode influenciar a quantidade de sítios ácidos da argila por causar alteração na proporção Si:Al.

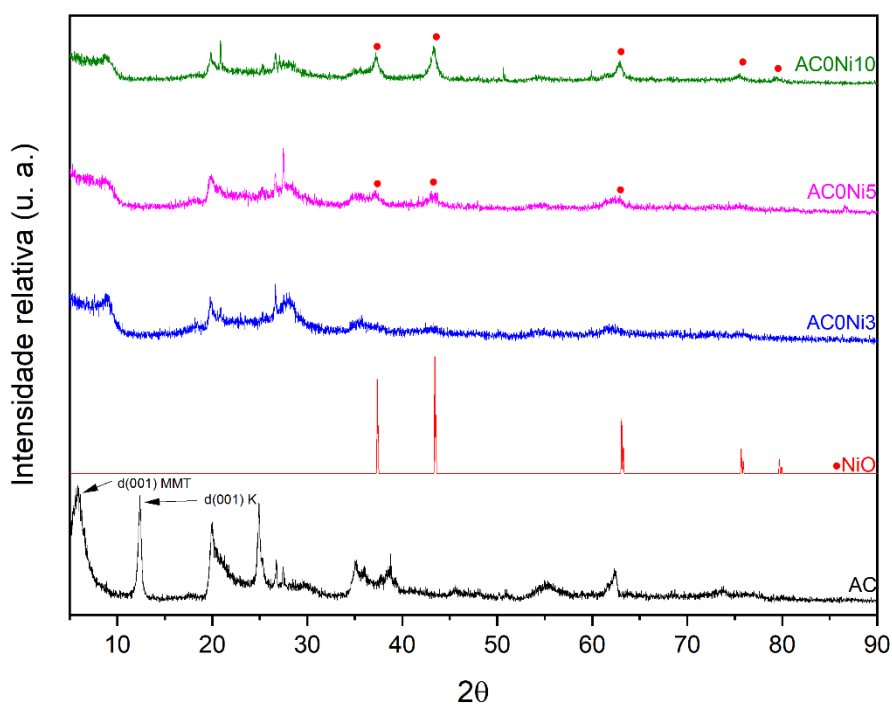


Amostras seguem o código ACA_x, com x correspondendo ao tempo de tratamento ácido em horas

Figura 9 - Difratoograma comparativo entre a argila natural e argilas acidificadas

Foi realizada também a difratometria das argilas após a impregnação com óxido de níquel, e os resultados foram comparados com padrão disponível na literatura (Padrão ICSD número 158836), como mostra a Figura 10. Observa-se que, após a impregnação, ambos planos 001, tanto da montmorillonita quanto da caulinita são suprimidos, mesmo nas amostras que não passaram pelo tratamento ácido. Isso pode ser atribuído à temperatura de calcinação (550 °C), conduzida após a impregnação, superior à temperatura de estabilidade térmica das argilas. Na região entre 500 e 800 °C, a montmorillonita passa pela reação de desidratação, mais especificamente, causada pela desidroxilação dos grupos -OH intracristalinos¹⁵⁰. No caso da caulinita, a desidroxilação, ocorre em temperaturas acima de 400 °C, passando à forma de metacaulinita, que tem por característica o desordenamento estrutural¹⁵¹. Ainda, a presença da estrutura cristalina do óxido de níquel é confirmada por um pico mais intenso apenas na amostra com concentração de 10%. Pode se verificar o mesmo para as argilas que passaram por tratamento ácido previamente à impregnação do metal, conforme a Figura 11, para a série acidificada por 5h. Além disso, é perceptível

a amorfização completa da estrutura das argilas em todas as espécies acidificadas, com exceção da amostra ACA5Ni3, que apresenta contaminação por quartzo (comparado com a referência 127419 da base ICSD). A amorfização maior em relação à impregnação na espécie natural é atribuída à associação dos efeitos de lixiviação, causado pelo tratamento ácido, e reações de desidroxilação, causada pela calcinação durante o processo de impregnação.



AC = Argila Chocolate. O código AC0Ni_x corresponde à argila sem tratamento ácido pós-impregnação de níquel, com x correspondendo à porcentagem impregnada.

Figura 10 - Difratoogramas das argilas natural e impregnadas com níquel, comparadas com padrão de NiO

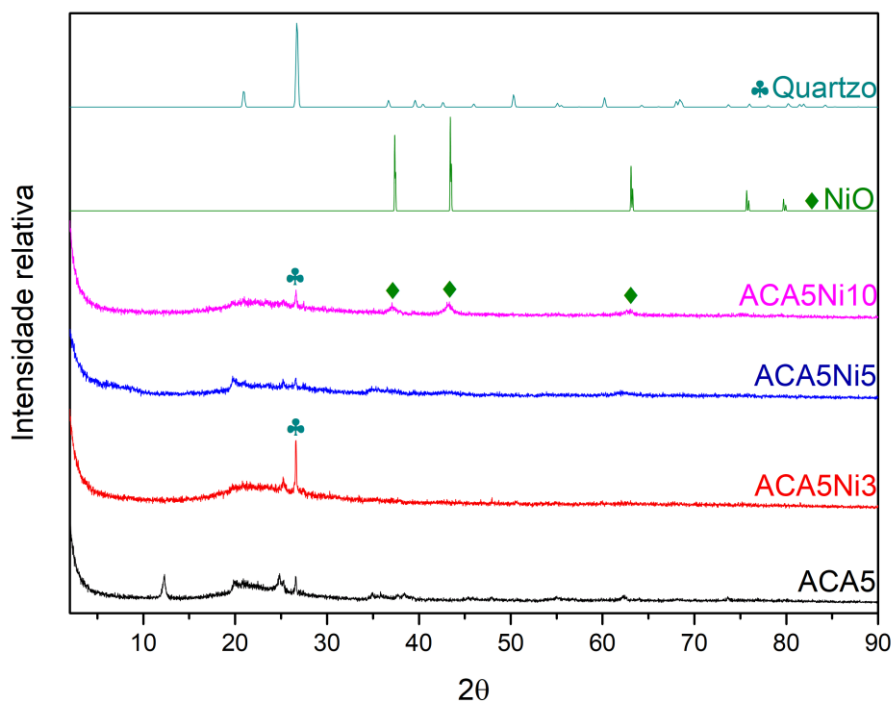


Figura 11 - Difratoograma comparativo entre ACA, ACA5-pós impregnação com diferentes porcentagens de níquel, padrões de NiO e quartzo

5.3 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 12 mostra o espectro no infravermelho por transformadas de Fourier da argila natural. As diferentes bandas foram atribuídas às ligações e tipos de vibração mostradas na Tabela 9. As vibrações angulares foram representadas por δ , do tipo *rocking* por ρ e vibrações de estiramento representadas por ν . Os subscritos _a indicam as vibrações assimétricas e os subscritos _s são indicadores de vibrações simétricas.

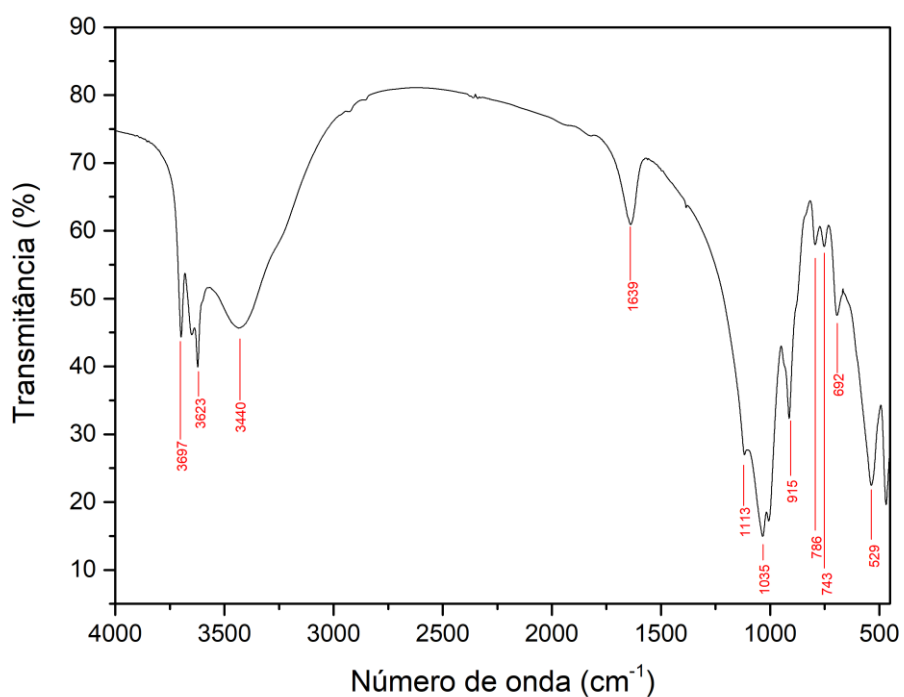


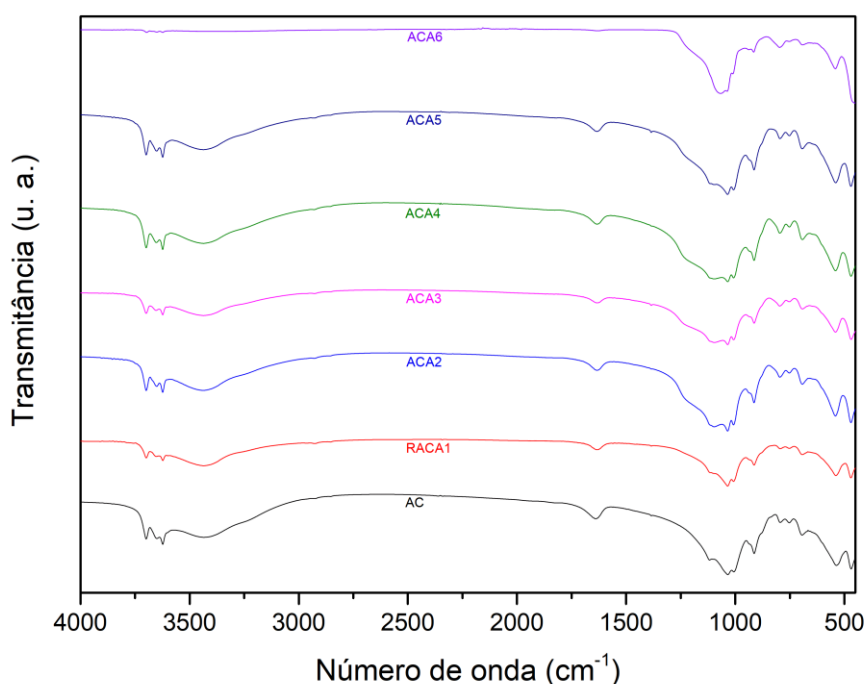
Figura 12 - Espectro de FTIR da Argila Chocolate

Tabela 9 - Comprimentos de onda e respectivas bandas de ligação identificadas no espectro FTIR da Argila Chocolate

Ligação	Tipo de vibração	cm ⁻¹
Si-OH	v	~3697, ~3623
H-OH	v	~3440
H-OH	δ	~1639
Si-O	v	~1113, ~1035
Al-Al-OH	δ	~915
Al-Fe-OH	δ	~786
Al-Mg-OH	δ	~743
SiO ₂	δ	~692

Si-O	δ	~529
------	----------	------

Após o tratamento ácido, por 1 e 5 h, as amostras foram analisadas por FTIR, não se observando mudanças nos espectros obtidos, em comparação à argila natural. Isto indica que as ligações das espécies SiO_4 e Al_2O_4 não foram alteradas pelo tratamento ácido. Entretanto, o espectro da amostra submetida a 6h de tratamento ácido não apresentou as bandas correspondentes às vibrações de estiramento Si-OH (~3697 cm^{-1}) e Si-O (~1113, 1035 cm^{-1}), vibração de dobra de SiO_2 (~692), indicando lixiviação de sílica no tratamento, conforme mostrados na Figura 13. Essa lixiviação pode ser também verificada pelo aumento de intensidade do sinal na região característica de materiais amorfos na difratometria (20-40°), conforme observado na Figura 9.



Para as amostras, AC representa a Argila Chocolate, ACA_x indica argila pós-tratamento ácido, com x correspondendo ao tempo de tratamento ácido em horas

Figura 13 - Comparação entre espectros de FTIR da argila natural e argilas acidificadas

Os espectros de FTIR do polímero antes e após a transformação em pó são mostrados na Figura 14 e as bandas características e suas respectivas

atribuições são mostradas na Tabela 10. Nota-se o aparecimento, na Figura 14, no espectro para PEAD em pó, da banda característica do estiramento da água, em $\sim 3500\text{cm}^{-1}$, atribuída à absorção entre os grãos do polímero^{152, 153}

Tabela 10 - Comprimentos de onda e tipos de vibração identificados no espectro FTIR das amostras de PEAD

Ligação	Tipo de vibração	cm^{-1}
H-OH	ν	3434
CH ₂	ν_a	2919
CH ₂	ν_s	2857
C-H	δ	1468
C-C	ρ	714

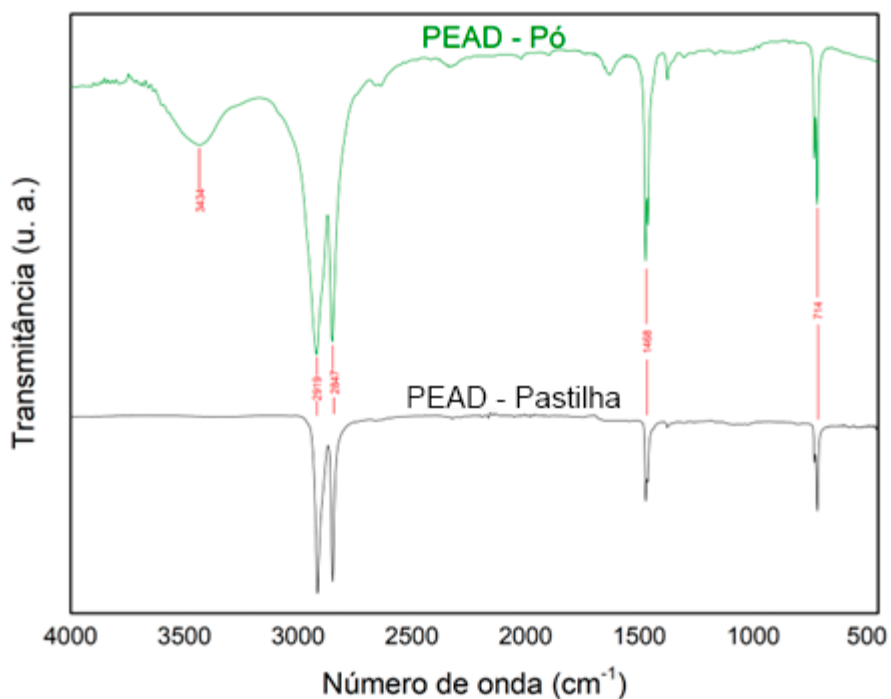


Figura 14 - Espectros de FTIR de PEAD em pastilha e em pó

Os espectros de FTIR da biomassa são mostrados na Figura 15 e a Tabela 11 mostra as bandas observadas e as respectivas atribuições. Nota-se a presença de bandas características dos componentes do material – celulose, hemicelulose e lignina^{154,155,156}

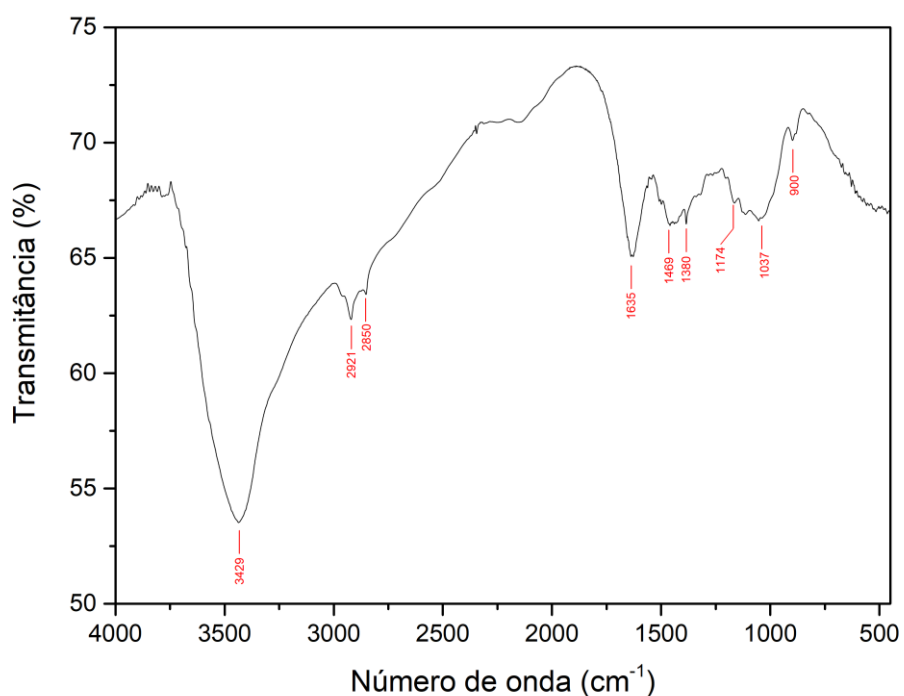


Figura 15 - Espectro de FTIR correspondente à biomassa de eucalipto

Tabela 11 - Comprimentos de onda e respectivas vibrações identificadas no espectro FTIR da amostra de biomassa

Ligação	Atribuição	Tipo de vibração	cm ⁻¹
H-OH	Água	v	3429
C-H	Polissacarídeos de cadeia glicosídica	v	2921
C-H	Polissacarídeos da cadeia de lignina	v	2850
HO-H	Água absorvida; lignina e celulose	v	1635
C-H	Grupos metoxi e metileno	v _a	1469

C-O	Grupos sinapílicos (formados da lignina)	v	1380
C-O	Hemicelulose	v	1174
-C-O-	Éteres e álcoois secundários em celulose e hemicelulose	v	1037
C-O	Ligações entre unidades constituintes de celulose e lignina	v	900

5.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura da argila chocolate (AC), em ampliações de 275x, com escala de 300 μ m, são mostradas na Figura 16. É possível notar que as partículas não apresentam morfologia uniforme, encontrando-se em aglomerados característicos de dimensão micrométrica¹⁵⁷, além de se apresentarem em uma faixa heterogênea de tamanhos de partícula, com tamanho médio de 36,12 μ m e desvio-padrão de $\pm 12,44$, conforme Figura 17, calculados através de ajuste não-linear em curva gaussiana. A acidificação das argilas, em diferentes tempos não causou variações na morfologia apresentada, conforme Figura 18.

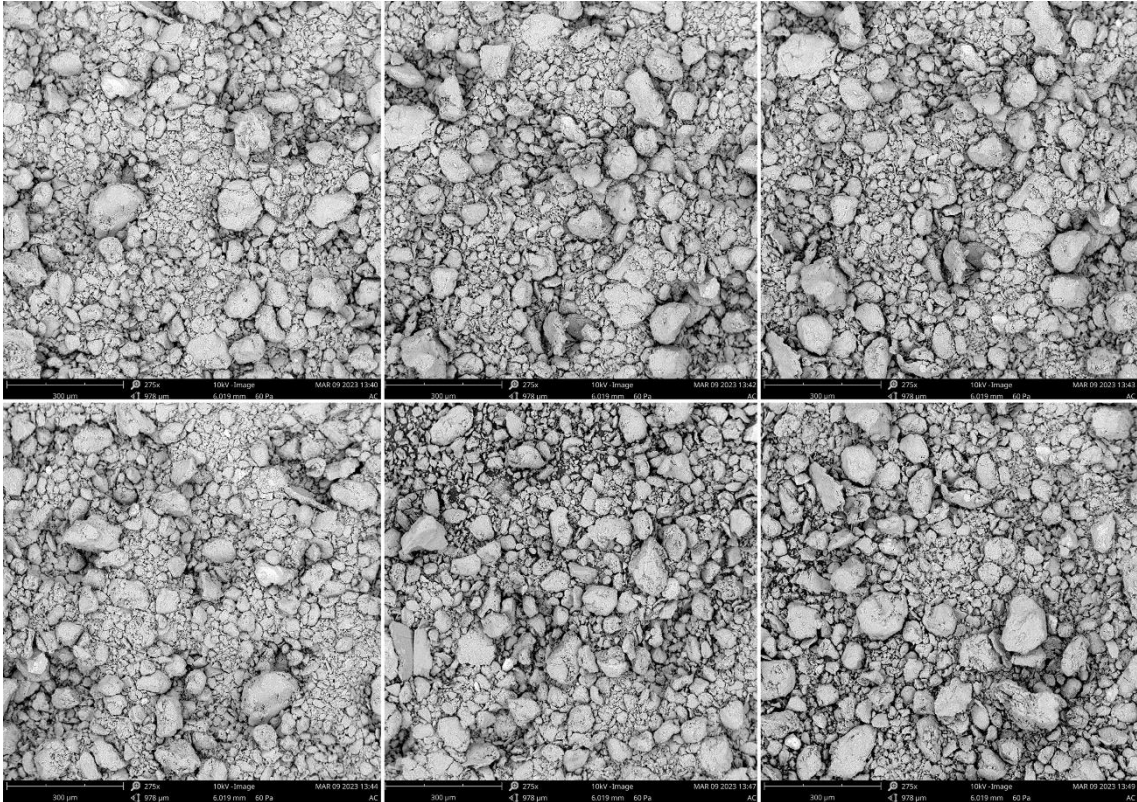


Figura 16 - Micrografias eletrônicas de varredura, sob ampliação de 275x, da Argila Chocolate

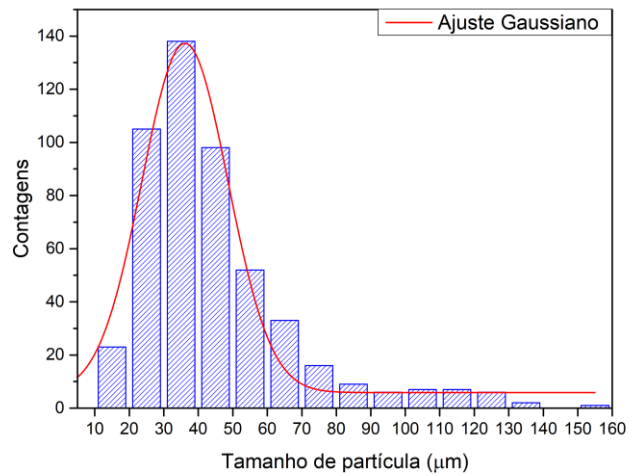
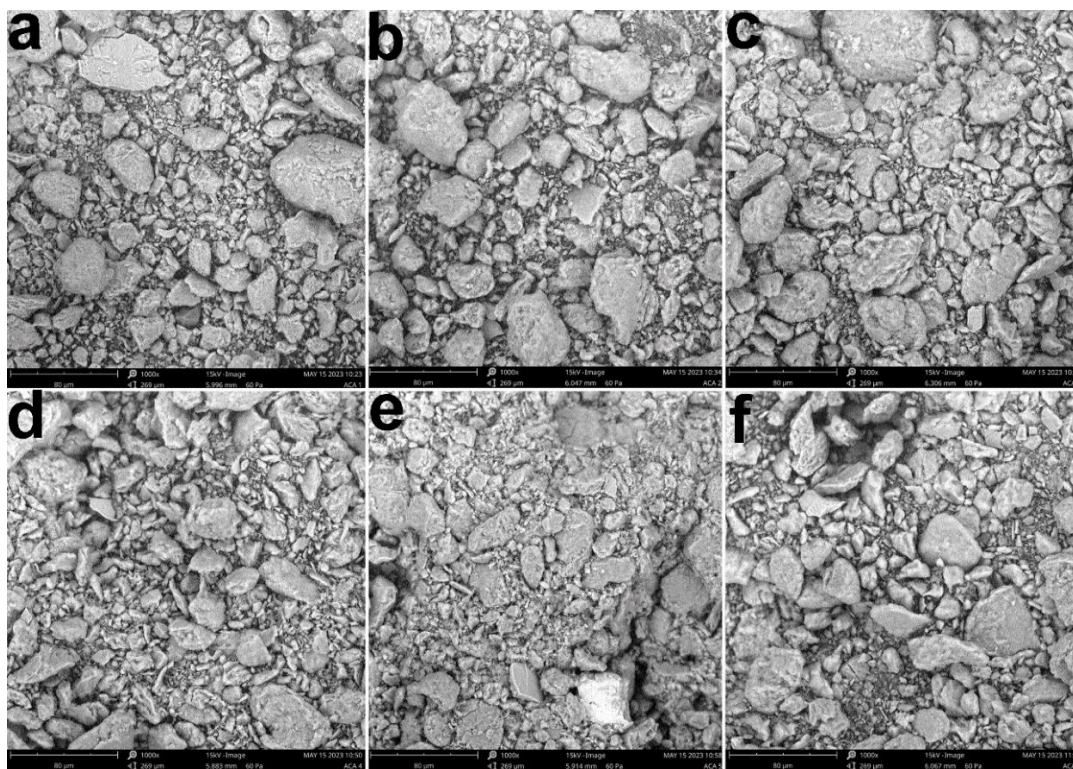


Figura 17 - Histograma de distribuição de tamanho de partículas da Argila Chocolate, obtida através de microscopia eletrônica de varredura



Para a imagem, A = ACA1, B = ACA2, C = ACA3, D = ACA4, E = ACA5, F = ACA6.

Figura 18 - Micrografias eletrônicas de varredura, com ampliação de 1000x, das argilas acidificadas.

No caso das amostras submetidas a 5 h de tratamento ácido e impregnação de níquel, em ampliações de 2000x (escala de 30 μ m) e 5000x (escala de 10 μ m), pode-se identificar pequenas partículas depositadas sobre a superfície da argila. Além disso, na amostra com 10% de níquel, observou-se a formação de cristais (Figura 19C), condizente com os difratogramas obtidos, conforme Figura 11, onde podem ser observados os picos de difração referentes à estrutura cristalina do óxido de níquel.

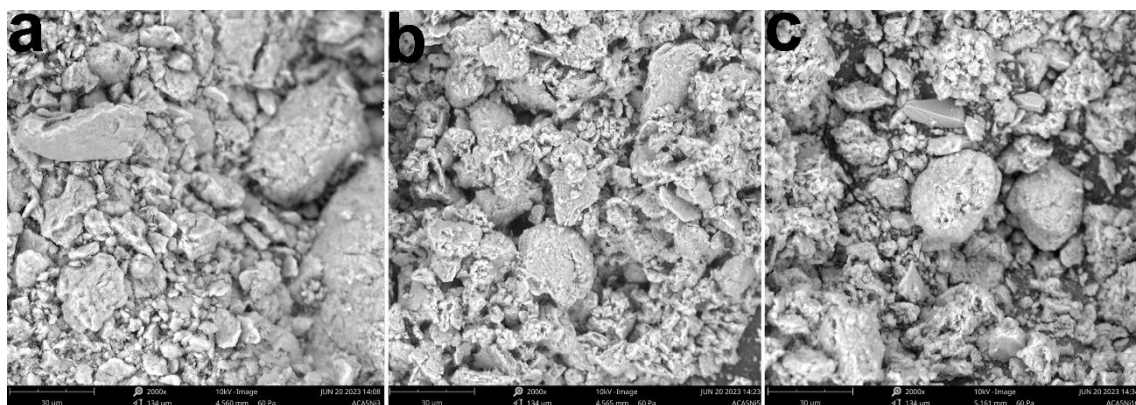


Figura 19 - Micrografias eletrônicas de varredura, com ampliação de 2000x, das amostras ACA5Ni3 (a), ACA5Ni5 (b) e ACA5Ni10 (c)

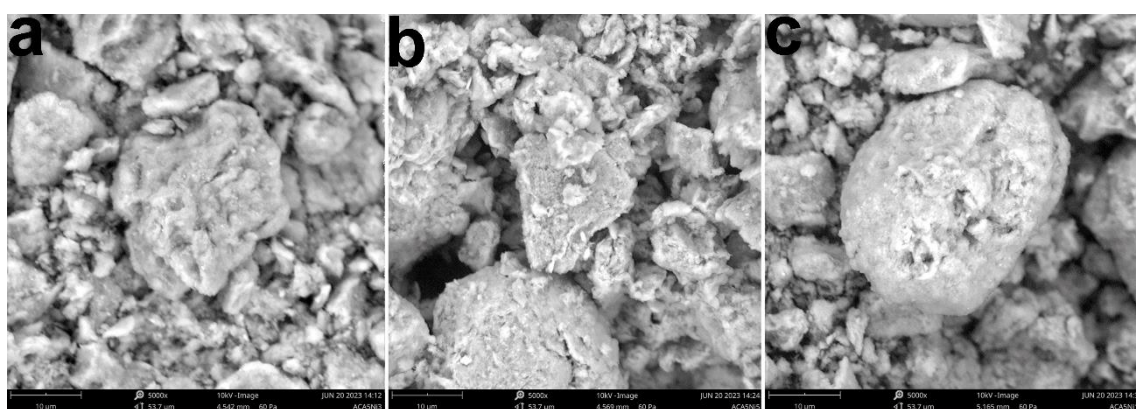


Figura 20 - Micrografias eletrônicas de varredura, com ampliação de 5000x, das amostras ACA5Ni3 (a), ACA5Ni5 (b) e ACA5Ni(10)

5.5 – Análise de fisissorção de N₂

Os resultados dos experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra natural e amostras acidificadas são mostrados na Tabela 12, indicando a eficiência do tratamento ácido no aumento da área superficial específica, com ganhos de até 186%, no caso da amostra ACA4. Nota-se um aumento na área superficial proporcional ao tempo de reação, atingindo o valor máximo em 4 h de tratamento ácido. Os tempos de reação mais longos levaram a uma diminuição nesses valores, mas ainda mantendo aumentos em relação à argila natural. O diâmetro de poros, entretanto, apresentou valores maiores nas amostras ACA5 e ACA6. Isso pode ser atribuído a, além da delaminação da montmorillonita, a abertura da estrutura limítrofe das lamelas da caulinita, havendo uma abertura das extremidades do sólido, lixiviando também íons Al³⁺.¹⁵⁸ Os volumes de

mesoporos apresentaram um crescimento proporcional ao tempo ao longo de toda série, indicando a eficiência do tratamento ácido.

Tabela 12 - Propriedades texturais da argila natural e argilas acidificadas

Amostra	Área superficial (m²g⁻¹)	Volume de mesoporo (17 a 3000 Å) (cm³g⁻¹)	Volume de microporos (cm³g⁻¹)	Diâmetro de poro (Å)
AC	81	0,1095	0,005004	61,94
ACA1	154	0,1698	0,007646	52,29
ACA2	216	0,4029	0,004524	79,49
ACA3	223	0,5111	0,002487	95,14
ACA4	231	0,4878	0,005035	89,31
ACA5	206	0,6195	0,005692	124,53
ACA6	186	0,6136	0,004802	135,24

No nome das amostras, AC corresponde à Argila Chocolate, e ACA_x indica argila submetida ao tratamento ácido, com x correspondendo ao tempo de tratamento em horas.

A Tabela 13 mostra as propriedades texturais das amostras de argila contendo níquel. É possível notar uma diminuição, sem tendência regular, nos valores de área superficial específica e volume de poros após a impregnação da espécie metálica, o que pode ser atribuído a um bloqueio dos poros do suporte pelas partículas de níquel. Entretanto, mesmo com a maior diminuição (amostra com 5% de Ni), os valores de área superficial específica, volume de mesoporos e diâmetro de poro ainda se mantêm superiores aos da argila natural.

Tabela 13 - Propriedades texturais obtidas para a argila natural, acidificada por 5h e posteriormente impregnadas com diferentes teores de níquel

Amostra	Área superficial (m²/g)	Volume de mesoporo (17 a 3000 Å) (cm³/g)	Volume de microporos (cm³/g)	Diâmetro de poro (Å)
AC	81	0,1095	0,005004	61,94
ACA5	206	0,6195	0,005692	124,52
ACA5Ni3	138	0,4391	0,005242	130,04
ACA5Ni5	127	0,1893	0,004443	65,92
ACA5Ni10	126	0,3630	0,004827	118,86

Para as amostras, AC corresponde à Argila Chocolate, ACA5 à argila submetida a 5h de tratamento, e as argilas que seguem a nomenclatura ACA5Ni_x indicam a impregnação, com x correspondendo à porcentagem de Ni.

Considerando os perfis das isotermas, as curvas foram classificadas como tipo de IVa, características de materiais mesoporosos, tanto para a argila natural, quanto para as argilas acidificadas. Observou-se a presença de histereses quando o diâmetro dos mesoporos superaram o diâmetro crítico de 40 Å. Ainda, as histereses foram identificadas como do tipo H3, característica de argilas e de agregados não-rígidos de materiais lamelares, indicando a presença de poros estreitos e em formato de fenda ou de macroporos.¹⁵⁹

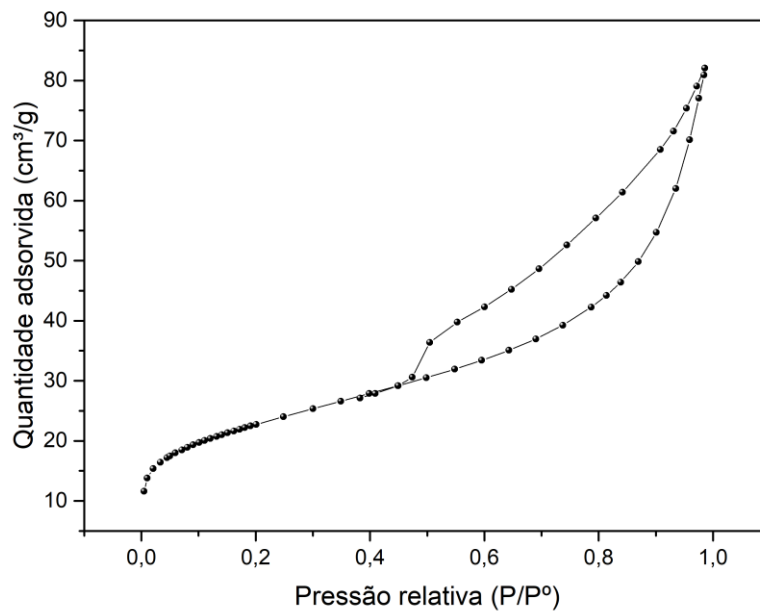
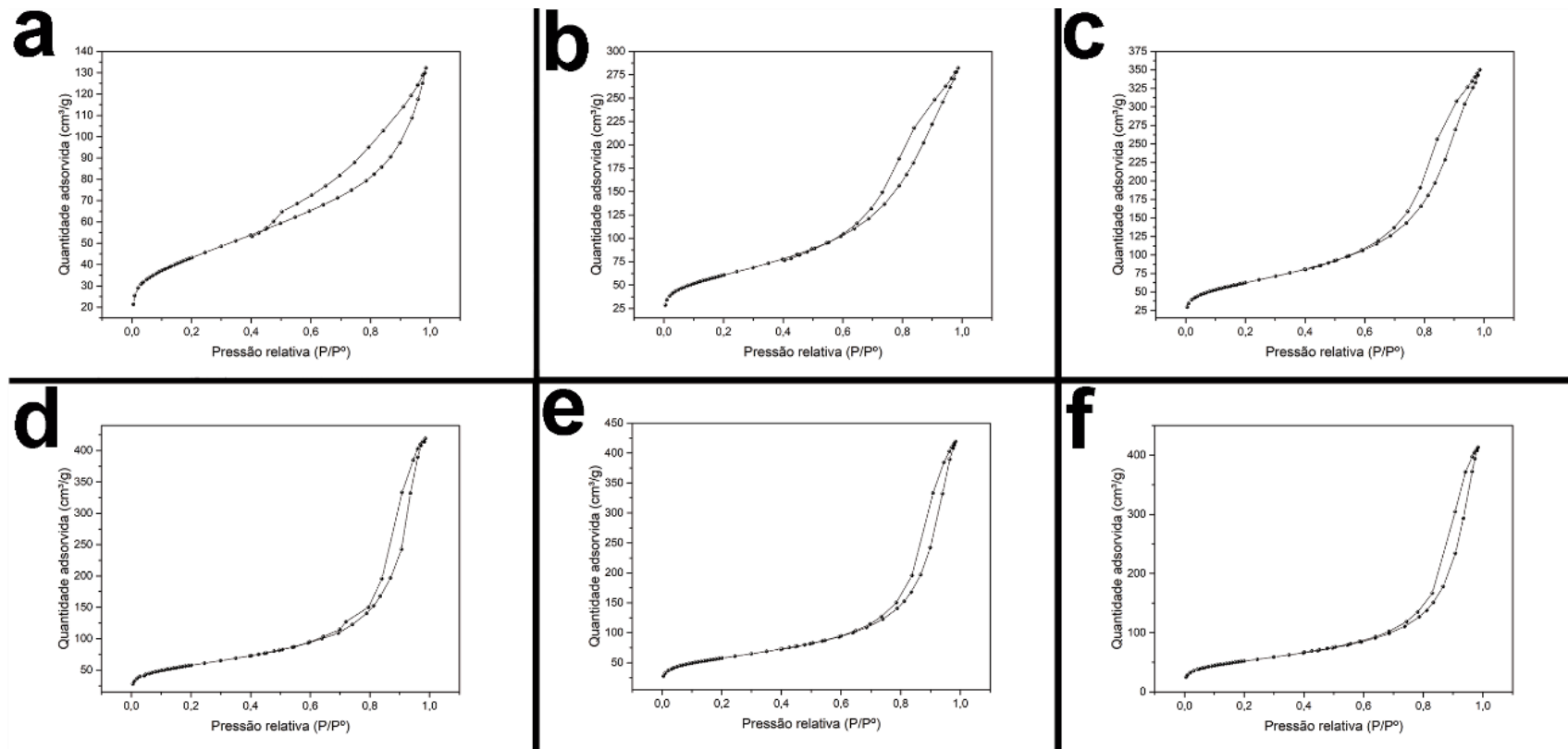


Figura 21 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ para a Argila Chocolate



Utiliza-se o código ACA_x. “ACA” corresponde a “Argila Chocolate Acidificada”, e o x identifica o tempo de tratamento em horas
 Figura 22 - Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras ACA1 (a), ACA2 (b), ACA3 (c), ACA4 (d), ACA5 (e) e ACA6 (f).

A partir das curvas de distribuição do tamanho de poros das amostras, os tamanhos de poros foram classificados conforme as recomendações da IUPAC, que considera como macroporos poros maiores que 50 nm (500 Å), mesoporos entre 2 nm (20 Å) e 50 nm, e como microporos poros menores que 2 nm¹⁵⁹. Foi constatado que a maior parte da porosidade da argila natural deve-se à presença de mesoporos e, também, macroporos e pequena quantidade de microporos, conforme Figura 23.

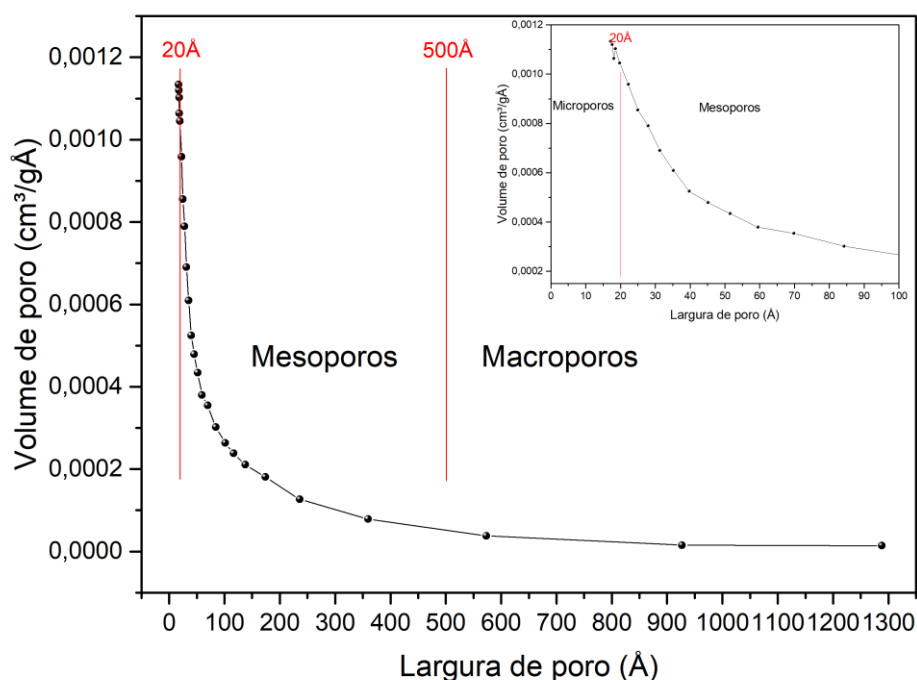


Figura 23 - Distribuição de tamanho de poros da Argila Chocolate

Após tratamento ácido, pode-se notar um aumento considerável no volume de mesoporos a partir de 2 h de tratamento. Isto indica a eficiência do tratamento ácido no processo de delaminação da argila e consequente aumento de área superficial específica, conforme observa-se na Figura 24. Esse aumento no volume de mesoporos é atribuído à criação de porosidade interparticular, ou seja, de espaços entre as partículas de argila, conforme indicado no primeiro terço da Figura 25.

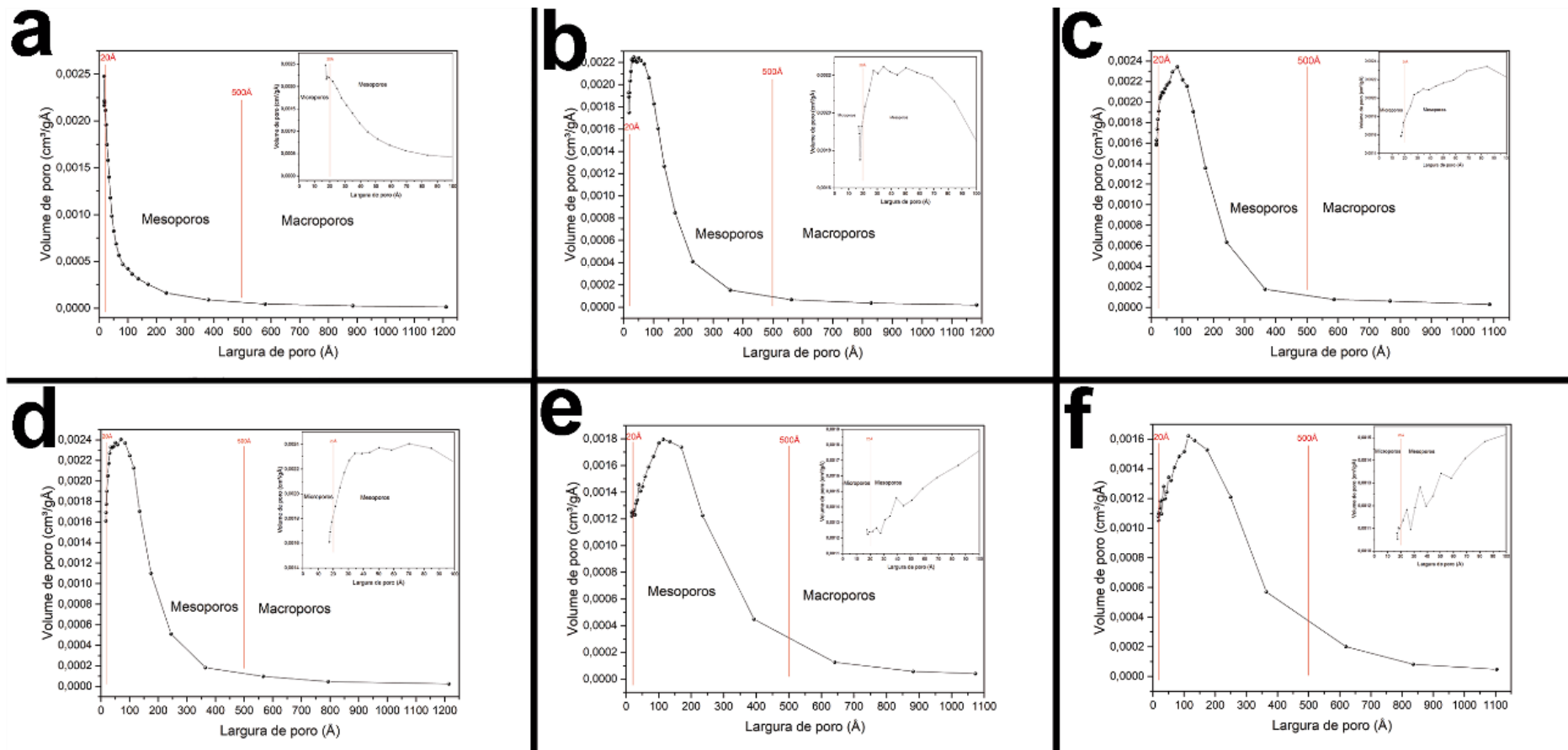


Figura 24 - Distribuição de largura de poros versus volume de poros para as amostras ACA1 (a), ACA2 (b), ACA3 (c), ACA4 (d), ACA5 (e) e ACA6 (f).

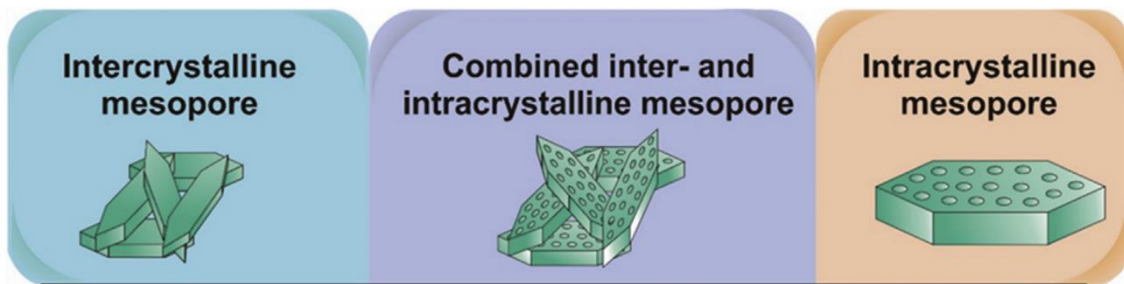


Figura 25 - Diferentes tipos de mesoporosidade em sólidos. (Adaptado de Maghfirah, et al., 2020¹⁶⁰)

Nas amostras acidificadas por 5 h e impregnadas com níquel, não foram verificadas mudanças no perfil de curva nem no formato da histerese, conforme Figura 26.

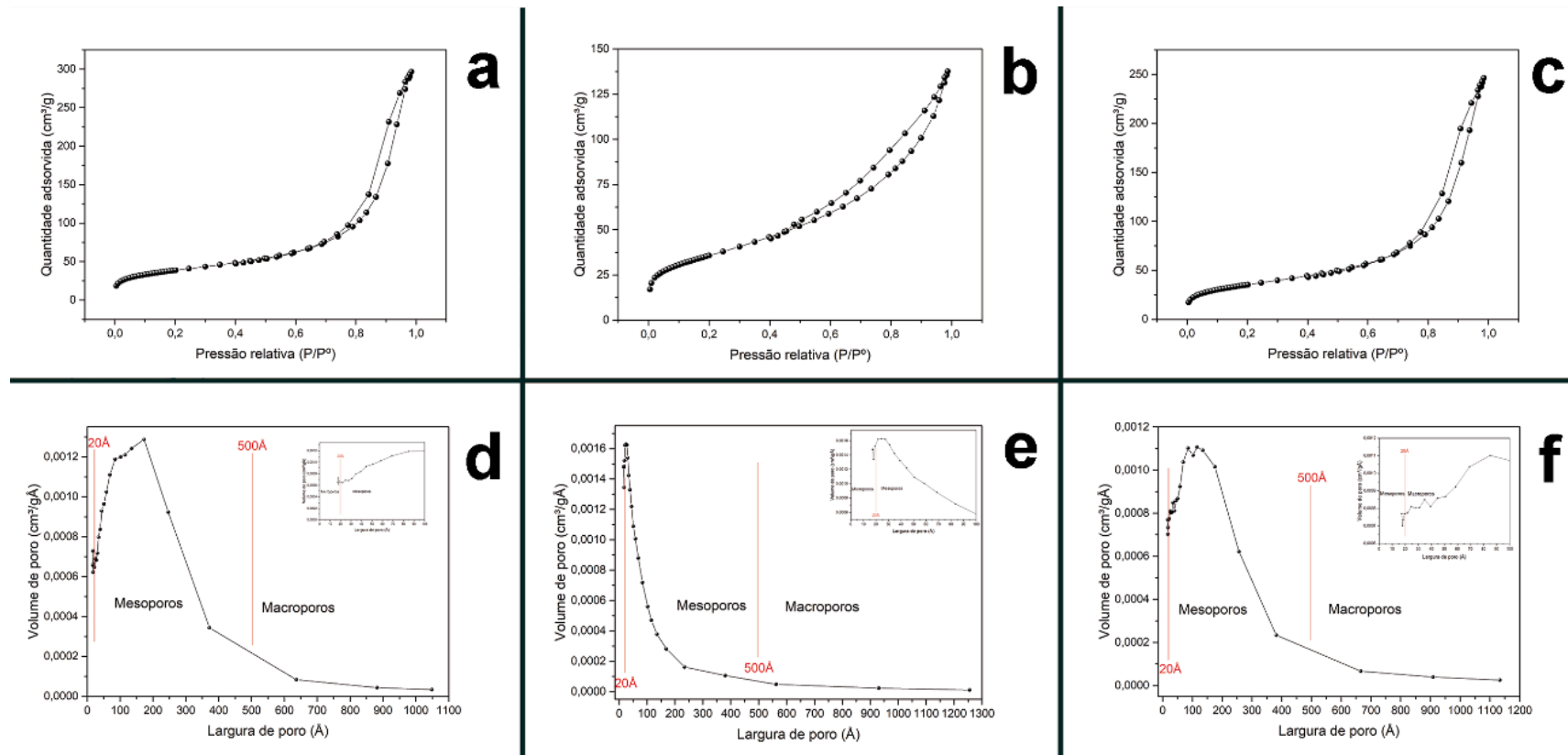


Figura 26 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de tamanho de poro versus volume de poro, para as amostras ACA5Ni3 (a, d), ACA5Ni5 (b, e) e ACA5Ni10 (c, f)

A Tabela 14 mostra as propriedades das argilas naturais impregnadas com níquel. Observa-se que os valores de área superficial específica não foram alterados, mas houve um aumento de até 95,4% no volume de microporos, no caso da amostra com 3% de metal. Entretanto, os valores de área após a impregnação do níquel são inferiores àqueles obtidos através do tratamento ácido, indicando a importância do tratamento ácido no aumento da área superficial e nas propriedades texturais do material.

Tabela 14 - Propriedades texturais para as amostras de argila natural e pós-impregnação de níquel

Amostra	Área superficial específica (m ² /g)	Volume de mesoporo (17 a 3000 Å) (cm ³ /g)	Volume de microporos (cm ³ /g)	Diâmetro de poro (Å)
AC	81	0,1095	0,005004	61,94
ACNi3	79	0,1204	0,009779	67,96
ACNi5	80	0,1146	0,009456	63,76
ACNi10	80	0,1240	0,007555	69,10

No nome das amostras, AC corresponde à Argila Chocolate natural, e Ni_y indica a porcentagem de níquel depositada.

5.6 – Dessorção de NH₃ sob temperatura programada

Os perfis de dessorção de amônia em temperatura programada das argilas acidificadas estão mostrados na Figura 27 e os valores de acidez, expressos como quantidade de matéria de amônia dessorvida estão relacionados na Tabela 15. À exceção da amostra ACA1, todos os catalisadores sofreram diminuição na quantidade total de sítios ácidos. Houve, também uma mudança na força dos sítios ácidos. De acordo com diversos trabalhos, os sítios que dessorvem amônia nas faixas de temperatura de 150 a 250 °C são classificados como fracos, de 250 a 350 °C como médios, de 350 a 500 °C como fortes, e em temperaturas maiores que 500 °C são classificados como muito fortes.^{161,162,163} A amostra natural apresenta sítios médios e muito fortes, enquanto as amostras ACA1 e ACA5 apresentam sítios fracos, e a amostra ACA3 apresenta sítios fortes; as demais amostras apresentam sítios médios e fortes, assim como a argila natural. Apesar da acidez total da amostra ACA5 ser a mais baixa da série, é a que apresenta maior faixa de distribuição de sítios ácidos em função da temperatura (foram identificados picos entre 171 e 974 °C), com três dos sítios classificados como muito fortes, em temperaturas acima de 500 °C. Considerando a importância de sítios ácidos nas reações de craqueamento que

acontecem durante a pirólise de biomassa, essa amostra foi escolhida para aplicação na pirólise.

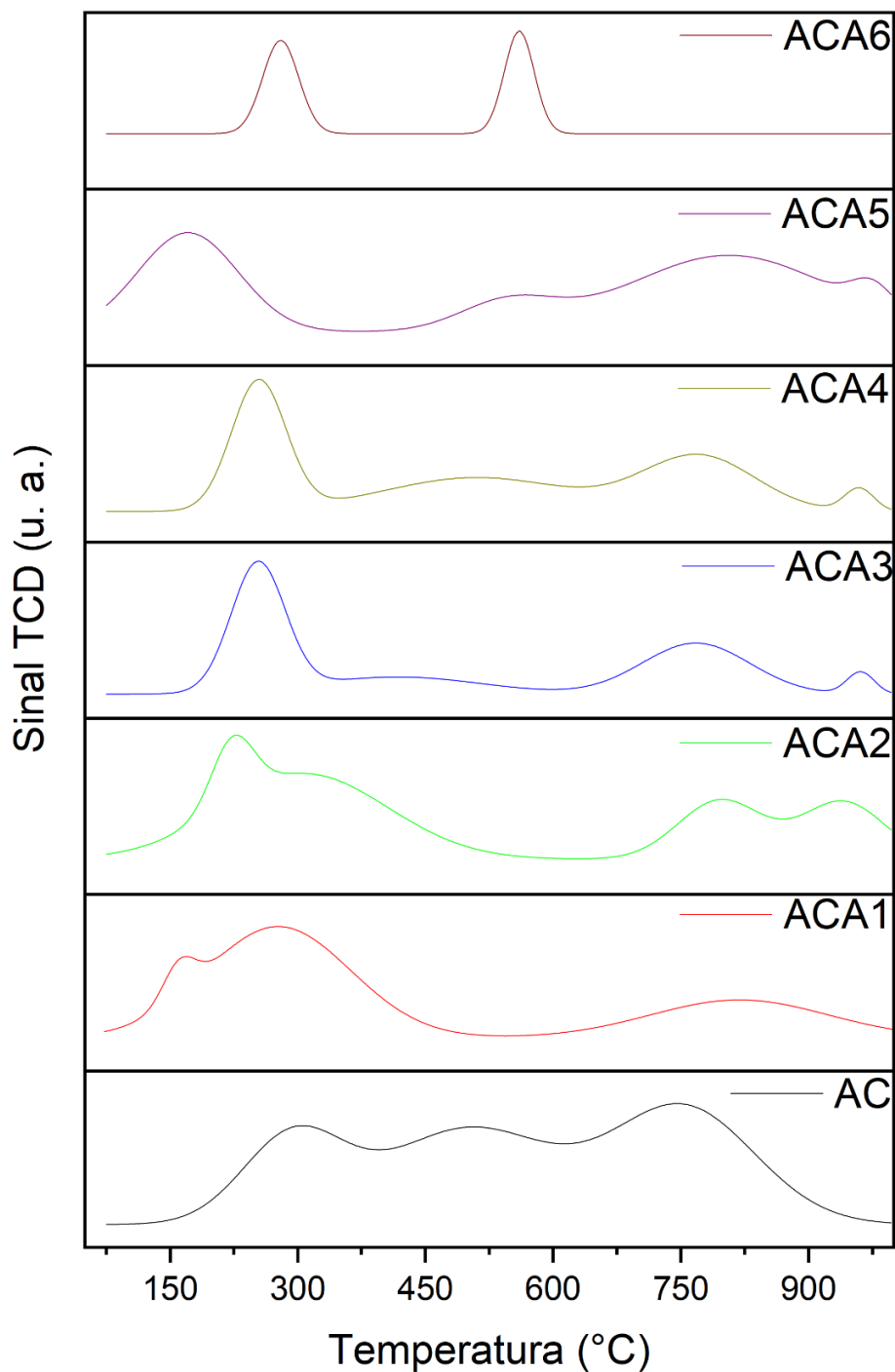


Figura 27 - Curvas de dessorção de NH₃ em função da temperatura para as argilas natural e acidificadas

Tabela 15 - Temperaturas referentes à dessorção de amônia e respectivas quantidades dessorvidas, para argilas acidificadas e natural

Amostra	Temperatura máxima do pico (°C)	Quantidade dessorvida de NH ₃ (μmol g ⁻¹)	Quantidade total de NH ₃ dessorvida (μmol g ⁻¹)
AC	294,41	61,36	293,9
	502,04	115,52	
ACA1	753,11	117	314,72
	160,69	11,5	
	277,08	165,64	
	818,92	137,56	
ACA2	223,29	19,33	193,9
	307,9	103,56	
	796,72	36,21	
ACA3	940,41	34,78	123,5
	253,48	53,36	
	417,33	22,74	
	767,85	42,71	
	961,27	4,67	
ACA4	254,29	37,65	108,6
	510,6	34,23	
	771,41	330,9	
	959,58	3,6	
ACA5	171,13	26,82	78,8
	546,97	7,36	
	806,5	41,87	
ACA6	974,97	2,72	177,1
	280,07	92,52	
	560,31	84,57	

No nome das amostras, AC corresponde à Argila Chocolate, A indica o tratamento ácido e o número corresponde ao tempo de tratamento ácido (horas).

5.7 – Análise termogravimétrica

A figura 28 mostra a curva de termogravimetria da Argila Chocolate. Foram identificados dois eventos de decomposição característicos do material. O primeiro (~50 a ~150 °C), é relativo à perda de materiais voláteis – umidade e gases - adsorvidas no material e a moléculas de água localizadas no espaço interlamelar da estrutura da argila. O segundo evento, com perda de 8,71% de massa, com começo em ~400°C e término em ~600°C, é relativo à desidroxilação de grupos terminais Si-OH na estrutura da montmorillonitas^{164,165,166}, bem como da conversão da caulinita em metacaulinita, também pela reação de desidroxilação. A mesma tendência é observada com as amostras após o tratamento ácido, apresentando variação no conteúdo de espécies voláteis adsorvidas.

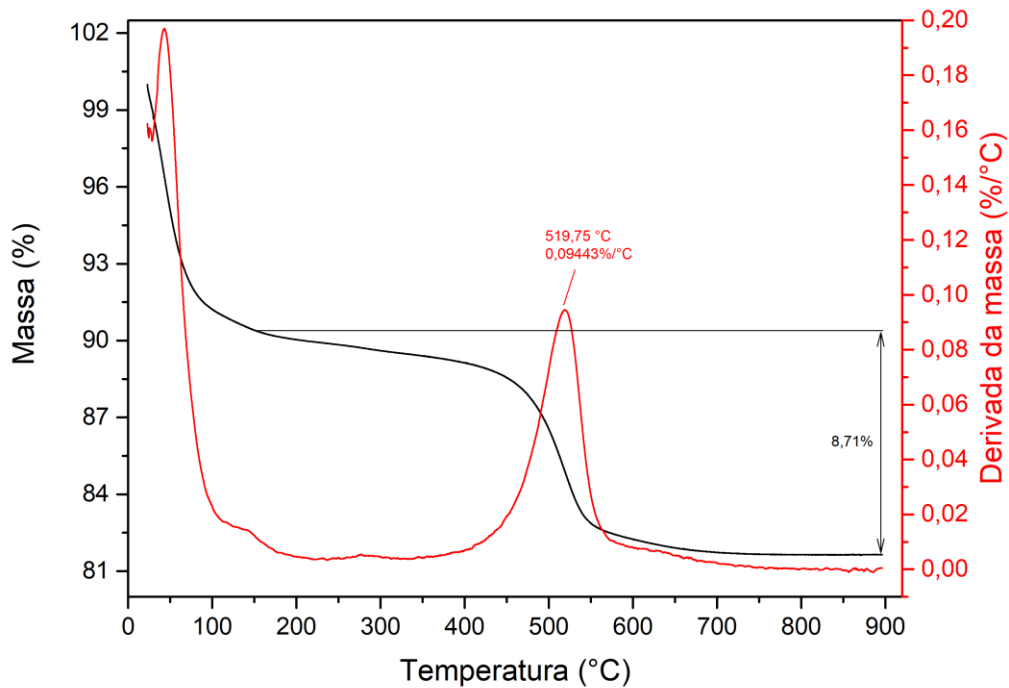


Figura 28 - Curva termogravimétrica para a Argila chocolate, sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

No caso das amostras de PEAD, constatou-se um único evento de perda de massa, iniciado em $397\text{ }^{\circ}\text{C}$, com término na decomposição completa do polímero, a $560\text{ }^{\circ}\text{C}$.

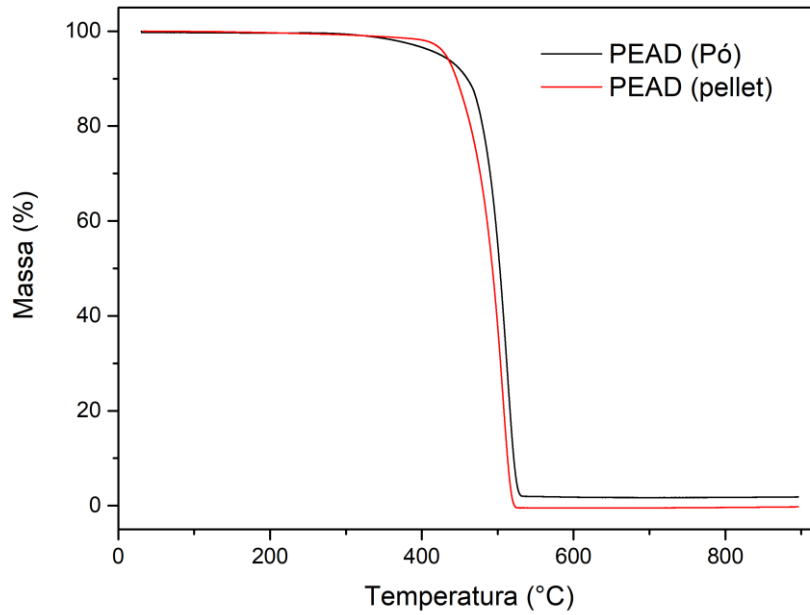


Figura 29 - Curva termogravimétrica para PEAD em pó e em pastilha, sob aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

Nas curvas da termogravimetria derivada dos polímeros, nota-se um alargamento no pico referente à amostra em pastilha (figura 30), o que é atribuído à fusão parcial da superfície do polímero, e posterior volatilização/decomposição dessa fase; esse efeito é atenuado na amostra em forma de pó, posto que o menor tamanho de partícula permite a melhor transferência de temperatura e volatilização do polímero^{102, 167}. Observa-se, também, que a variação da taxa de decomposição é baixa, de apenas 0,14%. Pode-se concluir, então, que a forma física (pastilha ou pó) não altera o comportamento térmico do polímero de maneira significativa.

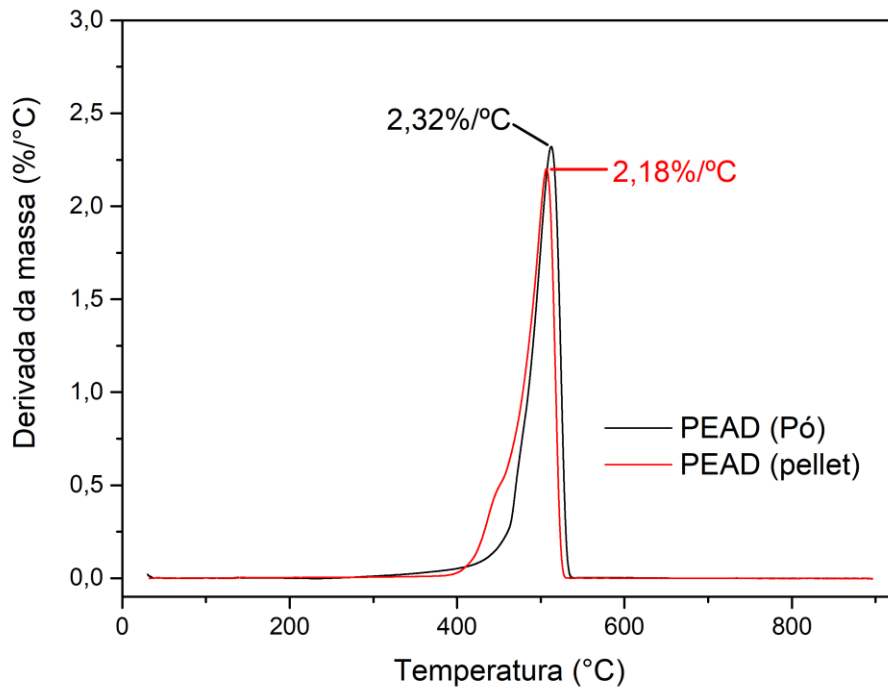


Figura 30 - Curvas termogravimétricas derivadas para a decomposição do PEAD

No caso da biomassa, são identificados três eventos distintos, com sobreposição de dois deles, além de um período pseudo-estacionário. O primeiro evento corresponde a uma perda de massa de 12,86%, referente principalmente à umidade, com taxa de decomposição máxima em 55,8 °C. De 200 a 450 °C, há a sobreposição de dois eventos, referentes à decomposição da hemicelulose (máximo de decomposição em 287,19°C) e celulose (máximo de decomposição em 357,79 °C)¹⁴², mas não é identificado o evento de decomposição da lignina. A perda de massa de ambos os eventos resulta em perda de 62,93% da massa inicial da amostra.

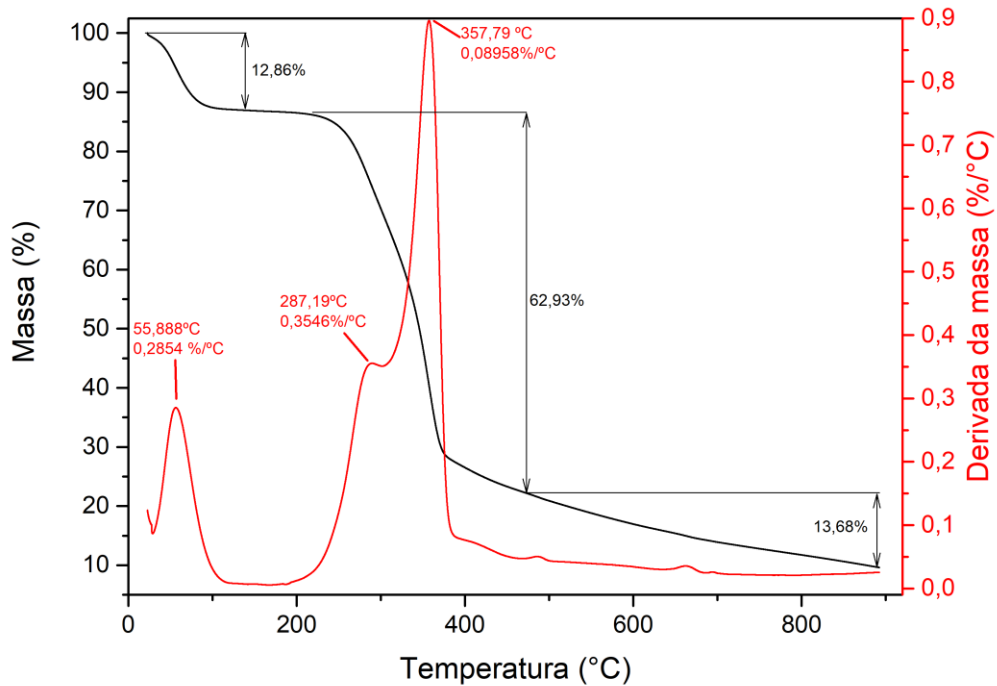


Figura 31 - Curvas termogravimétricas integral e derivada para a decomposição da biomassa de eucalipto

O mesmo comportamento é verificado quando a amostra é submetida a diferentes taxas de aquecimento. As perdas de massa máximas e as respectivas temperaturas são mostradas na Tabela 16. Observa-se que diferentes taxas de aquecimento levam a diferentes quantidades de resíduo sólido (bio-char), sendo que taxas mais lentas favorecem a decomposição do material sólido (Figura 32a).

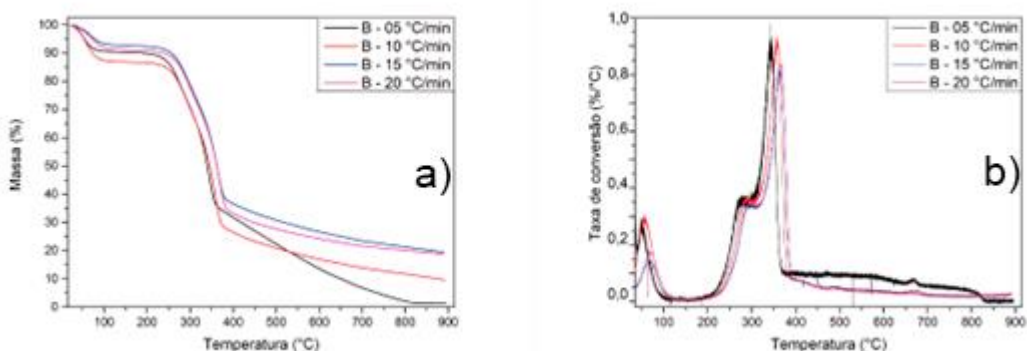


Figura 32 - Curvas termogravimétricas integrais (a) e derivadas (b) da biomassa de eucalipto, sob diferentes taxas de aquecimento (05, 10, 15 e 20°Cmin⁻¹)

Tabela 16 - Eventos de perda de massa identificados nas curvas termogravimétricas derivadas para a decomposição da biomassa

Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)	Pico 1 - Umidade		Pico 2 – Hemicelulose		Pico 3 – Celulose	
	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)
05	50	0,29	281	0,37	344	0,93
10	56	0,29	287	0,35	358	0,90
15	68	0,15	297	0,34	363	0,82
20	70	0,18	297	0,35	367	0,84

Quanto às amostras acidificadas e impregnadas com níquel (Figura 33), as variações de perda de massa são baixas (entre 7,64 e 6,09%) e se referem apenas à perda de umidade inerente ao material (temperatura ambiente - ~150 °C). A perda de massa é lenta, sem um pico definido na análise derivada, até cerca de 750 °C. Este evento pode ser atribuído à transformação da caulinita em metacaulinita, indicando que a transformação não foi completa durante o processo de calcinação do material, conforme Figura 11, onde verifica-se a supressão dos picos relativos à caulinita e surgimento de sinais amorfos, atribuídos à metacaulinita¹⁶⁸, em concordância com os resultados de difração de raios X. .

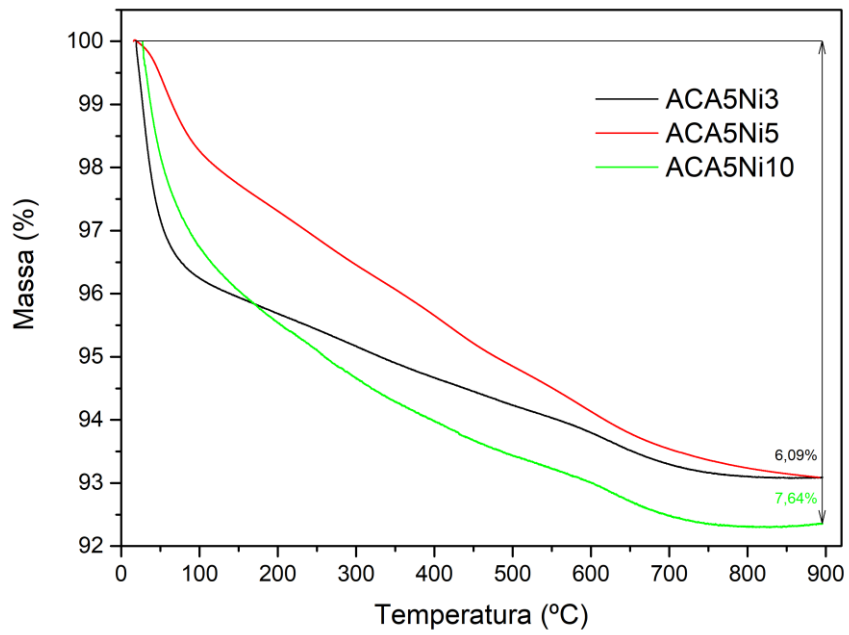


Figura 33 - Curvas termogravimétricas integrais para as amostras de argila acidificadas por 5h e impregnadas com níquel, sob taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

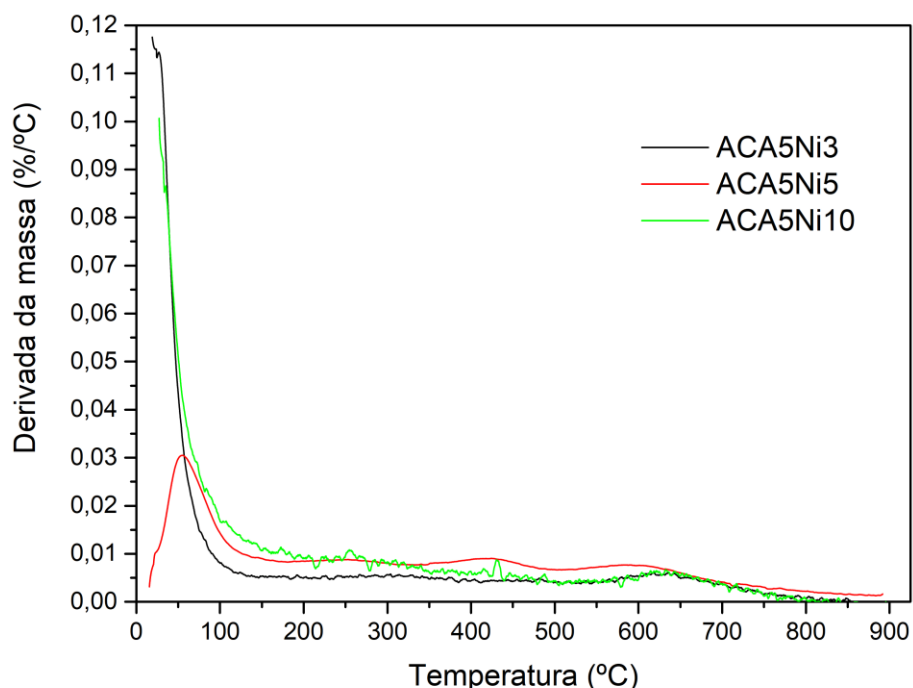


Figura 34 - Curvas termogravimétricas derivadas para amostras de argila acidificadas por 5h e impregnadas com níquel, sob taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹

Ao submeter a biomassa à decomposição térmica, em conjunto com a Argila Chocolate, verifica-se que, exceto na taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, em que a massa residual é de 9,36%, a biomassa se decompõe completamente (Figura 35). Esse resíduo é atribuído a resíduos gerados pela biomassa, visto que a massa do catalisador é subtraída das curvas. Ao analisar as curvas de termogravimetria derivada correspondentes a esses experimentos (Figura 36), observam-se os mesmos picos atribuídos à perda de umidade, decomposição de celulose e hemicelulose, além de um quarto pico, que se estende a temperaturas ao redor de 500 °C, atribuído à decomposição térmica da lignina¹⁴². Esse quarto pico não se faz presente na taxa de aquecimento de 05 °C min⁻¹, indicando que a massa residual é proveniente da lignina que não foi decomposta nessa taxa de aquecimento.

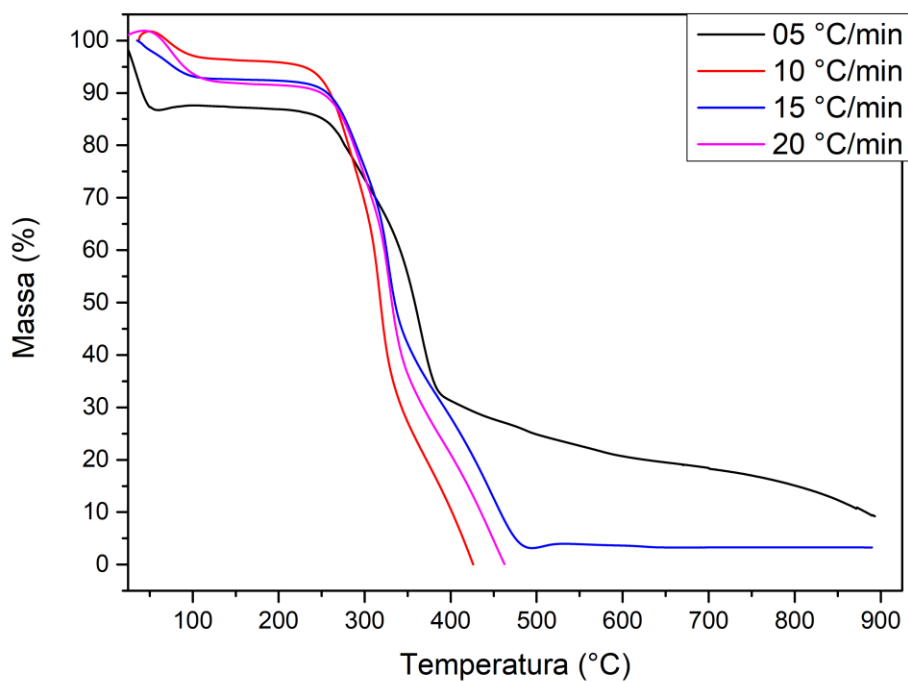


Figura 35 - Curvas termogravimétricas integrais da decomposição da biomassa sob ação de Argila chocolate em diferentes taxas de aquecimento.

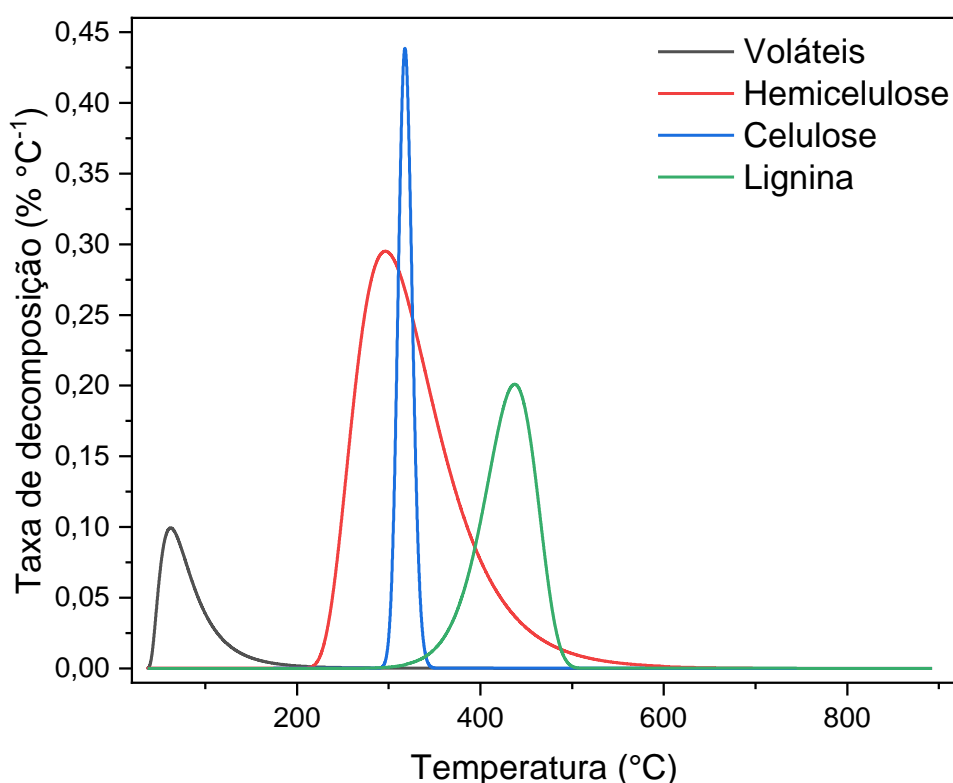


Figura 36 - Curva termogravimétrica derivada deconvoluída para a pirólise de biomassa sob ação da Argila chocolate sob taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Em comparação à decomposição térmica da biomassa, a decomposição da hemicelulose apresenta variação de temperatura negligenciável (~7°C mais baixa, em média). Entretanto, foram obtidas taxas de decomposição maiores que aquelas da decomposição térmica da biomassa em taxas de aquecimento superiores a 5 °C min⁻¹, com destaque para a taxa de 10°Cmin⁻¹, em que a decomposição passa por um aumento de 0,24% °C⁻¹.

No caso da celulose, a taxa de 5°C min⁻¹ apresenta uma T_{max} 20 °C mais alta, com taxa de decomposição 0,17%°C⁻¹ mais lenta. Nas outras taxas de aquecimento, há diminuição da T_{max}. Nas taxas de 10, 15 e 20 °Cmin⁻¹, a diminuição é de 38,79; 35,82 e 39,5 °C, respectivamente, indicando que a presença da Argila Chocolate facilita a decomposição da celulose nessas taxas de aquecimento. A mesma conclusão pode ser obtida através das taxas de decomposição. Na taxa de aquecimento de 05 °C min⁻¹, a taxa de decomposição é 0,16%°C⁻¹ mais lenta, enquanto as taxas de aquecimento superiores apresentam decomposição 0,65, 0,42 e 0,41%°C⁻¹ mais rápida, além de

apresentarem a decomposição da lignina. Esses resultados indicam que as taxas de aquecimento mais altas levam a maiores rendimentos dos produtos de pirólise.

Tabela 17 - Temperaturas máximas e taxas de decomposição máximas obtidas sob diferentes taxas de aquecimento obtidas por termogravimetria derivada da biomassa sob ação da Argila Chocolate

Taxa de aquecimento (°C/min)	Pico 1 - Espécies voláteis		Pico 2 - Hemicelulose		Pico 3 - Celulose		Pico 4 - Lignina	
	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)
05	36	- 0,50	280	-0,29	364	-0,77	-	-
10	70	- 0,16	280	-0,59	319	-1,55	426	-0,48
15	71	- 0,10	284	-0,43	327	-1,25	451	-0,41
20	76	- 0,26	290	-0,50	327	-1,25	453	-0,38

No caso da decomposição do eucalipto sobre a argila tratada por 5 h, pode-se observar que a única taxa de aquecimento capaz de decompor completamente o substrato é a de 20 °C min⁻¹, com rendimentos de bio-char de 9,43, 21,07 e 12,23 %, nas taxas de aquecimento de 05, 10 e 15 °C min⁻¹. conforme Figura 37.

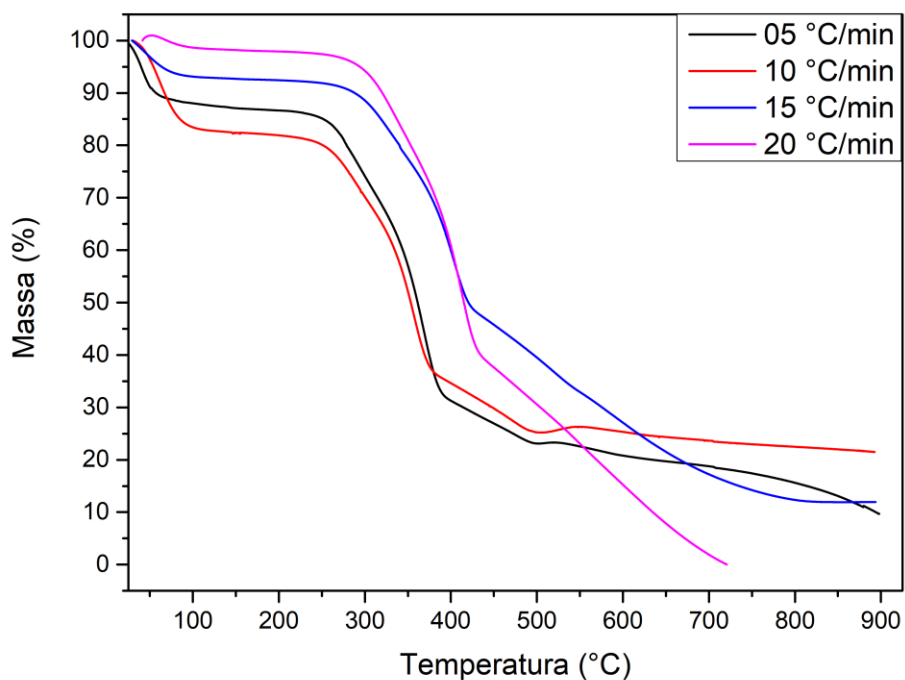


Figura 37 - Curvas termogravimétricas para a decomposição de resíduos de eucalipto sob ação de ACA5

Avaliando as curvas derivadas (Figura 38), obtêm-se as informações expostas na tabela 18. Em comparação com os resultados da pirólise dos resíduos de eucalipto conduzido sobre a argila natural, a decomposição da hemicelulose, na pirólise sobre a amostra ACA5 ocorre em temperaturas superiores (em média, 35 °C mais altas), com taxas de decomposição inferiores, de até 0,20%°C⁻¹.

Tabela 18 - Temperaturas máximas e taxas de decomposição máximas em diferentes taxas de aquecimento obtidas por termogravimetria de biomassa sob ação de ACA5

Taxa de aquecimento (°C/min)	Pico 1 - Espécies voláteis		Pico 2 - Hemicelulose		Pico 3 - Celulose		Pico 4 - Lignina	
	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)
05	40	- 0,45	297	-0,31	369	-0,82	-	-
10	60	- 0,40	299	-0,29	357	-0,68	-	-
15	44	- 0,17	342	-0,26	407	-0,76	522	-0,14
20	67	- 0,08	338	-0,32	414	-1,56	551	-0,17

A mesma tendência é observada na decomposição da celulose e da lignina, não ocorrendo decomposição em taxas mais baixas. Esse efeito reduzido pode ser atribuído à menor acidez da argila tratada, em relação à argila natural, não sendo efetiva na rutura das ligações nos biopolímeros.

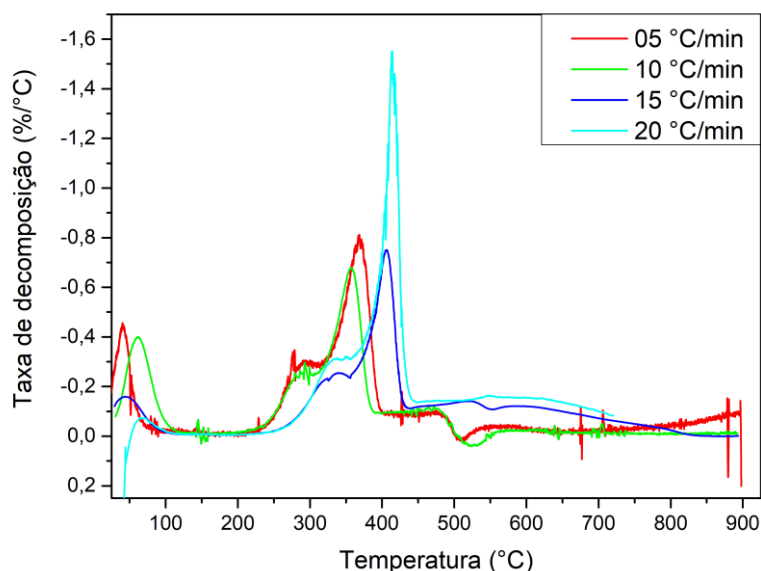


Figura 38 - Curvas termogravimétricas derivadas para a decomposição de biomassa sob ação de ACA5

Sob efeito das argilas tratadas por 5 h e impregnadas com níquel, os resíduos de eucalipto são totalmente decompostos, em todas as taxas de aquecimento (Figura 39). Em específico, sob os catalisadores ACA5Ni5 e ACA5Ni10, a decomposição completa da biomassa ocorre em apenas três eventos, sem a presença do quarto evento, comumente atribuído à decomposição da lignina. Em comparação à argila acidificada, isso pode ser explicado pelos efeitos sinérgicos das partículas de NiO depositadas no catalisador, promovendo reações de isomerização, depolimerização, craqueamento, desidratação, desoxigenação, decarbonilação e hidrólise, causando a sobreposição dos eventos de decomposição da celulose e da lignina. Isto ocorre porque a decomposição da hemicelulose não se sobrepõe aos outros eventos. Os dois primeiros eventos se mantêm, enquanto o quarto evento, da lignina, é antecipado e sobreposto ao da celulose.^{169,170} As temperaturas e taxas de decomposição da biomassa estão expostas nas Tabelas 19 a 21. A variação de temperatura e de taxas de decomposição entre as espécies apresenta baixa variação, apresentando valores médios máximos de diferença na faixa de 8 °C, na T_{max} da decomposição de

hemicelulose, e de 0,02% na taxa de conversão média. No caso do evento da celulose junto à lignina, a T_{max} varia 10 °C entre as amostras, enquanto a taxa de decomposição varia 0,12%. Sobre todos os catalisadores contendo de níquel, as T_{max} de liberação de espécies voláteis são, em média, 15 °C mais baixas do que a encontrada no processo sem catalisador. Esse aumento na T_{max} também é verificado com os componentes da biomassa. Na hemicelulose, a T_{max} é, em média, 25°C maior; no evento sobreposto de lignina e celulose, 19 °C mais alto do que o atribuído à celulose na decomposição não-catalítica. Nas taxas máximas de decomposição, a variação média da decomposição da hemicelulose é 0,03% maior; mas na sobreposição de celulose e lignina, o aumento é de 0,05%.

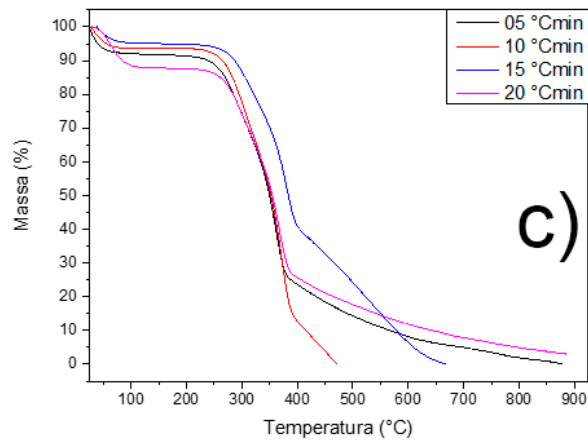
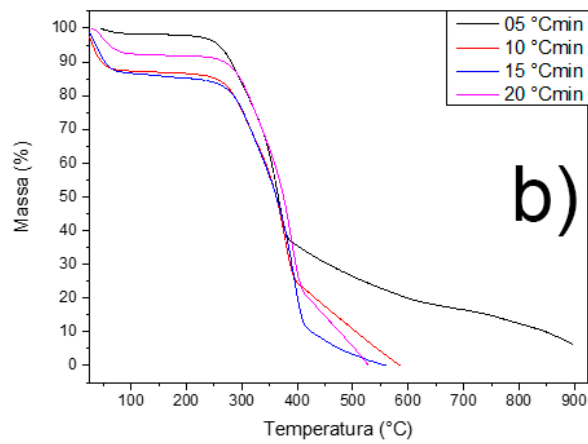
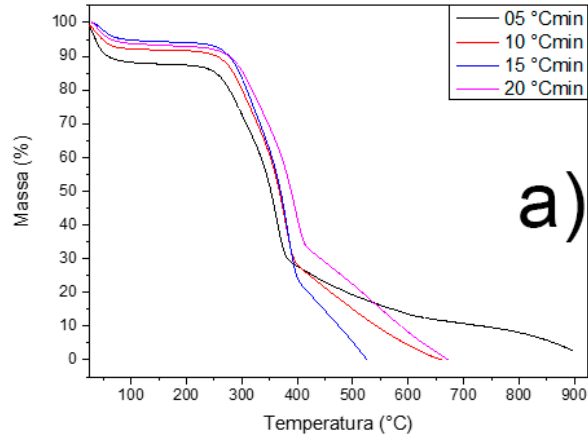


Figura 39 - Curvas termogravimétricas integrais para a decomposição de biomassa sob ACA5Ni3 (a), ACA5Ni5 (b) e ACA5Ni10 (c) em diferentes taxas de aquecimento

Tabela 19 - Temperaturas máximas e taxas de decomposição máximas para a decomposição da biomassa sob ação de ACA5Ni3

Taxa de aquecimento (°C/min)	Pico 1 - Espécies voláteis		Pico 2 - Hemicelulose		Pico 3 - Celulose		Pico 4 - Lignina	
	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)
5	33	-0,38	306	-0,37	363	-0,85	-	-
10	41	-0,21	312	-0,37	377	-0,89	-	-
15	44	-0,14	314	-0,42	383	-1,01	-	-
20	40	-0,19	321	-0,35	397	-0,75	-	-

Tabela 20 - Temperaturas máximas e taxas de decomposição máximas para a decomposição da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni5

Taxa de aquecimento (°C/min)	Pico 1 - Espécies voláteis		Pico 2 - Hemicelulose		Pico 3 - Celulose		Pico 4 - Lignina	
	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)
5	46	-0,09	295	-0,36	366	-0,92	-	-
10	30	-0,42	308	-0,36	376	-0,88	-	-
15	38	-0,35	325	-0,41	393	-0,97	-	-
10	48	-0,20	326	-0,42	391	-1,00	-	-

Tabela 21 - Temperaturas máximas e taxas de decomposição máximas para a decomposição da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni10

Taxa de aquecimento (°C/min)	Pico 1 - Espécies voláteis		Pico 2 - Hemicelulose		Pico 3 - Celulose		Pico 4 - Lignina	
	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)
5	-	-	297	-0,40	361	-1,00	-	-
10	-	-	311	-0,50	373	-1,16	-	-
15	-	-	315	-0,33	383	-0,80	550	-0,19
20	63	-0,27	301	-0,40	366	-0,86	-	-

Figura 40 - Curvas termogravimétricas derivadas para a decomposição de biomassa de eucalipto sob ACA5Ni3 (a), ACA5Ni5 (b) e ACA5Ni10 (c) sob diferentes taxas de aquecimento

A curva termogravimétrica da decomposição de mistura 1:0,5:0,5 catalisador:biomassa:plástico sobre o catalisador ACA5Ni3 é apresentada na Figura 41. De maneira similar aos experimentos anteriores, apenas a taxa de aquecimento de 05 °C min⁻¹ não conduziu à decomposição completa da biomassa. Nas curvas termogravimétricas derivadas (Figura 42), são encontrados, novamente, quatro eventos. O primeiro pico é atribuído à perda de espécies voláteis, o segundo à decomposição da hemicelulose, o terceiro à decomposição da celulose. O quarto evento é são atribuídos à decomposição da lignina e ao único estágio de decomposição do polímero, sobrepostos em faixa de temperatura semelhante. Na Tabela 22, são mostrados os valores de temperatura e taxa de decomposição máxima.

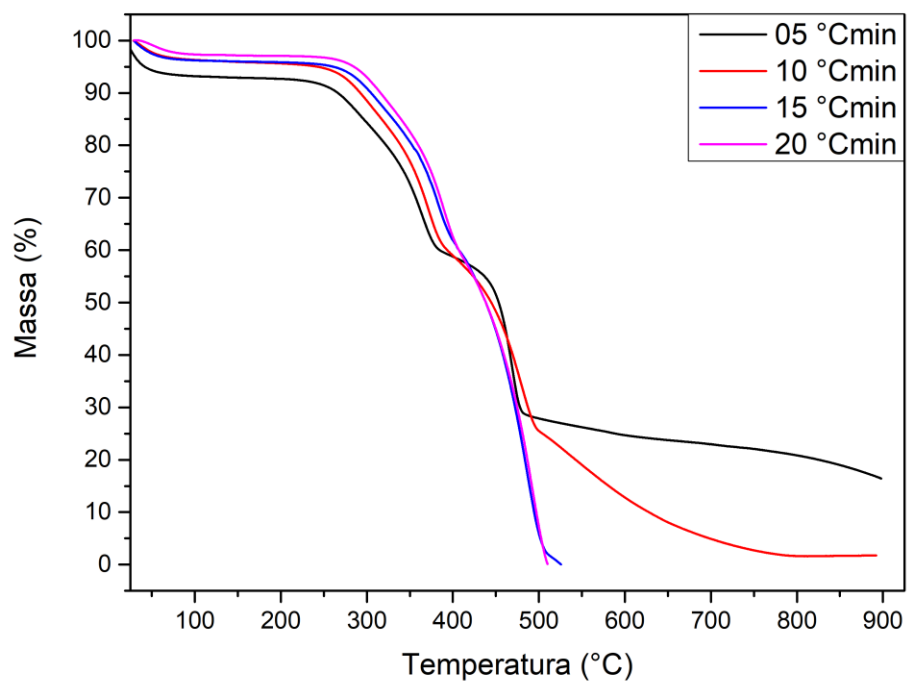


Figura 41 - Curvas termogravimétricas integrais para a decomposição simultânea de resíduos de eucalipto e PEAD em pó sob ação de ACA5Ni3, em proporção biomassa:polímero:catalisador 0,5:0,5:1 sob diferentes taxas de aquecimento

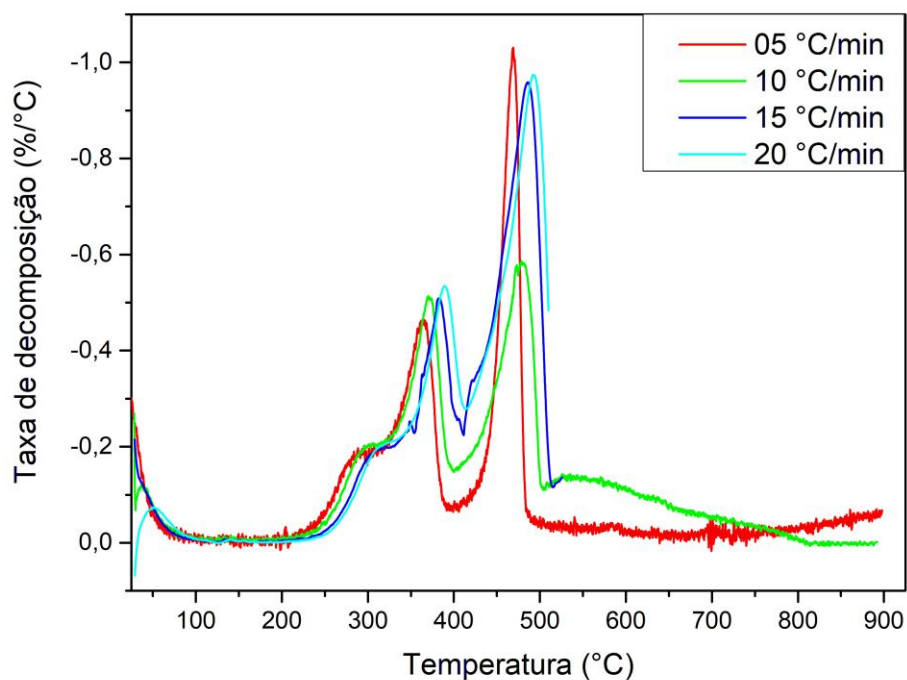


Figura 42 - Curvas termogravimétricas derivadas para a decomposição simultânea de biomassa e PEAD em pó sob ação de ACA5Ni3 na proporção biomassa:plástico:catalisador 0,5:0,5:1 sob diferentes taxas de aquecimento

Tabela 22 - Temperaturas e taxas de conversão máximas para a decomposição da mistura 1:1 de biomassa e PEAD, sob ação do catalisador ACA5Ni3

Taxa de aquecimento (°C/min)	Pico 1 - Espécies voláteis		Pico 2 - Hemicelulose		Pico 3 - Celulose		Pico 4 – PEAD+lignina	
	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)	T _{max} (°C)	% _{max} (%/°C)
5	-	-	299	-0,21	365	-0,47	468	-1,03
10	39	-0,13	300	-0,21	371	-0,51	480	-0,59
15	-	-	312	-0,20	385	-0,52	487	-0,97
20	51	-0,18	318	-0,21	391	-0,54	491	-0,98

5.8 – Métodos de avaliação termocinética

Na avaliação da decomposição térmica da biomassa através dos diferentes métodos aplicados, foram encontrados os valores expostos na Tabela 23. No caso da pirólise da biomassa, alguns valores de E_a foram negativos, ou com valores de R^2 considerados inadequados para o uso dos modelos (Tabela 23). Os valores de E_a em diferentes graus de decomposição (α) foram considerados válidos caso cumpram os seguintes parâmetros: valores positivos cujo coeficiente de determinação R^2 esteja entre 0,9999 e 0,8880.

A necessidade de utilizar apenas valores positivos de E_a surge da seguinte suposição¹⁷¹: para uma reação reversível em múltiplas etapas, descrita pela Equação 15, E_a geral do processo é descrita pelas Equação 16 e 17.

$$k_r = \frac{k_a k_b}{k'_a} \quad 15$$

$$E_a = E_a(a) + E_a(b) - E'_a(a) \quad 16$$

$$E_a(a) + E_a(b) < E'_a(a) \therefore E_a < 0 \quad 17$$

Portanto, um valor negativo da energia de ativação é indicativo de que a reação reversa (descrita por k'_a e E'_a) é mais sensível à variação de temperatura do que o conjunto das reações diretas (descritas por k_a , k_b e $E_a(a)$ e $E_a(b)$), indicando um aumento na taxa de conversão da reação inversa, em detrimento da taxa de reação direta. Portanto, os valores de $E_a < 0$ obtidos pelos métodos isoconversionais devem ser descartados, tendo em vista que a complexidade dos processos cinéticos, que geram esses valores, não pode ser descrita adequadamente pelos métodos. Valores negativos podem ser aceitos, entretanto, para descrever processos de cristalização ou resfriamento.

Além disso, seguindo as recomendações do ICTAC, apenas valores de α entre 0,2 e 0,9 são considerados válidos, levando em consideração as limitações de erros experimentais acontecerem majoritariamente em faixas alheias a esses valores¹⁷². Os valores de E_a que se adequem a esses parâmetros se encontram em **negrito** nas respectivas tabelas.

Considerando os diferentes eventos de decomposição, advindos dos diferentes biopolímeros componentes da biomassa, pode-se inferir que o processo de

decomposição térmica não obedece a um único mecanismo de reação. Além disso, pode-se concluir que esses mecanismos não podem ser descritos por uma única etapa reacional, tornando os métodos isoconversionais – por definição, baseados em uma única taxa de reação, ou por uma única etapa – inadequados para a aquisição de informações cinéticas, como a E_a , ou o fator pré-exponencial, assim como dos modelos reacionais $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$, obtidos diretamente dos valores de E_a .¹⁷² Os anexos 1 a 3 apresentam os gráficos dos métodos de Flynn-Wall-Ozawa, Friedman e Kissinger-Akahira-Sunose, com as respectivas linhas de regressão.

Tabela 23 - Valores de E_a e R^2 obtidos para a avaliação termocinética da pirólise de biomassa

Modelos empregados								
Flynn-Wall-Ozawa			Friedman			Kissinger-Akahira-Sunose		
α	E_a (kJ/mol)	R^2	α	E_a (kJ/mol)	R^2	α	E_a (kJ/mol)	R^2
0,05	46,19	0,6121	0,05	12,50	0,3827	0,05	40,64	0,5499
0,10	-1,62	0,0176	0,10	-14,44	0,6175	0,10	-8,42	0,3279
0,15	10,45	0,0561	0,15	1,00	0,0005	0,15	2,02	0,0022
0,20	96,02	0,3507	0,20	86,04	0,3247	0,20	89,92	0,3069
0,25	125,25	0,3625	0,25	115,11	0,3468	0,25	115,91	0,3276
0,30	119,72	0,2582	0,30	110,51	0,2443	0,30	110,18	0,2277
0,35	119,56	0,2088	0,35	111,08	0,1975	0,35	109,82	0,1822
0,40	153,50	0,2632	0,40	144,41	0,2553	0,40	143,56	0,2382
0,45	224,85	0,4513	0,45	213,67	0,4483	0,45	214,73	0,4287
0,50	285,02	0,6544	0,50	271,41	0,6565	0,50	274,77	0,6377
0,55	312,00	0,7680	0,55	297,49	0,7723	0,55	301,64	0,7558
0,60	331,32	0,7694	0,60	316,78	0,7747	0,60	320,86	0,7579
0,65	233,28	0,2268	0,65	225,03	0,2259	0,65	222,73	0,2110
0,70	-79,76	0,5968	0,70	-87,33	0,6421	0,70	-90,72	0,6566
0,75	-44,62	0,6902	0,75	-53,56	0,7629	0,75	-56,06	0,7778
0,80	-35,64	0,7063	0,80	-44,94	0,7915	0,80	-47,61	0,8096
0,85	-42,22	0,7472	0,85	-51,71	0,8139	0,85	-55,06	0,8330
0,90	-65,42	0,7589	0,90	-75,01	0,8040	0,90	-79,51	0,8221
0,95	-133,32	0,5884	0,95	-142,77	0,6245	0,95	-149,15	0,6412

Em todos os casos, nota-se uma mudança de tendência na E_a (de inclinação das linhas de regressão) em $\alpha = 0,65$; além disso, existem pontos que não se ajustam ao modelo. A mudança de tendência nas linhas de regressão pode ser atribuída à mudança da etapa determinante na cinética do processo global. Isto pode ser correlacionado com os processos de decomposição dos biopolímeros componentes da biomassa e dos compostos intermediários.

A Tabela 24 mostra os valores encontrados na pirólise da biomassa sobre o catalisador AC. Os únicos valores que cumprem os requisitos para validação são aqueles correspondentes a $\alpha = 0,20$, destacados em negrito, indicando que a presença do catalisador altera as reações no início da decomposição da biomassa, de modo que os modelos passam a representar a reação. Nos anexos 4 a 6, estão apresentados os gráficos referentes a cada um dos métodos. Pode-se observar uma mudança de tendência na inclinação das linhas de regressão a partir de $\alpha 0,30$, em todos os casos, indicando uma nova mudança nas etapas determinantes da cinética de reação, proporcionada pelos sítios ácidos da argila.

Tabela 24 - Valores de E_a e R^2 encontrados para a pirólise catalítica da biomassa sob ação da Argila Chocolate

Modelos empregados								
Flynn-Wall-Ozawa			Friedman			Kissinger-Akahira-Sunose		
α	E_a (kJ/mol)	R^2	α	E_a (kJ/mol)	R^2	A	E_a (kJ/mol)	R^2
0,05	3,01	0,1058	0,05	-15,52	0,9627	0,05	-3,50	0,1254
0,10	6,68	0,7563	0,10	-9,39	0,8935	0,10	0,00	0,0000
0,15	51,98	0,8199	0,15	43,73	0,8082	0,15	43,28	0,7596
0,20	180,99	0,9349	0,20	174,26	0,9538	0,20	171,80	0,9283
0,25	235,05	0,8317	0,25	226,19	0,8211	0,25	225,63	0,8210
0,30	192,91	0,3823	0,30	178,43	0,3369	0,30	183,31	0,3586
0,35	4,56	0,0003	0,35	-14,52	0,0027	0,35	-5,17	0,0003
0,40	-73,45	0,1337	0,40	-90,62	0,1937	0,40	-83,33	0,1657
0,45	-80,59	0,2595	0,45	-96,13	0,3418	0,45	-90,60	0,3068
0,50	-75,21	0,3013	0,50	-89,83	0,3909	0,50	-85,32	0,3566
0,55	-67,86	0,2870	0,55	-81,89	0,3796	0,55	-78,06	0,3471
0,60	-53,18	0,1923	0,60	-66,61	0,2771	0,60	-63,46	0,2528
0,65	-27,95	0,0570	0,65	-40,76	0,1142	0,65	-38,33	0,1016
0,70	0,53	0,0000	0,70	-11,68	0,0106	0,70	-10,03	0,0079

0,75	6,10	0,0033	0,75	-5,96	0,0031	0,75	-4,71	0,0020
0,80	-33,30	0,2503	0,80	-44,99	0,3852	0,80	-44,70	0,3737
0,85	-28,18	0,5001	0,85	-39,35	0,6741	0,85	-40,48	0,6691
0,90	-19,34	0,6247	0,90	-30,53	0,8163	0,90	-32,92	0,8213
0,95	-16,30	0,6560	0,95	-27,73	0,8550	0,95	-30,84	0,8646

Os valores encontrados para a decomposição da biomassa sobre o catalisador ACA5 estão expostos na Tabela 25. De maneira similar à decomposição térmica da biomassa pura, nenhum dos valores encontrados se adequa aos parâmetros necessários para a validação dos valores encontrados. A diferença entre a aparente melhoria de adequação dos métodos entre a pirólise sobre os catalisadores AC e ACA5 pode ser explicada pela acidez mais baixa da argila acidificada, tornando-a menos eficaz em iniciar o processo de decomposição através de reações de craqueamento, catalisadas pelos sítios ácidos das argilas. Nos anexos 7 a 9, estão apresentados os gráficos referentes à aplicação de cada um dos métodos. Não se observou mudanças nas inclinações das linhas de regressão, indicando que a utilização do catalisador não promoveu mudanças significativas nos caminhos de reação, de modo que o processo global pudesse ser descrito pelos modelos.

Tabela 25 - Valores de E_a e R^2 encontrados para a pirólise da biomassa sob ação de ACA5

Modelos empregados								
Flynn-Wall-Ozawa			Friedman			Kissinger-Akahira-Sunose		
α	E_a (kJ/mol)	R^2	α	E_a (kJ/mol)	R^2	α	E_a (kJ/mol)	R^2
0,05	5,50	0,5501	0,05	-9,61	0,816	0,05	-1,49	0,0765
0,10	6,07	0,8060	0,10	-7,76	0,8100	0,10	-1,06	0,1100
0,15	3,53	0,1658	0,15	-9,67	0,5154	0,15	-3,91	0,2181
0,20	2,75	0,0877	0,20	-9,45	0,4858	0,20	-4,97	0,2552
0,25	19,68	0,4330	0,25	10,25	0,1574	0,25	10,09	0,1701
0,30	25,28	0,5102	0,30	16,07	0,2759	0,30	15,32	0,2796
0,35	27,43	0,4989	0,35	18,24	0,2860	0,35	17,23	0,2847
0,40	30,44	0,4962	0,40	21,34	0,3063	0,40	20,03	0,3012
0,45	34,66	0,5166	0,45	25,67	0,3493	0,45	24,06	0,3419
0,50	38,31	0,5423	0,50	29,40	0,3896	0,50	27,55	0,3817
0,55	40,15	0,5610	0,55	31,22	0,4143	0,55	29,25	0,4058

0,60	36,59	0,5694	0,60	27,42	0,4044	0,60	25,50	0,3925
0,65	29,40	0,6087	0,65	19,92	0,3955	0,65	17,98	0,3696
0,70	25,14	0,6309	0,70	15,47	0,3828	0,70	13,40	0,3293
0,75	22,35	0,6192	0,75	12,21	0,3200	0,75	10,30	0,2599
0,80	18,79	0,4400	0,80	8,69	0,1366	0,80	6,36	0,0851
0,85	18,79	0,3433	0,85	8,47	0,0918	0,85	5,79	0,0487
0,90	-2,59	0,0067	0,90	-13,60	0,1505	0,90	-16,36	0,2081
0,95	-24,26	0,2595	0,95	-36,54	0,4314	0,95	-40,44	0,4853

Para o processo catalisado pela Amostra ACA5Ni3, foram obtidos valores adequados nas faixas de α 0,15-0,55, destacados em negrito, conforme a Tabela 26. A adequação desses pontos aos métodos utilizados pode ser atribuída à presença de nanopartículas de NiO na superfície dos catalisadores, promovendo reações de craqueamento e isomerização e modificando as etapas determinantes da cinética do processo nessa faixa de conversão. Nos anexos 10 a 12, são apresentados os gráficos correspondentes a cada um dos métodos. É evidente a mudança de tendência de inclinação nas linhas de regressão a partir de $\alpha = 0,65$, indicando que o conjunto de reações, não é mais adequadamente descrito pelos métodos.

Tabela 26 - Valores de E_a e R^2 obtidos para a pirólise de biomassa sob ação de ACA5Ni3

Biomassa sob ação de ACA5Ni3								
Flynn-Wall-Ozawa			Friedman			Kissinger-Akahira-Sunose		
α	E_a (kJ/mol)	R^2	α	E_a (kJ/mol)	R^2	α	E_a (kJ/mol)	R^2
0,05	19,65	0,6379	0,05	-2,67	0,0431	0,05	14,09	0,4710
0,10	7,57	0,8200	0,10	-6,00	0,6919	0,10	0,60	0,0297
0,15	61,81	0,9580	0,15	53,56	0,9335	0,15	52,72	0,9440
0,20	87,77	0,9866	0,20	80,18	0,9753	0,20	78,31	0,9835
0,25	95,53	0,9826	0,25	87,79	0,9692	0,25	85,82	0,9787
0,30	102,04	0,9703	0,30	94,31	0,9530	0,30	92,09	0,9637
0,35	108,61	0,9532	0,35	100,88	0,9327	0,35	98,43	0,9434
0,40	115,62	0,9363	0,40	107,92	0,9133	0,40	105,24	0,9238
0,45	121,20	0,9185	0,45	113,49	0,8941	0,45	110,66	0,9035
0,50	124,24	0,9069	0,50	116,57	0,8812	0,50	113,55	0,8903
0,55	125,37	0,8921	0,55	117,55	0,8644	0,55	114,57	0,8731

0,60	123,20	0,8719	0,60	115,48	0,8407	0,60	112,59	0,8494
0,65	114,02	0,8297	0,65	105,76	0,7910	0,65	102,98	0,7984
0,70	67,12	0,6672	0,70	57,90	0,5811	0,70	55,74	0,5793
0,75	39,53	0,3222	0,75	29,37	0,1989	0,75	27,66	0,1893
0,80	15,80	0,0528	0,80	4,99	0,0053	0,80	3,49	0,0027
0,85	-10,78	0,0276	0,85	-22,03	0,1033	0,85	-23,60	0,1198
0,90	-26,14	0,2749	0,90	-37,56	0,4330	0,90	-39,79	0,4650
0,95	-23,80	0,5390	0,95	-35,55	0,7159	0,95	-39,09	0,7501

O efeito constatado com pirólise sobre a Amostra ACA5Ni3 não foi identificado com as outras argilas impregnadas com níquel (Tabelas 27 e 28), dado que ambas não apresentam valores adequadamente descritos pelos métodos isoconversionais. A ausência desse efeito pode se dar por diferentes tamanhos de partícula de NiO, constatáveis pelos picos da forma cristalina bunsenita (NiO) nos difratogramas de raios X das espécies, com maior evidência na Amostra ACA5Ni10. Não foi identificada uma tendência regular ou mudança de tendência nos gráficos referentes aos métodos empregados (encontrados nos anexos de 13 a 18).

Tabela 27 - Valores de E_a e R^2 obtidos para a pirólise de biomassa sob ACA5Ni5

Modelos empregados								
Flynn-Wall-Ozawa			Friedman			Kissinger-Akahira-Sunose		
α	E_a (kJ/mol)	R^2	α	E_a (kJ/mol)	R^2	α	E_a (kJ/mol)	R^2
0,05	-5,99	0,6094	0,05	-22,30	0,9868	0,05	-12,63	0,8624
0,10	-1,40	0,0415	0,10	-14,96	0,8496	0,10	-8,30	0,6018
0,15	-9,10	0,0700	0,15	-17,36	0,2289	0,15	-17,84	0,2250
0,20	-7,62	0,0043	0,20	-11,57	0,0109	0,20	-17,11	0,0216
0,25	-8,34	0,0033	0,25	-11,00	0,0062	0,25	-18,08	0,0153
0,30	-8,08	0,0023	0,30	-10,27	0,0041	0,30	-18,03	0,1160
0,35	7,63	0,0015	0,35	5,58	0,0009	0,35	-2,54	0,0001
0,40	49,77	0,0444	0,40	46,65	0,0432	0,40	39,42	0,0283
0,45	125,57	0,1998	0,45	119,58	0,2033	0,45	115,03	0,1732
0,50	211,17	0,4508	0,50	200,82	0,4625	0,50	200,50	0,4254
0,55	269,07	0,6645	0,55	255,27	0,6821	0,55	258,29	0,6460
0,60	303,30	0,7800	0,60	287,85	0,8804	0,60	292,44	0,7672
0,65	341,56	0,7299	0,65	326,76	0,7539	0,65	330,60	0,7168
0,70	-133,61	0,3689	0,70	-132,39	0,3663	0,70	-144,79	0,4069
0,75	-68,54	0,7052	0,75	-75,04	0,7319	0,75	-80,20	0,7657
0,80	-46,85	0,8239	0,80	-55,26	0,8581	0,80	-59,06	0,8811
0,85	-33,24	0,7855	0,85	-42,54	0,8508	0,85	-46,07	0,8129
0,90	-24,22	0,8079	0,90	-34,37	0,8881	0,90	-38,22	0,9101
0,95	-24,10	0,8634	0,95	-34,71	0,9247	0,95	-39,30	0,9448

Tabela 28 - Valores de E_a e R^2 obtidos para a pirólise de biomassa sob ação de ACA5Ni10

Modelos empregados								
Flynn-Wall-Ozawa			Friedman			Kissinger-Akahira-Sunose		
α	E_a (kJ/mol)	R^2	α	E_a (kJ/mol)	R^2	α	E_a (kJ/mol)	R^2
0,05	7,10	0,2890	0,05	-11,37	0,6487	0,05	0,96	0,0072
0,10	-5,66	0,2932	0,10	-18,41	0,7876	0,10	-12,92	0,6952
0,15	3,02	0,0017	0,15	-4,91	0,0041	0,15	-6,20	0,0069
0,20	23,73	0,0669	0,20	16,63	0,0331	0,20	14,17	0,0249
0,25	26,62	0,0839	0,25	19,48	0,0456	0,25	16,81	0,0353
0,30	26,81	0,0828	0,30	19,94	0,0452	0,30	16,78	0,0341
0,35	30,10	0,0914	0,35	23,02	0,0545	0,35	19,86	0,0420
0,40	36,30	0,1103	0,40	29,57	0,0747	0,40	25,91	0,5940
0,45	44,54	0,1379	0,45	37,88	0,1021	0,45	34,00	0,0852
0,50	50,96	0,1612	0,50	44,53	0,1265	0,50	40,31	0,1073
0,55	52,83	0,1738	0,55	46,31	0,1377	0,55	42,07	0,1177
0,60	43,88	0,1743	0,60	36,57	0,1263	0,60	32,96	0,1064
0,65	26,80	0,1541	0,65	18,36	0,0777	0,65	15,60	0,0580
0,70	19,83	0,1444	0,70	10,82	0,0472	0,70	8,34	0,0289
0,75	15,13	0,1118	0,75	5,81	0,0180	0,75	3,32	0,0060
0,80	13,71	0,0922	0,80	4,16	0,0091	0,80	1,66	0,0015
0,85	10,84	0,0726	0,85	0,93	0,0005	0,85	-1,33	0,0012
0,90	6,45	0,0317	0,90	-3,84	0,0113	0,90	-6,26	0,0300
0,95	0,71	0,0006	0,95	-10,14	0,1087	0,95	-13,11	0,1708

Levando em consideração o melhor desempenho da Amostra ACA5Ni3 em termos de adequação de pontos aos métodos isoconversionais, esse catalisador foi o escolhido para a avaliação de efeito causado pela adição de PEAD à biomassa, cujos resultados são apresentados na Tabela 29. Novamente, os valores considerados válidos estão destacados em negrito.

Tabela 29 - Valores de E_a e R^2 para a co-pirólise catalítica de biomassa e PEAD em proporção 1:1 sob ação de ACA5Ni3

Modelos empregados								
Flynn-Wall-Ozawa			Friedman			Kissinger-Akahira-Sunose		
α	E_a (kJ/mol)	R^2	A	E_a (kJ/mol)	R^2	α	E_a (kJ/mol)	R^2
0,05	6,72	0,8497	0,05	-9,40	0,8845	0,05	0,02	0,0000
0,10	48,89	0,9646	0,10	40,47	0,9536	0,10	39,73	0,9488
0,15	67,32	0,9862	0,15	59,30	0,9850	0,15	57,64	0,9818
0,20	75,11	0,9816	0,20	67,12	0,9797	0,20	65,07	0,9762
0,25	89,65	0,9836	0,25	81,88	0,9823	0,25	79,30	0,9795
0,30	105,92	0,9885	0,30	98,46	0,9876	0,30	95,34	0,9860
0,35	115,04	0,9870	0,35	107,62	0,9855	0,35	104,27	0,9843
0,40	105,52	0,9850	0,40	97,79	0,9520	0,40	94,57	0,9484
0,45	84,42	0,8359	0,45	76,40	0,8067	0,45	73,26	0,7934
0,50	125,67	0,7014	0,50	118,57	0,6736	0,50	114,09	0,6592
0,55	227,60	0,2782	0,55	224,02	0,2667	0,55	215,59	0,2569
0,60	155,93	0,1140	0,60	151,38	0,1052	0,60	143,72	0,0984
0,65	151,02	0,1395	0,65	145,66	0,1279	0,65	138,69	0,1203
0,70	139,67	0,1702	0,70	133,60	0,1543	0,70	127,23	0,1454
0,75	91,97	0,1288	0,75	84,60	0,1085	0,75	79,39	0,0992
0,80	13,69	0,0140	0,80	4,10	0,0012	0,80	0,76	0,0000
0,85	0,34	0,0000	0,85	-9,85	0,0153	0,85	-12,95	0,0270
0,90	-43,72	0,6578	0,90	-55,00	0,7459	0,90	-57,37	0,7690
0,95	-26,68	0,9261	0,95	-38,23	0,9600	0,95	-41,65	0,9649

A variação dos valores de E_a obtidos no experimento de co-pirólise sobre o catalisador ACA5Ni3, em comparação com os valores da pirólise da biomassa sobre a Amostra ACA5Ni3, está exposto na Tabela 30, com o conjunto de dados válido. Apesar de apresentar baixa diferença numérica, a localização desses valores ao longo da extensão de reação indica efeito causado pela co-pirólise. A diminuição dos valores de E_a em $\alpha = 0,20$ e $0,25$ indica uma facilitação do início da decomposição dos biopolímeros, em especial a hemicelulose. Em compensação, o aumento de valores de E_a em α entre $0,30$ e $0,35$ indica uma dificuldade de decomposição, na faixa de temperatura em que a decomposição de hemicelulose e celulose estão sobrepostas, conforme identificado pelas T_{max} e taxas de decomposição máximas obtidas através

da análise termogravimétrica. Os gráficos referentes à aplicação dos métodos para a co-pirólise estão expostos nos anexos de 19 a 21.

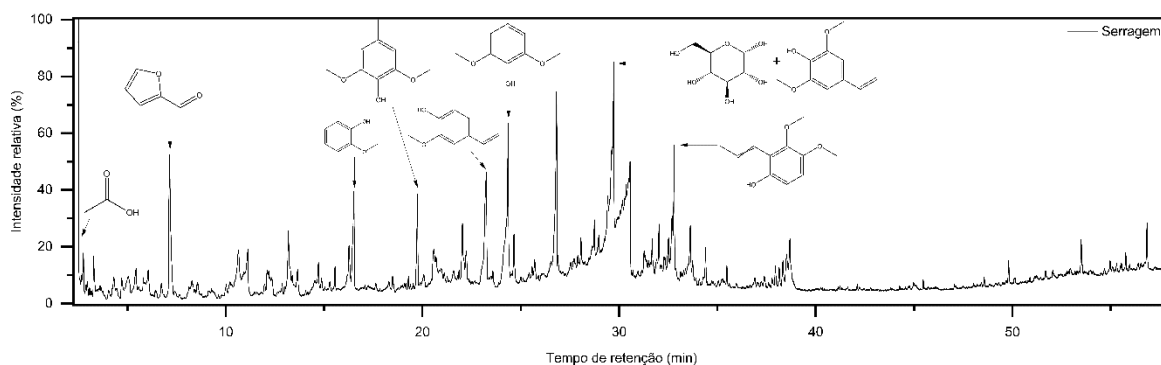
Tabela 30 - Variação de valores de E_a entre a pirólise térmica da biomassa e co-pirólise de biomassa+PEAD sob ação de ACA5Ni3

Diferença de valores de E_a (kJ mol^{-1}) entre pirólise e co-pirólise sob ACA5Ni3					
Flynn-Wall-Ozawa		Friedman		Kissinger-Akahira-Sunose	
α	E_a (kJ/mol)	A	E_a (kJ/mol)	α	E_a (kJ/mol)
0,20	-12,66	0,20	-13,06	0,20	-13,24
0,25	-5,88	0,25	-5,91	0,25	-6,52
0,30	3,88	0,30	4,15	0,30	3,25
0,35	6,43	0,35	6,74	0,35	5,84
0,40	-10,10	0,40	-10,13	0,40	-10,67

Exceto no método de Kissinger-Akahira-Sunose, nota-se que, apesar da dispersão dos pontos em relação às linhas de regressão, há uma tendência de inclinação que se mantém entre $\alpha = 0,20$ e $\alpha = 0,75$. Isso pode ser indicativo de um efeito sinérgico da combinação entre as diferentes matérias-primas, aliado à presença do catalisador, causando uma alteração nas reações regendo a cinética nessa faixa de conversão. Essas mudanças podem também ser associadas à interação entre produtos intermediários advindos de ambas as matérias-primas, assim como à transferência de hidrogênio causada pela presença de ambas.^{173,174,175}

5.9 – Pirólise da biomassa de eucalipto

O cromatograma obtido na pirólise do resíduo de eucalipto é apresentado na Figura 43, onde são mostrados os componentes majoritários identificados. Observa-se a complexidade do cromatograma, com presença de co-eluições, permitindo a identificação tentativa de 89,58% da área total, cujos produtos, tempos de retenção e índices de retenção são apresentados no Anexo 22. Os produtos identificados foram classificados, de acordo com sua abundância, em grupos funcionais, expostos na Tabela 31



São destacados os produtos com área superior a 2%, por ordem de tempo de retenção: ácido acético, furfural, 2-metóxi-fenol (guaiacol), 2,6-dimetóxi-4-metilfenol, 2-metóxi-4-vinilfenol, 2,6-dimetóxi-fenol (siringol), 2,6-dimetóxi-4-vinilfenol, derivados de açúcar, dimetóxi(propenil)fenol (álcool sinapílico).

Figura 43 - Perfil cromatográfico obtido para os produtos da pirólise de biomassa de eucalipto

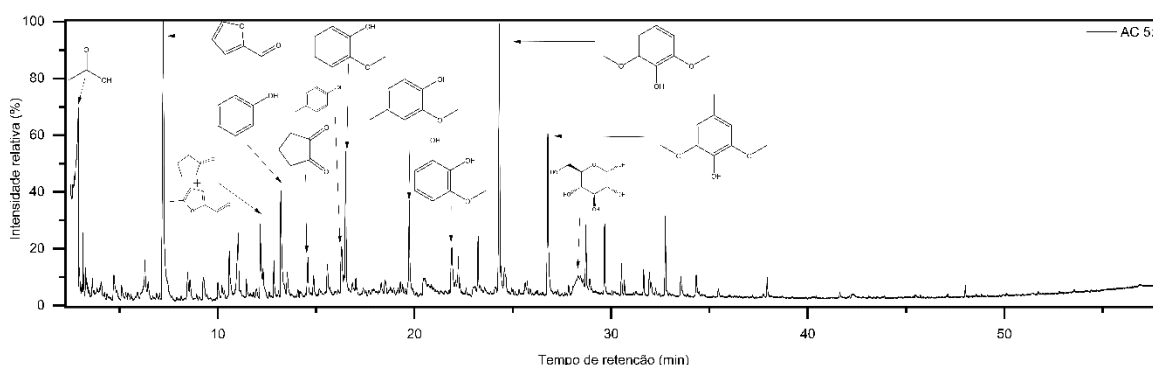
Tabela 31 - Classificação dos produtos obtidos na pirólise térmica da biomassa

Classe	Açúcar	Ác. Carbox	Cetona	Éter	Furano	Fenol	BTEX	Alceno
% área	40,87	2,24	4,77	0,23	6,79	44,50	0,38	0,21

Os produtos obtidos – açúcares, ácidos carboxílicos, cetonas e fenóis - são característicos da pirólise de madeira.^{176,177,178} Observa-se a abundância de produtos com estruturas derivadas de açúcares – especificamente, hexoses - característicos da pirólise de celulose e hemicelulose, além de espécies derivadas do furano, como o furfural^{179,180,181,182} e estruturas derivadas do fenol, principalmente guaiacol, álcool sinapílico e siringol, caraterísticos da pirólise de lignina^{183,184,185,186,187}, como mostrada no Anexo 22. A pirólise da celulose e hemicelulose leva à formação de ácidos carboxílicos, posteriormente convertidos a cetonas, através de reações de descarboxilação¹⁸⁸. É importante observar que a geração de ácidos carboxílicos advém, principalmente, da decomposição da hemicelulose¹⁸⁹ através da abertura dos anéis glicosídicos dos biopolímeros¹⁷⁶.

Ao utilizar AC como catalisador do processo, na proporção catalisador:biomassa de 5:1, obtém-se o cromatograma exposto na Figura 44, onde são mostrados os produtos majoritários. Embora o cromatograma apresente maior complexidade, pode-se observar menor número de picos alargados, atribuídos a co-eluições. Foram identificados 82 produtos (Anexo 23) , correspondentes a 90,28% da área total do

cromatograma. Esses produtos foram classificados de acordo com seus grupos funcionais, conforme mostrado na Tabela 32.



São mostrados os produtos com área maior que 2%, em ordem de tempo de retenção: ácido acético, furfural, 5-metilfurfural, ciclopent-2-em-1-ona, fenol, ciclopentano-1,2-diona, p-cresol, 2-metóxi-neol, 2-metóxi-4-metilfenol, 3-metóxi-benzeno-1,2-diol, siringol, 2,6-dimetóxi-4-metilfenol, derivado de açúcar.

Figura 44 - Perfil cromatográfico obtido para a pirólise de biomassa de eucalipto sob ação do catalisador AC, em proporção catalisador:biomassa igual a 5:1

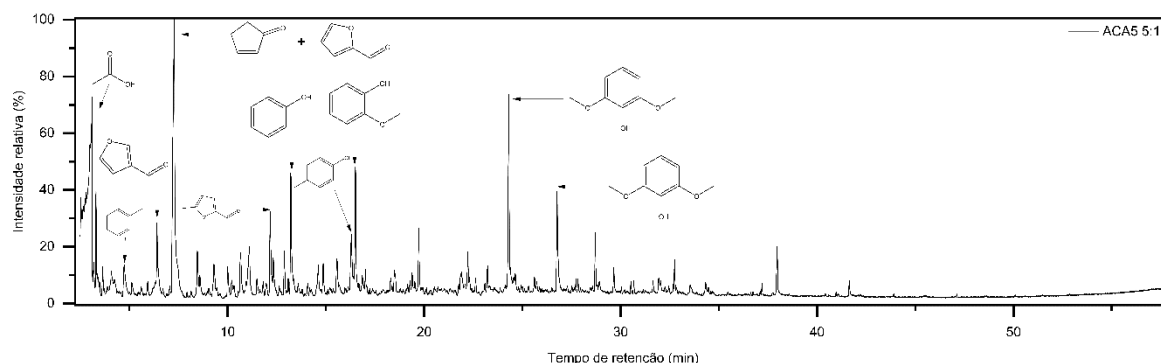
Tabela 32 - Produtos obtidos na pirólise de biomassa sob ação de AC

Classe	Açúcar	Ác. Carbox	Cetona	Aldeído	Éter	Furano	Fenol	PAH	Alceno	Alcano	MAH
% área	4,37	9,48	12,69	0,54	0,42	18,72	50,43	0,60	0,09	0,05	0,16

É observada a formação de compostos não formados na pirólise não-catalítica, como aldeídos, PAH, alcanos e MAH. Ainda, foi identificada a diminuição dos açúcares presentes de 40,87%, na pirólise térmica, para 4,37% na pirólise catalítica, bem como o aumento no rendimento de todas os outros compostos, à exceção de alcenos. Esse aumento e geração de novos compostos pode ser atribuído à maior ruptura dos açúcares, nos sítios ácidos de Lewis do catalisador, promovendo reações de desidratação dos açúcares para formar produtos de menor massa molecular⁹ e subsequentes reações de conversão desses intermediários. A produção de hidrocarbonetos mono e poli aromáticos pode ser atribuída a reações de Diels-Alder. A geração aumentada de cetonas é associada à conversão de aldeídos, também catalisada pela argila bentonítica.¹⁹⁰

Na pirólise sobre a argila acidificada por 5 h (proporção biomassa/catalisador= 5:1), foi obtido o cromatograma exposto na Figura 45. Foram identificadas 100 espécies,

correspondentes a 87,60% da área total do cromatograma. Essas espécies foram organizadas e classificadas conforme exposto na Tabela 33.



São mostrados os produtos com área maior que 2%, em ordem de tempo de retenção: ácido acético, tolueno, furan-3-carbaldeído, furfural, ciclopent-2-em-1-ona, 5-metilfurfural, fenol, p-cresol, guaiacol, siringol, 2,6-dimetóxi-4-metilfenol.

Figura 45 - Cromatograma obtido para os produtos da pirólise da biomassa de eucalipto sob ação do catalisador ACA5, em proporção catalisador:biomassa igual a 5:1

Neste experimento, observou-se a eliminação total dos açúcares, além da diminuição no rendimento de fenóis e um aumento nos rendimentos de outros compostos e a aparição elevada de compostos aromáticos, em comparação com o processo não-catalítico, conforme mostra a Tabela 33.

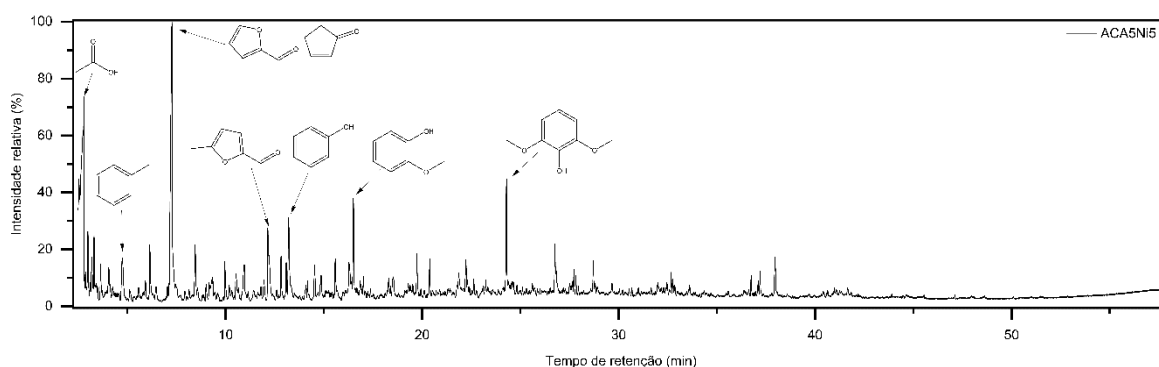
Tabela 33 - Produtos obtidos para a pirólise catalítica da biomassa utilizando ACA5 como catalisador

Classe	Ác. Carbox	Éster	Cetona	Éter	Furano	Fenol	PAH	Alceno	Alcano	MAH
% área	10,47	0,25	13,89	1,17	23,28	39,53	3,12	0,79	1,04	1,84

Apesar da menor acidez da argila tratada em relação à argila natural, a extensão de decomposição dos açúcares aumenta, o que pode ser atribuído à área superficial específica mais elevada da argila acidificada ($206 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), em comparação à argila natural ($81 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), bem como o maior diâmetro de poros (124 e 62 \AA , respectivamente), permitindo maior difusão das moléculas e, conseqüentemente, maior acessibilidade aos sítios ácidos do catalisador^{191,192}. O aumento na geração de ácidos carboxílicos e espécies contendo carbonilas indica que houve um aumento nas reações de desidratação, fragmentação e condensação de espécies intermediárias *trans*-aldols, provenientes da depolimerização dos açúcares.¹⁹³ Ainda, um aumento na quantidade

de catalisador adicionado ao experimento de pirólise pode tanto influenciar a distribuição de produtos no bio-óleo, quanto diminuir os rendimentos de bio-óleo e biochar, aumentando a geração de biogás, que não é capaz de ser detectado pela configuração utilizada nesse trabalho pela técnica de Py-GC/MS⁹. Também é verificada a diminuição na produção de fenóis e aumento de cicloalcanos e alcenos. É sabido⁹⁸ que maiores quantidades de catalisador incentivam, primeiramente, a remoção da hidroxila dos compostos fenólicos, levando ao aumento na produção de compostos aromáticos e, posteriormente, ao seu craqueamento.

O cromatograma obtido na pirólise de resíduos de eucalipto sobre o catalisador 3% de níquel suportado na argila acidificada está exibido na Figura 46. Foram identificados 93 compostos, correspondendo a 82,14% da área total do cromatograma. Houve um aumento de rendimento das espécies mono e poli aromáticas, assim como alcanos e alcenos, em comparação com a pirólise não-catalítica. Entretanto, os valores obtidos são inferiores em comparação à amostra ACA5. A Tabela 34 mostra os compostos obtidos.



São mostrados os produtos com área maior que 2%, em ordem de tempo de retenção: ácido acético, tolueno, ciclopent-2-en-1-ona, furfural, ciclopentano-1,2-diona, 5-metilfurfural, guaiacol, siringol.

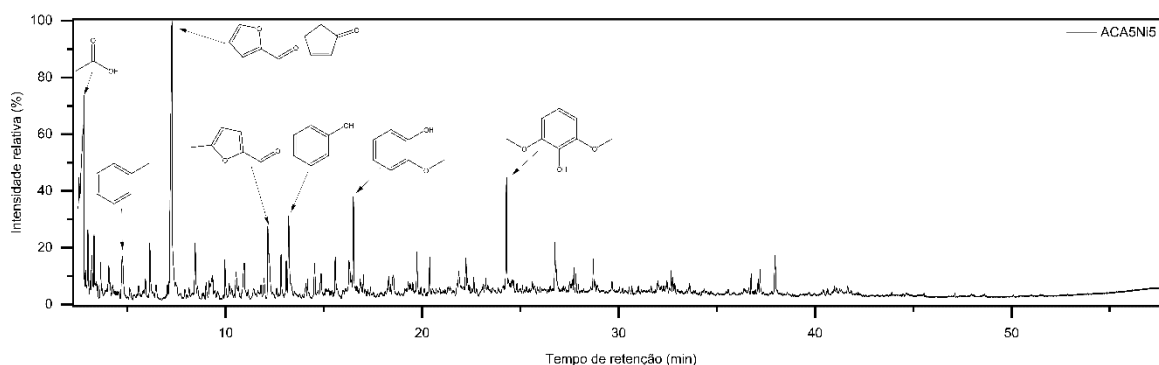
Figura 46 - Cromatograma obtido para os produtos da pirólise catalítica da biomassa de eucalipto, sob ação de ACA5Ni3, em proporção catalisador:biomassa igual a 5:1

Tabela 34 - Produtos obtidos para a pirólise catalítica da biomassa sob ação de ACA5Ni3

Classe	Ác. Carbox	Éster	Cetona	Aldeído	Éter	Furano	Fenol	PAH	Alceno	Alcano	MAH
%área	6,32	1,14	23,36	0,27	0,46	26,61	31,87	2,06	1,80	1,00	1,33

Em termos de reações de desoxigenação, o desempenho do catalisador ACA5Ni3 é superior àquele da argila natural, mas ligeiramente inferior em comparação com a argila acidificada (de 6,79%, para ACA5, para 6,19%, para ACA5Ni3). Isto sugere que a presença do níquel não afeta as reações de desoxigenação, que estão mais associadas aos sítios ácidos do catalisador. É notada uma diminuição nos rendimentos de fenóis, em relação às argilas natural e acidificada, atribuída à desoxigenação catalisada pelos sítios ácidos e pelo óxido de níquel, levando à formação de espécies monoaromáticas. A ausência de espécies cicloparafínicas indica que o catalisador é capaz de promover a clivagem da ligação $C_{aromático}-OH$, mas não de realizar a hidrogenação do anel benzênico, etapas atribuídas a dois sítios ativos diferentes no catalisador.¹⁹⁴ Ainda, a presença de espécies poliaromáticas pode ser atribuída à reação de Diels-Alder, que pode ocorrer durante o processo.^{195,196} Os alcenos encontrados estão na faixa de C_8 a C_{16} , contendo apenas uma insaturação. Os alcanos se estendem de C_{14} a C_{18} . As espécies poliaromáticas encontradas são identificadas como naftaleno e derivados, além do 1*H*-indeno.

A utilização de ACA5Ni5 leva ao cromatograma exposto na Figura 47, com os produtos majoritários em destaque na nota de rodapé, ordenados de acordo com seus tempos de retenção. Os produtos identificados correspondem a 90,28% da área total do cromatograma, e foram classificados de acordo com a Tabela 35. A soma total dos produtos desoxigenados alcança 20,16% - impulsionado pelo rendimento de BTEX, hidrocarbonetos monoaromáticos, alcenos e alcanos - o maior entre os catalisadores utilizados, em conjunto com o menor rendimento de fenóis, 25,90%.



São mostrados os produtos com área maior que 2%, em ordem de tempo de retenção: ácido acético, tolueno, furfural, 2-ciclopenten-1-ona, 5-metilfurfural, fenol, guaiacol, siringol.

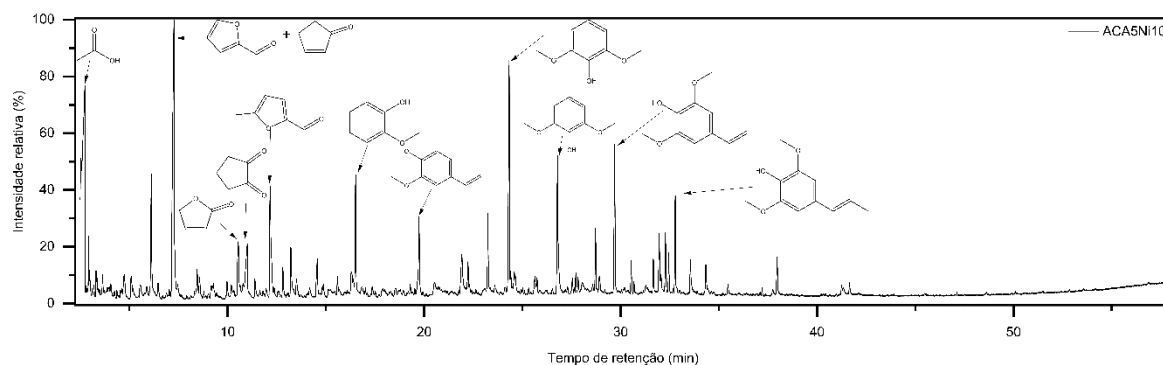
Figura 47 - Cromatograma obtido para a pirólise catalítica da biomassa, sob ação de ACA5Ni5 em proporção catalisador:biomassa de 5:1

Tabela 35 - Produtos obtidos para a pirólise catalítica da biomassa utilizando ACA5Ni5 como catalisador

Classe	Ác. Carbox	Éster	Cetona	Aldeído	Éter	Furano	Fenol	PAH	BTEX	Alceno	Alcano	MAH
% área	16,79	0,8	14,8	1,21	1,14	19,3	25,9	1,83	5,65	3,11	5,61	3,95

Os compostos poliaromáticos identificados são naftaleno e derivados alquílicos e indeno, enquanto os monoaromáticos são derivados alquílicos do benzeno. Os alcenos encontrados estão na faixa de C₉-C₁₆, enquanto os alcanos variam entre C₁₄-C₂₁. Os ácidos carboxílicos remanescentes estão na faixa de C₁₆ a C₁₈, assim como seus respectivos ésteres metílicos.

A utilização do catalisador contendo 10% de níquel (Figura 48) leva à formação de produtos de estrutura complexa, não presentes nos processos conduzidos sobre os outros catalisadores, como 2,6-dimetóxi-4-metilfenol e 2,6-dimetóxi-4-vinilfenol. Foram identificados sete produtos em comum com a pirólise térmica, sendo as exceções os produtos derivados de açúcares e 2-metóxi-4-vinilfenol, como mostra a Tabela 37. A presença de produtos complexos indica uma diminuição na capacidade de craqueamento e desoxigenação pelo catalisador ACA5Ni10 em comparação com os catalisadores com teores mais baixos de níquel. Entretanto, a eliminação dos açúcares indica que a capacidade de craqueamento ainda é superior à da argila natural, assim como maiores taxas de fenol em comparação com o catalisador natural. A capacidade de desoxigenação também se mostra inferior em comparação aos catalisadores com teores mais baixos de níquel, totalizando 1,86% de classes sem presença de oxigênio. O único produto monoaromático encontrado é o mesitileno (1,3,5-trimetilbenzeno) e os alcenos identificados são trideceno e pentadeceno, enquanto os alcanos encontrados são heptadecano, octadecano e pentacosano. A baixa atividade em termos de craqueamento e desoxigenação é atribuída ao tamanho grande dos cristais de níquel, conforme imagens de MEV (Figura 19C) e difratometria de raios-X (Figura 11), em contraponto aos menores tamanhos de partícula dos outros catalisadores.



São mostrados os produtos com área maior que 2%, em ordem de tempo de retenção: Ácido acético, furfural, ciclopent-2-en-1-ona, furan-2(5H)-ona, ciclopentano-1,2-diona, 5-metilfurfural, guaiacol, 2-metóxi-4-metilfenol, siringol, 2,6-dimetóxi-4-metilfenol, 2,6-dimetóxi-4-vinilfenol, álcool sinapílicos.

Figura 48 - Cromatograma obtido para a pirólise catalítica de biomassa, utilizando ACA5Ni10 como catalisador na proporção catalisador:biomassa igual a 5:1

Tabela 36 - Produtos obtidos para a pirólise catalítica da biomassa utilizando ACA5Ni10 como catalisador

Classe	Ác. Carbox	Éster	Cetona	Aldeído	Éter	Furano	Fenol	BTEX	Alceno	Alcano	MAH	Nitrogenados
% área	14,15	0,16	13,32	0,75	0,08	22,12	47,19	1,31	0,17	0,29	0,09	0,36

Observando-se a Tabela 38, contendo todas as classes funcionais dos compostos obtidos sobre todos os catalisadores, conclui-se que os sítios ácidos e o níquel nos catalisadores promovem a conversão completa dos açúcares e aumentam a produção de ácidos carboxílicos, cetonas, furanos e fenóis.

Tabela 37 - Comparativo entre produtos majoritários (rendimento superior a 2%) da pirólise sob efeito de diferentes catalisadores

Catalisador	Pirólise térmica	AC	ACA5	ACA5Ni3	ACA5Ni5	ACA5Ni10
2,6-dimetóxi-4-metilfenol	4,82%	5,06%	3,12%	-	-	4,79%
2,6-dimetóxi-4-vinilfenol	2,86%	-	-	-	-	3,79%
2-metóxi-4-vinilfenol	3,80%	-	-	-	-	-
2-metóxi-4-metilfenol	-	3,37%	-	-	-	2,63%
2-ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	5,85%	-
3-metóxi-benzeno-1,2-diol	-	2,36%	-	-	-	-
5-metilfurfural	-	2,34%	2,38%	2,97%	2,28%	4,93%
Ácido acético	2,01%	7,19%	8,35%	3,18%	11,49%	10,00%
Derivados de açúcar	36,62%	3,95%	-	-	-	-
Álcool sinapílico	2,19%	-	-	-	-	2,23%
Ciclopent-2-en-1-ona	-	3,53%	5,20%	2,25%	-	4,21%
Ciclopentano-1,2-diona	-	2,59%	-	10,19%	-	2,45%
Fenol	-	3,94%	4,56%	-	3,09	-
Furan-2(5H)ona	-	-	-	-	-	2,07%
Furan-3-carbaldeído	-	-	2,29%	-	-	-
Furfural	2,76%	9,09%	9,13%	9,91%	8,18%	8,90%
Guaiacol	2,16%	3,85%	3,91%	2,87%	2,65%	2,85%
p-cresol	-	2,08	2,97%	-	-	-
Siringol	5,45%	7,82%	5,52%	3,79%	3,14%	6,38%
Tolueno	-	-	2,03%	2,39%	2,06%	-

Os teores mais elevados de ácidos carboxílicos são obtidos sobre o catalisador contendo 5% de níquel, enquanto os teores mais elevados de cetonas e furanos são produzidos. Os teores mais altos de fenóis são formados em presença da argila natural. Com exceção do catalisador com 10% de níquel, nota-se que o aumento do teor de níquel aumenta a quantidade de compostos desoxigenados, como BTEX, alcenos, alcanos e monoaromáticos, em detrimento dos compostos oxigenados.

A comparação entre os cromatogramas, na Figura 49, evidencia um perfil similar na distribuição dos produtos gerados na pirólise de resíduos de eucalipto sobre os diferentes catalisadores. De maneira geral, os catalisadores obtidos são adequados para a produção de moléculas bloco para a obtenção de produtos químicos de alto valor agregado.

Tabela 38 - Comparativo entre classes funcionais obtidas para diferentes catalisadores na pirólise da biomassa de eucalipto

Catalisador	Açúcar	Ác. Carbox	Éster	Cetona	Aldeído	Éter	Furano	Fenol	PAH	BTEX	Alceno	Alcano	MAH	Nitrogenados
-	40,87	2,24	-	4,77	-	0,23	6,79	44,50	-	0,38	0,21	-	-	-
AC	4,37	9,48	-	12,69	0,54	0,42	18,72	50,43	0,60	2,45	0,09	0,05	0,16	-
ACA5	-	10,47	0,25	13,89	0,00	1,17	23,28	39,53	3,12	4,42	0,79	1,04	1,84	0,20
ACA5Ni3	-	6,32	1,14	23,36	0,27	0,46	26,61	31,87	2,06	3,76	1,80	1,00	1,33	-
ACA5Ni5	-	16,79	0,80	14,75	1,21	1,14	19,26	25,90	1,83	5,65	3,11	5,61	3,95	-
ACA5Ni10	-	14,15	0,16	13,32	0,75	0,08	22,12	47,19	-	1,31	0,17	0,29	0,09	0,36

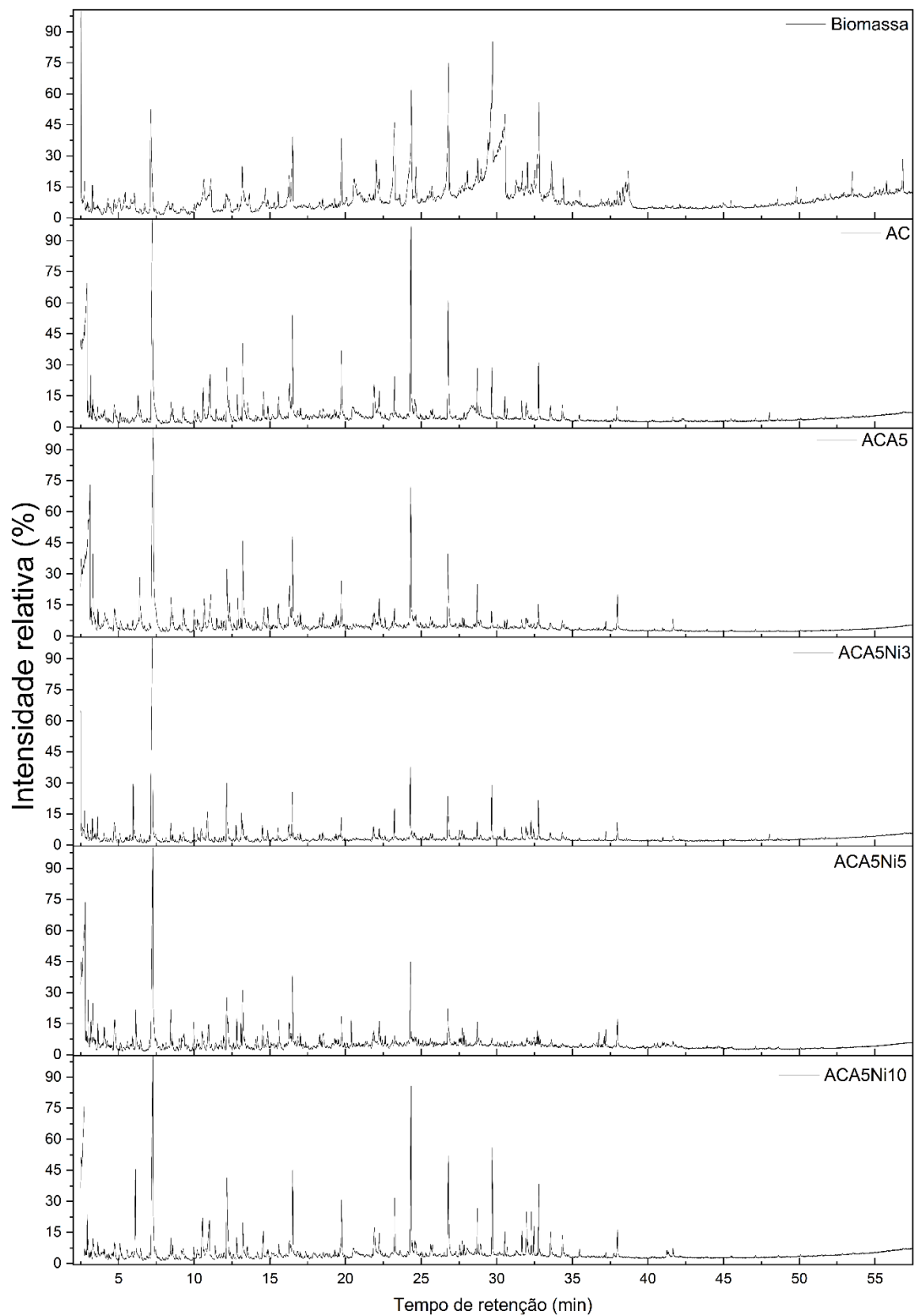


Figura 49 - Comparativo entre os cromatogramas obtidos para a pirólise térmica de resíduos de eucalipto e pirólise catalítica sob ação de AC e ACA5, além de espécies contendo níquel

A ausência de resíduos de açúcar se dá a partir do uso de ACA5, indicando a necessidade do tratamento ácido para a decomposição da biomassa e maior obtenção de produtos. As cetonas encontradas sobre os catalisadores ACA5 e ACA5Ni3 estão apresentadas na Tabela 39.

Tabela 39 - Cetonas identificadas na pirólise da biomassa de eucalipto sob ação de ACA5 e ACA5Ni3

ACA5		ACA5Ni3	
Cetona	Rendimento	Cetona	Rendimento
2,3-dihidro-1H-inden-1-ona	0,50	2,3-dihidro-1H-inden-1-ona	0,56
2-metilciclopent-2-en-1-ona	1,52	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	0,35
3-metilciclopent-2-en-1-ona	1,79	2-hidróxi-3-metilciclopent-2-en-1-ona	1,23
3-metilciclopentano-1,2-diona	0,96	2-metilciclopent-2-en-1-ona	3,46
Acetofenona	0,28	Ciclopent-2-en-1-ona	12,41
Benzofenona	0,10	Ciclopent-4-en-1,3-diona	0,72
Ciclopent-2-en-1-ona	5,94	Ciclopentano-1,2-diona	2,73
Ciclopentano-1,2-diona	2,11	Ciclopentanona	0,36
Ciclopentanona	0,39	Pent-1-en-3-ona	1,3
Derivados da ciclopentenona	0,30	Pentano-2,3-diona	0,25

Os derivados da ciclopentanona, originários da hidrogenação seletiva do furfural, são utilizados como matéria-prima na produção de herbicidas, aromatizantes e como intermediário na indústria farmacêutica, especificamente como *Building blocks* para a síntese de resinas, do aminoácido lisina, para a produção de vitaminas, combustíveis de alta densidade e óleos lubrificantes.^{197,198,199,200,201}

Sobre os catalisadores ACA5Ni5 e ACA5Ni10, os produtos majoritários foram classificados como ácidos carboxílicos, presentes na Tabela 40.

Tabela 40 - Ácidos carboxílicos identificados na pirólise de resíduos de eucalipto sob ação dos catalisadores ACA5Ni5 e ACA5Ni10

ACA5Ni5		ACA5Ni10	
Ácido	Rendimento	Ácido	Rendimento
Ácido acético	13,73	Ácido acético	11,8
Ácido propanoico	1,54	Ácido propanoico	0,34
Ácido hexadecanoico (palmítico)	1,31	Ácido hexadecanoico (palmítico)	1,19
Ácido octadecanoico (esteárico)	0,22	(Z)ácido octadec-11-enóico	0,29
Estearato de metila	0,10	(Z)Ácido octadec-13-enóico	0,23
Palmitato de metila	0,69	Ácido esteárico	0,31
		Palmitato de metila	0,16

O ácido acético é comumente utilizado por suas atividades antimicrobianas, além de ser um comum aditivo alimentar, como matéria-prima para produção do anidrido acético^{202,203} além da utilização em baterias²⁰⁴. O ácido propanoico é comumente utilizado na síntese de herbicidas, saborizantes e aromatizantes e utilizado como matéria-prima na indústria farmacêutica.^{205,206,207} A utilização de ácidos graxos e seus ésteres pode se dar através de materiais para armazenamento de energia térmica, na composição de filmes compósitos e síntese de medicamentos antitumorais através de reações multicomponentes.^{208,209,210,211}

A presença de furfural como componente majoritário no bio-óleo, além da presença de outras estruturas derivadas do furano, permite sua utilização para formação de resinas furânicas, incluindo a possibilidade de polimerização mesmo com substituintes oxigenados ou nitrogenados, em diferentes funções orgânicas.^{213,214} Resinas furânicas são usadas para moldagem na metalurgia, materiais corta-fogo e materiais resistentes à corrosão. A adição de materiais como grafeno leva a um aumento nas propriedades mecânicas do material, através da formação de nanocompósitos,²¹⁴ e nas propriedades químicas,

modificando sua resistência à corrosão²¹⁵. Além do uso como resinas, furanos e estruturas derivadas podem ser utilizadas em materiais estruturais, na formação de hidrogéis e aplicações biomédicas²¹⁶, como na preparação de medicações anticancerígenas.²¹⁷

Os fenóis produzidos também podem ser utilizados na formação de diferentes polímeros, em conjunto com aldeídos, para obter as chamadas resinas fenólicas²¹⁸, utilizadas classicamente como materiais isolantes em aparelhos elétricos²¹⁹. Diversos estudos mostram que há a possibilidade de utilização da lignina e de seu óleo processado e grupos fenólicos substituídos como material de partida para a produção de resinas fenólicas²²⁰. Atualmente, são aplicadas na produção de materiais para a indústria aeroespacial²²¹, combinada com aditivos como grafite impregnado²²² e como precursores na fabricação de peneiras moleculares baseadas em carbono para a separação de olefinas²²³, assim como utilização como adesivo para formação de aglomerados de madeira.²²⁴

Assim sendo, os catalisadores obtidos podem ser usados para produzir compostos químicos renováveis, substituindo diversos insumos usados na indústria petroquímica. Variando o teor de níquel, pode-se direcionar a produção para obter um ou mais produtos de alto valor agregado, como ácidos carboxílicos, cetonas, furanos e fenóis. No último caso, a não utilização de níquel conduz à produção de maiores quantidades de fenóis.

5.10 – Co-pirólise de biomassa de eucalipto e pó de PEAD

O cromatograma obtido na co-pirólise dos resíduos de serragem de eucalipto e pó de PEAD, em proporção biomassa:catalisador de 1:0,1, está exposto na Figura 50, onde são mostrados os componentes majoritários (com áreas maiores que 2% do total dos produtos identificados). Foram identificados: furfural, 2-metóxi-4-vinilfenol, 2,6-dimetóxi-4-vinilfenol, derivados de açúcar, 3,5-dimetóxi-4-hidróxitolueno, 4-etenil-2,6-dimetóxi-4-vinilfenol.

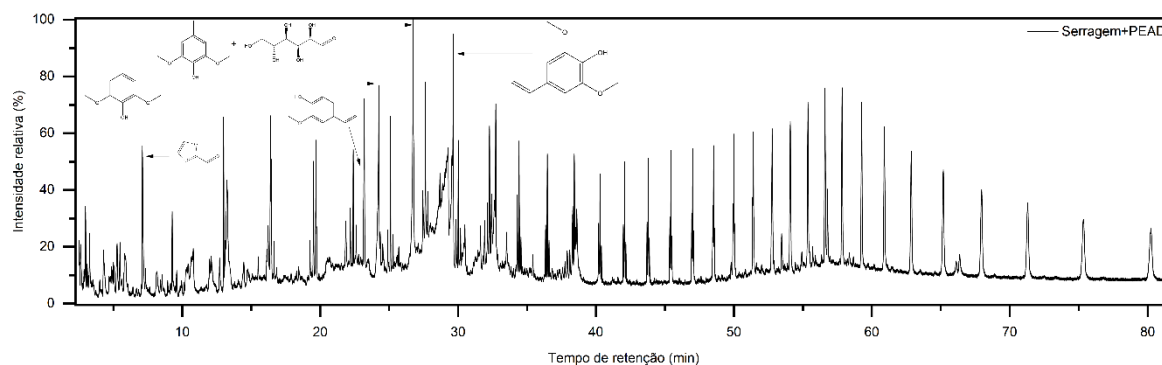


Figura 50 - Cromatograma obtido para a co-pirólise de biomassa de eucalipto e pó de PEAD, em proporção biomassa:plástico de 1:0,1

Observa-se um perfil intermediário entre o cromatograma obtido na pirólise do eucalipto e o perfil padrão da decomposição de poliolefinas. Foram identificados 91 compostos, correspondentes a 89,35% da área total do cromatograma. A lista completa dos produtos identificados, e seus tempos e índices de retenção está exposta no Anexo 28. Os produtos identificados foram classificados de acordo com seus grupos funcionais e suas porcentagens estão expostas na Tabela 41.

Tabela 41 - Classificação dos produtos identificados na co-pirólise da biomassa de eucalipto e pó de PEAD

Açúcar	Furano	Fenol	Alceno	Alcano
15,83	3,12	27,65	43,95	9,45

Os produtos derivados do furano são os mesmos encontrados na pirólise térmica do eucalipto, nomeadamente, furfural, 5-metilfuranona e 5-metilfurfural. Os produtos derivados do fenol são espécies alquil fenólicas e alcóxfenólicas, além de espécies complexas como o sinapaldeído, acetoseringona e estruturas derivadas do álcool sinapílico. Os alcenos encontrados são lineares, na faixa de C₇-C₃₀, com presença de dienos (correspondendo a 12,16% do total dos produtos). Os alcanos encontrados são lineares, na faixa de C₇-C₃₀. A soma dos produtos não-oxigenados chega a 53,4%, ligeiramente superior a rendimentos encontrados na literatura em experimentos semelhantes^{225,176}. A formação de alcenos lineares de cadeia curta (C₇-C₉) é atribuída à reação secundária entre alcenos C₁₆, provenientes da decomposição do polietileno, com radicais hidrogênio, provenientes da decomposição da celulose e do PEAD²²⁶ levando à

clivagem da cadeia longa em duas cadeias curtas. Ainda, os radicais hidrogênio gerados levam à rutura de aldeídos e cetonas em hidrocarbonetos ramificados, que são posteriormente craqueados em hidrocarbonetos lineares de cadeia curta²²⁶. O rendimento menor de açúcares, em comparação com a pirólise térmica da biomassa, é atribuído à transferência de radicais hidrogênio, também sendo responsável pelo baixo rendimento de fenóis e furanos^{227, 176}.

O cromatograma obtido na co-pirólise do eucalipto e PEAD sobre o catalisador ACA5Ni3, na proporção catalisador:biomassa:polímero de 5:1:0,1, está exposto na Figura 51. Foram identificados 141 produtos, correspondentes a 88,44% da área total do cromatograma. Os únicos produtos com área superior a 2% foram tolueno, furfural, ciclopent-2-en-1-ona e n-deceno. A lista completa de produtos, tempos e índices de retenção está exposta no Anexo 29.

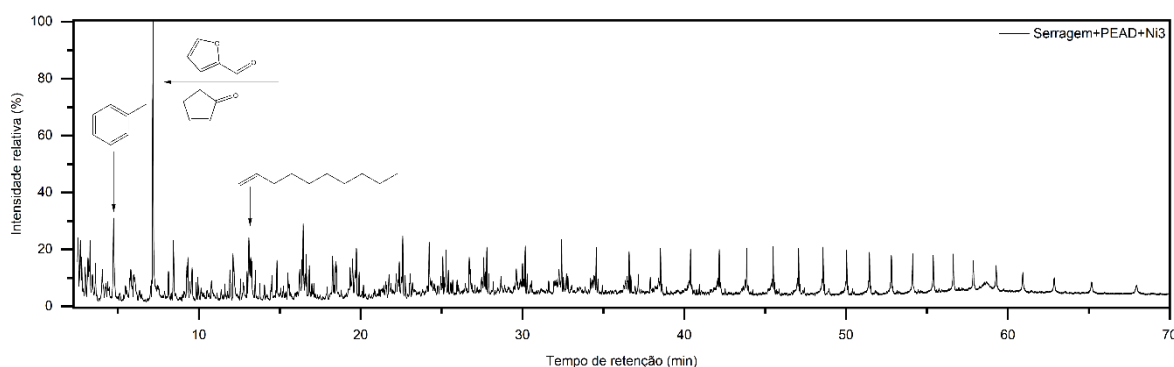


Figura 51 - Cromatograma obtido para a co-pirólise térmica da biomassa de eucalipto e pó de PEAD, sob ação do catalisador ACA5Ni3, em proporção catalisador:biomassa:plástico igual a 5:1:0,1

Os produtos obtidos foram classificados de acordo com seu grupo funcional, como mostrado na Tabela 42. Os únicos ácidos carboxílicos identificados foram o ácido dodecanóico e o ácido hexadecanóico. Foram encontrados, também, ésteres metílicos dos ácidos hexadecanóico e octadecanoico. As cetonas encontradas foram a 2-ciclopenten-1-ona, 4-ciclopenten-1,3-diona, 2-metil-2-ciclopenten-1-ona, 1,2-ciclopentanodiona, 3-metil-1,2-ciclopentanodiona e 2,3-dimetil-2-cilopenten-1-ona. As estruturas derivadas do furano são 2,5-dimetilfurano, 2-vinilfurano, furfural, 5-metilfurfural e 2-metilbenzofurano. As estruturas derivadas do fenol são espécies alquil fenólicas e alcóxfenólicas, além de estruturas complexas como o isoeugenol, álcool sinapílico e estruturas

derivadas deste. Foram encontrados benzeno, tolueno, etilbenzeno e p- e o-xileno, além de estruturas alquil benzênicas. As estruturas poliaromáticas são naftalenos e estruturas alquil-derivadas, além do indano, indeno e alquil-indenos. Os alcenos encontrados se estendem de C₇ a C₂₇, enquanto os alcanos se estendem de C₇ a C₃₀. A soma dos produtos não-oxigenados chega a 74,46%.

Tabela 42 - Classificação de produtos obtidos para a co-pirólise de biomassa e pó de PEAD, sob ação de ACA5Ni3

Ác.									
Carbox	Éster	Cetona	Furano	Fenol	PAH	BTEX	Alceno	Alcano	MAH
0,68	0,56	6,92	8,43	8,95	5,43	9,27	29,88	24,87	5,01

A presença de outras funções orgânicas, como ácidos, ésteres, cetonas e furanos, em comparação com a co-pirólise térmica, é relatada na literatura em experimentos similares sobre catalisadores sólidos ácidos modificados com metal, como Ni, Mn e Zn²²⁸. A presença de fenóis e furanos é atribuída à decomposição completa dos açúcares, promovida pelos sítios ácidos do catalisador, enquanto seus baixos valores de rendimento são atribuídos à capacidade de desoxigenação e craqueamento do catalisador, tanto pelos sítios do suporte quanto pelos sítios metálicos, advindos da presença de níquel²²⁸, assim como à presença aumentada de alcanos, e de BTEX, mono- e poliaromáticos e seus derivados. Ainda, a presença de sítios ácidos pode ser capaz de promover a ruptura de ligações C-C e C-O, participante das reações de decarbonilação e demetoxilação, removendo, respectivamente, cetonas e éteres²²⁹. O aumento de espécies mono- e poliaromáticas pode, ainda, ser causada por reações secundárias de ciclização e Diels-Alder, justificando o rendimento menor de alcenos em comparação com a co-pirólise térmica^{230, 231}

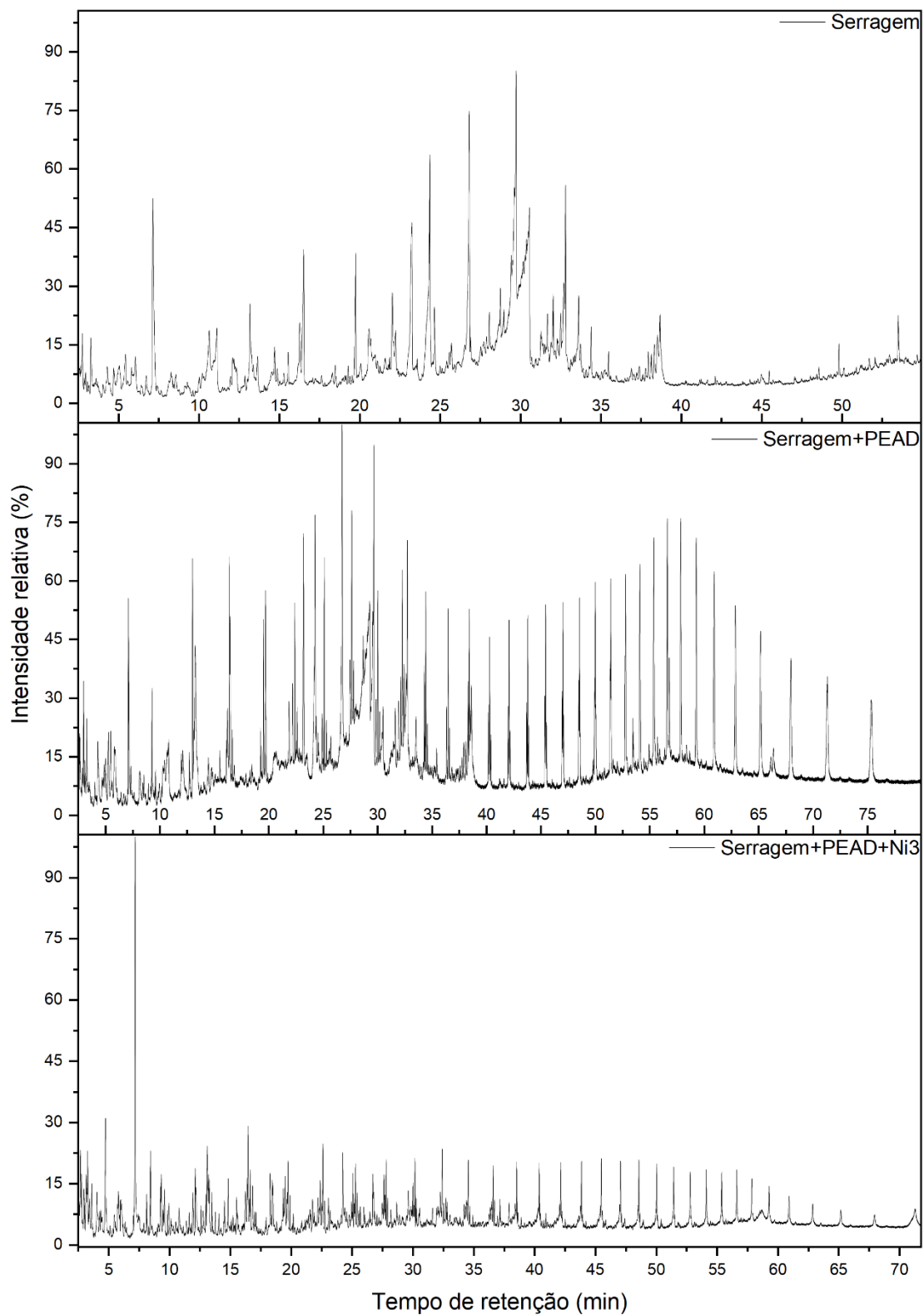


Figura 52 - Comparativo entre os cromatogramas obtidos pela pirólise térmica da biomassa, co-pirólise térmica e co-pirólise catalítica sob ação de ACA5Ni3

A tabela 43 permite observar as diferenças entre os processos de pirólise do eucalipto e a co-pirólise de biomassa e PEAD. Na produção de alcenos e alcanos, e, portanto, melhor desempenho no processo para geração de produtos químicos ou precursores/aditivos de biocombustíveis, a co-pirólise apresenta clara superioridade ao processo térmico. Entretanto, ainda há a geração de produtos derivados de açúcar, indicando a não-totalidade da decomposição dos biopolímeros em produtos. A utilização do catalisador ACA5Ni3 leva à decomposição completa dos monômeros e maior geração de alcanos de cadeia longa e compostos aromáticos, além da presença de compostos oxigenados. Assim sendo, é recomendada a utilização do catalisador para a geração de bio-óleo com características próximas às do biocombustível ou obtenção de compostos de valor agregado, como BTEX, olefinas e parafinas. Em especial, o processo é adequado para a obtenção de nafta verde, que pode substituir a nafta de petróleo, usada como insumo em diversas indústrias petroquímicas.

Tabela 43 - Comparação entre as classes funcionais e rendimentos gerados na pirólise e co-pirólise térmica e co-pirólise catalítica

	Açúcar	Ác. Carbox	Éster	Cetona	Éter	Furan	Fenol	PAH	BTEX	Alcenos	Alcanos	MAH
B	40,87	2,24	-	4,77	0,23	6,79	44,50	-	0,38	0,21	-	-
B+PEAD	15,83	-	-	-	-	3,12	27,65	-	-	43,95	9,45	-
B+ACA5Ni3+PEAD	-	0,68	0,56	6,92	-	8,43	8,95	5,43	9,27	29,88	24,87	5,01

6 – Conclusões

1. O tratamento da Argila Chocolate (bentonita) com uma solução de ácido clorídrico 6 M, de 1 a 6 h, é eficiente no aumento da área superficial específica dos sólidos. Entretanto, o tratamento só delamela a montmorilonita, permanecendo a caulinita inalterada. A força dos sítios ácidos é aumentada, com formação de sítios fortes e muito fortes, mas a quantidade total de sítios ácidos é diminuída, devido à lixiviação de alumínio da estrutura cristalina. A força ácida da argila tratada por 1 h

aumenta, sem destruição da estrutura cristalina mas, a partir de 2 h, a quantidade total de sítios ácidos diminui. Nos demais tempos de tratamento, há um aumento na força dos sítios ácidos. Enquanto a amostra de argila natural apresenta sítios moderados, as amostras tratadas apresentam sítios ácidos muito fortes.

2. A impregnação de níquel (3, 5 e 10%) na Argila Chocolate (bentonita) leva a uma amorfização completa dos materiais, tanto para a montmorillonita quanto para a caulinita, independentemente de tratamento ácido prévio. O processo de calcinação não leva a mudanças nas propriedades texturais do material, apesar da destruição da estrutura cristalina.
3. Os métodos isoconversionais (de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose) não são adequados para descrever a pirólise do eucalipto, devido à complexidade das reações envolvidas no processo, como etapas simultâneas concorrentes, sucessivas e reversíveis. O uso do catalisador de níquel (3, 5 e 10%) suportado em bentonita permite a aplicação dos métodos em faixas de conversão específicas, indicando alteração no caminho reacional envolvido na decomposição da biomassa.
4. Amostras de Argila Chocolate (bentonita) contendo, ou não, níquel (3, 5 e 10%) são catalisadores ativos na decomposição completa de resíduos de eucalipto, que são parcialmente decompostos na ausência do catalisador. Não há variação significativa nas temperaturas máximas de decomposição ou taxas de conversão. A argila natural diminui a temperatura da pirólise, em relação ao processo térmico, mas, após acidificação por 5 h, a temperatura aumenta. A utilização de catalisadores impregnados com níquel (3, 5 e 10%) aumenta a temperatura de decomposição dos componentes da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) de 25 a 19°C em relação à decomposição não-catalítica.

5. A utilização de catalisadores de níquel (3, 5 e 10%) suportado em bentonita, na decomposição de resíduos de eucalipto, alterou o perfil de decomposição dos produtos. Na ausência do catalisador, e em presença da argila natural, a decomposição é incompleta e se produz majoritariamente, derivados de açúcares, e estruturas alcóxi-derivadas do fenol, como 2,6-dimetóxi-fenol, 2,6-dimetóxi-4-metilfenol, 2-metóxi-4-vinilfenol e 2,6-dimetóxi-4-vinilfenol. Em presença da argila acidificada por 5 h contendo, ou não, níquel, o produto majoritário se torna o furfural, seguido do ácido acético, 2,6-dimetóxi-fenol, ciclopent-2-en-1-ona, fenol, 2-metóxi-fenol, 2,6-dimetóxi-4-metilfenol e p-cresol. A extensão do processo de pirólise também depende da quantidade de sítios ácidos e não se completa sobre argilas com baixa acidez. A utilização de maiores proporções de catalisador contorna essa dificuldade, levando à decomposição total de açúcares e maiores quantidades de produtos não-oxigenados.

6. A utilização de catalisadores de níquel (3, 5 e 10%) suportado em bentonita, na decomposição de resíduos de eucalipto, em proporções catalisador:biomassa elevadas, como 5:1, leva a uma maior quantidade de produtos não-oxigenados na pirólise, indicando a eficiência dos sítios metálicos no processo de desoxigenação.

7. A co-pirólise de resíduos de eucalipto, conduzida sobre o catalisador de 3% de níquel suportado em bentonita, em presença de polietileno de alta densidade, na razão catalisador:biomassa:plástico igual a 5:1:0,1 leva a quantidades elevadas de produtos não-oxigenados, dada a maior proporção H/C_{efe} do substrato. São obtidos 74,46% de produtos não-oxigenados, com 9,27% do total correspondendo a BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), além de eliminar completamente a presença de açúcares e promover a formação de alcanos.

7 – Referências

1. Chai, S.; Kang, B. S.; Valizadeh, B.; Valizadeh, S.; Hong, J.; Jae, J.; Lim, K. A.; Khan, M. A.; Jeon, B.; Park, Y.; Seo, M. W. Fractional condensation of bio-oil vapors from pyrolysis of various sawdust in a bench-scale bubbling fluidized bed reactor. **Chemosphere**. V. 350, n. 141121, 2024
2. Onwudili, J. A., Sharma, V., Scaldaferrri, C. A., Hossain, A. K. Production of upgraded fuel blend from fast pyrolysis bio-oil and organic solvent using a novel three-stage catalytic process and its combustion characteristics in a diesel engine. **Fuel**. V. 335, n. 127028, 2023.
3. Roy, P., Jahromi, H., Rahman, T., Baltrusaitis, J., Hassan, E. B., Torbert, A., Adhikari, S. Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil with non-edible carinata oil and poultry fat for producing transportation fuels. **Fuel Processing Technology**. V. 245, n. 107753, 2023.
4. Aravind, S. V., Ahmed, G., Kishore, N. Pyrolysis of *Delonix regia* metal oxide catalysts and solvent effect on fuel fraction of bio-oil. **Results in Engineering**. V. 17, n. 100876, 2023.
5. Aguiar, M. I. S., Sousa, A. F., Teixeira, G., Tavares, A. P. <., Ferreira, A. M. Coutinho, J. A. P. Enhancing plastic waste recycling: Evaluating the impact of additives on the enzymatic polymer degradation. **Catalysis Today**. V. 429, n. 114492, 2024.
6. Li, W., Wang, S., He, S., Shi, Y., Hou, C., Jiang, X., Song, Y., Zhang, T., Zhang, Y., Shen, Z. Enzyme modified biodegradable plastic preparation and performance in anaerobic co-digestion with food waste. **Bioresource Technology**. V. 401, n. 130739, 2024.
7. Solak, A., Rutkowski, P. The effect of clay catalyst on the chemical composition of bio-oil obtained by co-pyrolysis of cellulose and polyethylene. **Waste Management**. V. 34, p. 504-512, 2014.
8. Luo, W., Hu, Q., Fan, Z., Wan, J., He, Q., Huang, S., Zhou, N., Song, M., Zhang, J., Zhou, Z. The effect of different particle sizes and HCl-modified kaolin on catalytic pyrolysis characteristics of reworked polypropylene plastics. **Energy**. V. 213, n. 119080, 2020.
9. Rutkowski, P. Pyrolytic behavior of cellulose in presence of montmorillonite K10 as catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 98, p. 115-122, 2012.

10. French, R., Czernik, S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. **Fuel Processing Technology**. V. 91, p. 25-32, 2010.
11. Yang, X., Li, F., Xia, M., Luo, F., Jiang, Y. Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulosic biomass carbon-based montmorillonite composite. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 256, p. 18-24, 2018.
12. Viglašová, E., Galamboš, M., Danková, Z., Krivosudský, L., Lengauer, C. L., Hood-Nowotny, R., Soja, G., Rompel, A., Matík, M., Briančin, J. Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal. **Waste Management**. V. 79, p. 385-394, 2018.
13. Rangel, M. C., Carvalho, M. S., Mayer, F. M., Saboia, G. Andrade, A. M., Oliveira, A. P., Santos, P. L. Improving Fast Pyrolysis by Tailoring High-Quality Products Using Catalysts. In: Taylor, J. C. (Org.) **Advances in Chemical Research**. Hauppauge, NY, USA: Nova Science Publishers, 2022. Cap. 6, p. 119-168.
14. Ellison, C. R., Boldor, D. Mild upgrading of biomass pyrolysis vapors via ex-situ catalytic pyrolysis over an iron-montmorillonite catalyst. **Fuel**. V. 291, n. 120226, 2021.
15. Lu, Q., Wang, Z., Guo, H., Li, K., Zhang, Z., Cui, M., Yang, Y. Selective preparation of monocyclic aromatic hydrocarbons from ex-situ catalytic fast pyrolysis of pine over $Ti(SO_4)_2-Mo_2N/HZSM-5$ catalyst. **Fuel**. V. 243, p. 88-96, 2019.
16. Borsella, E., Aguado, R., Stefanis, A., Olazar, M. Comparison of catalytic performance of an iron-alumina pillared montmorillonite and HZSM-5 zeolite on a spouted bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 130, p. 320-331, 2018.
17. Rangel, M. C., Mayer, F. M., Carvalho, M. S., Saboia, G., Andrade, A. M. Selecting Catalysts for Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. **Biomass**. V. 3, p. 31-63, 2023.
18. Mayer, F. M., Oliveira, A. P. S., Junior, D. L. O., Agustini, B. C., Silva, G. A., Tanabe, E. H., Ruiz, D., Rangel, M. C., Zini, C. A. Influence of Nickel Modified Beta Zeolite in the Production of BTEX During Analytical

- Pyrolysis of Medium-Density Fiberboard (MDF). **Waste and Biomass Valorization**. V. 13, p. 1717-1729, 2022.
19. Luna F. J., Schuchardt, U. Argilas pilarizadas – uma introdução. **Química Nova**. V. 22, n. 1, 1999.
20. Souza, S. P. L., Marques, M. R. C., Mattos, M. C. S. Desenvolvimento sustentável e pensamento complexo – estudo de caso: o uso de argilas como catalisadores. **Química Nova**. V. 35, n. 9, 2012.
21. Neumann, M. G., Gessner, F., Cione, A. P. P., Sartori, R. A., Cavalheiro, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**. V. 23, n. 6, 2000.
22. Rossetto, E., Beraldin, R., Penha, F. G., Pergher, S. B. C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**. V. 32, n. 8, 2009.
23. Gournis, D., Lappas, A., Karakassides, M. A., Töbrens, D., Moukarika, A. A neutron diffraction study of alkali cation migration in montmorillonites. **Physical and Chemistry of Minerals**. V. 35, p. 49-58, 2008.
24. Silva, C. R., Nóbrega, J. A., Blanco, T. Decomposição de argilas em forno de micro-ondas e determinação simultânea dos seus constituintes principais por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado. **Química Nova**. V. 28, n. 1, 2004.
25. Pinto, A. C., Oliveira, C. H., Ribeiro, N. M. Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. **Química Nova**. V. 31, n. 3, 2008.
26. Komadel, P. Acid activated clays: Materials in continuous demand. **Applied Clay Science**. V. 131, p. 84-99, 2016.
27. Leite, I. F., Soares, A. P. S., Carvalho, L. H., Raposo, C. M. O., Malta, O. M. L., Silva, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 100, p. 563-569, 2010.
28. Leite, S. Q. M., Dieguez, L. C. Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno. **Química Nova**. V. 23, n. 2, 2000.
29. Morales-Carrera, A. M., Varajão, A. F. D. C., Gonçalves, M. A., Stachissini, A. S. Argilas bentoníticas da península de Santa Elena, Equador:

- pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. **Química Nova**. V. 32, n. 9, 2009.
30. Patel, H. A., Somani, R. S., Bajaj, H. C., Jasra, R. V. Nanoclays for Polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and wastewater treatment. **Bulletin of Materials Science**. V. 29, n 2, 2006.
31. Wijaya, K., Kurniawan, M A., Saputri, W. D., Trisunaryanti, W., Mirzan, M., Hariani, P. L., Tikoalu, A. D. Synthesis of nickel catalyst supported on ZrO₂/SO₄ pillared bentonite and its application for conversion of coconut oil into gasoline via hydrocracking process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 9, n. 105399, 2021.
32. Vyskočilová, E., Vrbková, E., Trejbal, J., Vaňková, M, Červený, L. Eco-friendly Natural Clay: Montmorillonite Modified with Nickel or Ruthenium as an Effective Catalyst in Gamma-Valerolactone Synthesis. **Catalysis Letters**. V. 152, p. 1417-1427, 2022.
33. Pannak, P., Songsasen, A., Foytong, W., Kidkhunthod, P., Sirisaksoontorn, W. Homogeneous distribution of nanosized ZnO in montmorillonite clay sheets for the photocatalytic enhancement in degradation of Rhodamin B. **Research on Chemical Intermediates**. V. 44, p. 6861-6875, 2018.
34. Huang, R., Wu, L., Wang, X., Tang, N., Gao, L., Wang, A., Lu, Y. Review on the effect of isomorphic replacement on the structure and application performance of typical clay minerals. **Progress in Natural Science: Materials International**. V. 34, p. 251-262.
35. Salem, S., Salem, A., Babaei, A. A. Application of Iranian nano-porous Ca-bentonite for recovery of waste lubricant oil by distillation and adsorption techniques. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. V. 23, p. 154-162, 2015.
36. Salem, S., Salem, A., Babaei, A. A. Preparation and characterization of nano-porous bentonite for regeneration of semi-treated waste engine oil: Applied aspects for enhanced recovery. **Chemical Engineering Journal**. V. 260, p. 368-376, 2015.
37. Mahmoud, S. Saleh, S. Effect of acid activation on the de-tert-butylation activity of some Jordanian clays. **Clay and Clay Minerals**. V. 47, p. 481-486, 1999.

38. Taxiarchou, M. Douni, I. The effect of oxalic acid activation on the bleaching properties of a bentonite from Milos Island, Greece. **Clay Minerals**. V. 49, p. 527-539, 2014.
39. Sakizci, M. Alver, B. E., Yörükogullari, E. SO₂ adsorption on acid-treated bentonites from Turkey. **Clay Minerals**. V. 46, p. 73-83, 2011.
40. Vilcocq, L., Spinola, V., Moniz, P., Duarte, L. C., Carvalheiro, F., Fernandes, C., Castilho, P. **Catalysis Science & Technology**. V. 5, p. 4072-4080, 2015.
41. Bhattacharyya, K. G., SenGupta, S., Sarma, G. K. Interactions of the dye, Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. **Applied Clay Science**. V. 99, p. 7-17, 2014.
42. Belaidi, N., Bedrane, S., Choukchou-Braham, A., Bachir, R. Novel vanadium-chromium-bentonite green catalysts for cyclohexen epoxidation. **Applied Clay Science**. V. 107, p. 14-20, 2015.
43. Korichi, S., Elias, A., Mefit, A., Bensmaili, A. The effect of microwave irradiation and conventional acid activation on the textural properties of smectite: Comparative study. **Applied Clay Science**. V. 59-60, p. 76-83, 2012.
44. Petrović, S., Rožić, L., Vuković, Z., Novaković, T., Stanisavljev, D. Response Surface Optimization for Activation of Bentonite Using Microwave Irradiation. **Clays and Clay Minerals**. V. 60, p. 32-39, 2012.
45. Al Bakain, R. Z., Al-Degs, Y. S., Issa, A. A., Jawad, S. A., Safieh, K. A. A., Al-Ghouti, M. A. Activation of kaoline with minimum solvent consumption by microwave heating. **Clay Minerals**. V. 49, p. 667-681, 2014.
46. Zhao, Y., Qi, W., Chen, G., Ji, M., Zhang, Z. Behavior of Cr(VI) removal from wastewater by adsorption onto HCl activated Akadama clay. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. V. 50, p. 190-197, 2015.
47. Mokaya, R., Jones, W. Pillared Clays and Pillared Acid-Activated Clays: A Comparative-Study of Physical, Acidic, and Catalytic Properties. **Journal of Catalysis**. V. 153, p. 76-85, 1995.
48. Rodríguez, M. A. V., González, J. D. L., Muñoz, M. A. B. Preparation of microporous solids by acid treatment of a saponite. **Microporous Materials**. V. 4, p. 251-264, 1995.

49. Kooli, F., Jones, W., Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation. **Clay Minerals**. V. 32, p. 6330-643, 2018.
50. Christidis, G. E., Scott, P. W., Dunham, A. C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. **Applied Clay Science**. V. 12, p. 329-347, 1997.
51. Toor, M., Jin, B., Dai, S., Vimonses, V. Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. V. 21, p. 6530661, 2015.
52. Maqueda, C., Perez-Rodriguez, J. L., Šubrt, J., Murafa, N. Study of ground and unground leached vermiculite. **Applied Clay Science**. V. 44, p. 178-184, 2009
53. Temuujin, J., Okada, K., MacKenzie, K. J. D. Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching. **Applied Clay Science**. V. 22, p. 187-195, 2003.
54. Tomić, Z. P., Logar, V. P., Babic, B. M., Rogan, J. R., Makreski, P. Comparison of structural, textural and thermal characteristics of pure and acid treated bentonites from Aleksinac and Petrovac (Serbia). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. V. 82, p. 389-395, 2011
55. Barrios, M. S., Buey, C. S., Romero, E. G., Pozas, J. M. M. Textural and structural modifications of saponite from Cerro del Aguila by acid treatment. **Clay Minerals**. V. 36, n. 4, 2001
56. Rodriguez, M. A. V., Gonzales, J. D. L., Muñoz, M. A. B. Influence of the free silica generated during acid activation of a sepiolite on the adsorbent and textural properties of the resulting solids. **Journal of Materials Chemistry**. V. 5, p. 127-132, 1995.
57. Aung, L. L., Tertre, E., Worasith, N., Suksabye, P., Thiravetyan, P. The capacity of activated kaolins to remove colour pigments from rice bran oil: the effects of acid concentration and pre-heating prior to activation. **Clay Minerals**. V. 49, n. 4, 2014.
58. Balci, S. Effect of heating and acid pre-treatment on pore size distribution of sepiolite. **Clay Minerals**. V. 34, n. 4, 1999.

59. Barrios, M. S., González, L. V. F., Rodríguez, M. A. V., Pozas, J. M. M. Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties. **Applied Clay Science**. V. 10, n. 3, 1995.
60. Belver, C., Muñoz, M. A. B., Vicente, M. A. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. **Chemistry of Materials**. V. 14, n. 5, 2002
61. Chen, H., Zhao, Y., Wang, A. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. **Journal of Hazardous Materials**. V. 149, n. 2, 2007.
62. Dékány, I., Turi, L., Fonseca, A., Nagy, J. B. The structure of acid treated sepiolites: small-angle X-ray scattering and multi-MAS-NMR investigations. **Applied Clay Science**. V. 14, n. 1-3, p. 141-160, 1999.
63. Faghihian, H., Mohammadi, M. H. Acid activation effect on the catalytic performance of Al-pillared bentonite in alkylation of benzene with olefins. **Applied Clay Science**. V. 93-94, p. 1-7, 2014.
64. Frini-Srasra, N., Srasra, E. Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd(II) from aqueous and phosphoric acid solutions. **Desalination**. V. 250, n. 1, 2010.
65. Jiang, J., Feng, L., Gu, X., Qian, Y., Gu, Y., Duanmu, C. Synthesis of zeolite A from palygorskite via acid activation. **Applied Clay Science**. V. 55, p. 108-113, 2012.
66. Lenarda, M., Storaro, L., Talon, A., Moretti, E., Riello, P. Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 311, p. 537-543, 2007.
67. Linssen, T., Cool, P., Baroudi, M., Cassiers, K., Vansant, E. F., Lebedev, O., Landuyt, J. V. Leached Natural Saponite as the Silicate source in the Synthesis of Aluminosilicate Hexagonal Mesoporous Materials. **The Journal of Physical Chemistry B**. V. 106, 4470-4476, 2002.
68. Panda, A. K., Mishra, B. G., Mishra, D. K., Singh, R. K. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V. 363, n.1-3, p. 98-104, 2010.

69. Prieto, O., Vicente, M. A., Bañares-Muñoz, M. A. Study of the Porous Solids Obtained by Acid Treatment of a High Surface Area Saponite. **Journal of Porous Materials**. V. 6, p. 335-344, 1999.
70. Rhodes, C. N., Brown, D. R. Structural characterization and optimization of acid-treated montmorillonite and high-porosity silica supports for ZnCl₂ alkylation catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**. V. 88, n. 15, 1992.
71. Rhodes, C. N., Brown, D. R. Catalytic activity of acid-treated montmorillonite in polar and non-polar reaction media. **Catalysis Letters**. V. 24, p. 285-291, 1994.
72. Rhodes, C. N., Franks, M., Parkes, G. M. B., Brown, D. R. The effect of acid treatment on the activity of clay supports for ZnCl₂ alkylation catalysts. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communications**. N. 12, p. 804-807, 1991
73. Steudel, A., Batenburg, L. F., Fischer, H. R., Weidler, P. G., Emmerich, K. Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. **Applied Clay Science**. V. 44, n. 1-2, p. 95-104, 2009.
74. Tong, D. S., Zheng, Y. M., Yu, W. H., Wu, L. M., Zhou, C. H. Catalytic cracking of rosin over acid-activated montmorillonite catalysts. **Applied Clay Science**. V. 100, p. 123-128, 2014.
75. Valášková, M., Barabaszová, K., Hundáková, M., Ritz, M., Plevová, E. Effects of brief milling and acid treatment on two ordered and disordered kaolinite structures. **Applied Clay Science**. V. 54, n. 1, 2011.
76. Wang, W., Chen, H., Wang, A. Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite. **Separation and Purification Technology**. V. 55, n. 2, p. 157-164, 2007.
77. Wang, Q., Zhang, J., Zheng, Y., Wang, A. Adsorption and release of ofloxacin from acid- and heat-treated halloysite. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. V. 113, p. 51-58, 2014.
78. Bertella, F., Schwanke, A. J., Lopes, C. W. L., Penha, F. G. Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita. **Perspectiva**. V. 34, n. 127, p. 105-111, 2010.
79. Rigo, T. R., Pergher, S. B. C., Pertkowicz, D. I., Santos, J. H. Z. **Química Nova**. V. 32, n. 1, 2009

80. Zhang, T., Bai, G., Cai, N., Lei, Y., Guo, P., Xu, J. The carbon-doped Fe₃O₄ montmorillonite particle electrode for the degradation of antiviral drugs in electro-Fenton system. **Applied Clay Science**. V. 243, 107056, 2023.
81. Wang, Z., Song, B., Li, J., Teng, X. Degradation of norfloxacin wastewater using kaolin/steel slag particle electrodes: Performance, mechanism and pathway. **Chemosphere**. V. 70, 128652, 2021.
82. Kamali, M., Xue, Y., Khalaj, M., Laats, B. ZnO/ γ -Fe₂O₃/Bentonite: Na Efficient Solar-Light Active Magnetic Photocatalyst for the Degradation of Pharmaceutical Active Compounds. **Molecules**. V. 27, 3050, 2022.
83. Mojahedimotlagh, F., Nasab, E., Foroutan, R., Vakilabadi, D. Azythromycin decomposition from simple and complex waters by H₂O₂ activation over a recyclable catalyst of clay modified with nanofiltration process brine. **Environmental Technology & Innovation**. V. 33, 13512, 2023.
84. Cardinale, A. M., Carbone, C., Fortunato, M., Fabiano, B., Reverberi, A. P. Layered double-hydroxide and Allophane for Cr(VI), Cu(II) and Fe(III) Adsorption in Wastewater: Structure Comparison and Synergistic Effects. **Materials**. V. 15, 6887, 2022.
85. Liang, D., Wang, Y., Xu, W., Chen, M., Wang, M., Li, C., Wang, J., Yang, Z., Yuan, L. Ni-Pt-Co clay catalysts for dry reforming of methane: Influence of trimetallic interfaces and Ce addition. **Molecular Catalysis**. V. 552, 113658, 2024.
86. Borah, D., Brahma, D., Roy, S., Basak, D., Agarwal, S., Saikia, H. Bentonite clay as a novel base heterogeneous catalyst in Knoevenagel Condensation of aldehydes with ethyl cyanoacetate in water. **Results in Chemistry**. V. 7, 101238, 2024.
87. Garrido-Ramirez, E. G., Mora, M. L., Marco, J. F., Ureta-Zañartu, M. S. Characterization of nanostructured allophane clays and their use as support of iron species in a heterogeneous electro-Fenton system. **Applied Clay Science**. V. 86, p. 153-161, 2013.
88. Zahid, I., Ayoub, M., Nazir, M. H., Sher, F., Shamsuddin, R., Abdullah, B. B., Ameen, M. Kinetic & thermodynamic studies of green fuel additive solketal from crude glycerol over metakaolin clay catalyst. **Biomass and Bioenergy**. V. 181, 107029, 2024.

89. Zhou, C., Peng, X., Li, X., Qi, K., Gao, L. Stable CuFeO/Kaolin-based catalytic particle electrode in 3D heterogeneous electro-Fenton system for Orange G removal: Synthesis, performance and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 11, 109562, 2023.
90. Mignoni, M. L., Detoni, C., Pergher, S. B. C. Estudo da síntese da zeólite ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**. V. 30, n. 1, p. 45-48, 2007.
91. Fecchio, B. D., Valandro, S. R., Neumann, M. G., Cavalheiro, C. C. S. Thermal decomposition of Polymer/montmorillonite nanocomposites synthesized *in situ* on a clay surface. **Journal of Brazilian Chemistry Society**. V. 27, n. 2, p. 278-284, 2016.
92. Muñoz, P., Letelier, V., Bustamante, M. A., Marcos-Ortega, J., Sepúlved, J. G. Assessment of mechanical, thermal, mineral and physical properties of fired clay brick made by mixing kaolinitic red clay and paper pulp residues. **Applied Clay Science**. V. 198, 105847, 2020.
93. Thieblesson, L. M., Calota, R., Saca, N., Simion, A., Nastase, I., Girip, A. Reaction to fire, thermal, and mechanical properties of materials based on recycled paper granules bound with starch and clay mortar. **Heliyon**. V. 10, N. 2, e24510, 2024.
94. El-Kordy, A., Elgamouz, A., Abdelhamid, A., Kawde, A., Tijani, N., Lemdek, E. M. Manufacturing of novel zeolite-clay composite membrane from natural clay and diatomite, an electrochemical study of the surface and application towards heavy metals removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 12, 112143, 2024.
95. Aditya, D., Mahadevaprasad, K., Nataraj, S. Polymer-clay nanocomposites for dyes abatement. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. 2024
96. Dilmani, S. A., Koç, S., Erkuç, T. S., Gümüşderelioğlu, M. Polymer-clay nanofibrous wound dressing materials containing different boron compounds. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**. V. 83, 127408, 2024.
97. Dua, S., Arora, N., Prakashaiah, B. G., Saxena, R. C., Ganguly, S. K., Senthilkumar, T. Conjugated Polymer-based composites for anti-corrosion applications. **Progress in Organic Coatings**. V. 188, 108231, 2024.

98. Elfadly, A. M., Zeid, I. F., Yehia, F. Z., Abouelela, M. M., Rabie, A. M. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay. **Fuel Processing Technology**. V. 163, p. 1-7, 2017.
99. Neha, S., Remya, N. Raw and processed data for optimization of bio-oil production from microwave co-pyrolysis of food waste and low-density polyethylene with response surface methodology. **Data in Brief**. V. 42, 108093, 2022.
100. Zeng, Y., Wang, Y., Liu, Y., Dai, L., Wu, Q., Xia, M., Zhang, S., Ke, L., Zou, R., Ruan, R. Microwave catalytic co-pyrolysis of waste cooking oil and low-density polyethylene to produce monocyclic aromatic hydrocarbons: Effect of different catalysts and pyrolysis parameters. **Science of The Total Environment**. V. 809, 152182, 2022.
101. Hong, D., Gao, P., Wang, C. A comprehensive understanding of the synergistic effect during co-pyrolysis of polyvinyl chloride (PVC) and coal. **Energy**. V. 239, 122258, 2022.
102. Jiang, L., Zhou, Z., Xiang, H., Yang, Y., Tian, H., Wang, J. Characteristics and synergistic effects of co-pyrolysis of microalgae with polypropylene. **Fuel**. V. 314, 122765, 2022.
103. Yang, X., Jiang, D., Cheng, X., Marrakchi, F., Yuan, C., He, Z., Wang, S., Zheng, A. Nitrogen transfer mechanism research on the co-pyrolysis macroalgae with polyethylene. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**. V. 51, 101886, 2022.
104. Maqsood, T., Dai, J., Zhang, Y., Guang, M., Li, B. Pyrolysis of plastic species: A review of resources and products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 159, 105295, 2021.
105. Valizadeh, S., Valizadeh, B., Seo, M., Choi, Y., Lee, J., Chen, W., Lin, K., Park, Y. Recent advances in liquid fuel production from plastic waste via pyrolysis: Emphasis on polyolefins and polystyrene. **Environmental Research**. V. 246, 118154, 2024.
106. Singh, R. K., Ruj, B., Sadhukhan, A. K., Gupta, R. Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. **Journal of the Energy Institute**. V. 92, n. 6, p. 1647-1657, 2019.

107. Batin-Leclerc, F., Delort, N., Meziane, I., Herbinet, O., Sang, Y., Li, Y. Possible us as biofuels of monoaromatic oxygenates produced by lignin catalytic conversion: A review.
108. Norouzi, O., Taghavi, S. Arku, P., Jafarian, S., Signoretto, M., Dutta, A. What is the best catalyst for biomass pyrolysis? **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 158, 105280, 2021.
109. Fu, J., Lin, S., Cai, B., Liang, J., Chen, Z., Evrendilek, F., Zhong, S., Yang, Z., Yang, C., He, Y., Sun, S., Liu, J. Catalytic co-pyrolysis of coffee grounds and polyethylene: A comparison of HZSM-5 and HY. **Fuel**. V. 362, 130815, 2024.
110. Shao, S., Cao, Y., Jiang, J., Li, X. Catalytic pyrolysis of rape straw to produce light aromatic hydrocarbons over HZSM-5 loaded by metal ions from spent lithium batteries extracted with citric acid. **Journal of Cleaner Production**. V. 451, 141957, 2024.
111. Zaidi, A., Khan, A., Almohamadi, H., Anjum, M. Catalytic pyrolysis of rice husk over defect-rich beta zeolite for biofuel production. **Fuel**. V. 348, 128624, 2023.
112. Ávila, M. I., Alonso-Doncel, M. M., Briones, L., Gómez-Pozuelo, G., Escola, J. M., Serrano, D. P., Peral, A., Botas, J. A. Catalytic upgrading of lignina-derived bio-oils over ion-exchanged H-SZM-5 and H-beta zeolites. **Catalysis Today**. V. 427, 114419, 2024.
113. Mishra, R. K., Chistie, S. M., Naika, S. U., Mohanty, K. Catalytic pyrolysis of biomass over zeolites for bio-oil and chemical production: A review on their structure, porosity and acidity co-relation. **Bioresource Technology**. V. 366, 128189, 2022.
114. Rajendran, K. M., Chintala, V., Sharma, A., Pal, S., Pandey, J. K., Ghodke, P. Review of catalyst materials in achieving the liquid hydrocarbon fuels from municipal mixed plastic waste (MMPW). **Materials Today Communications**. V. 24, 100982, 2020
115. Karthikeyan, D., Atchudan, R., Sivakumar, R. Effect of metal content on the activity and product selectivity of the n-decane hydroisomeriaztion over Ni-Pd/HY zeolite. **Chinese Journal of Catalysis**. V. 37, n. 11, p. 1907-1917, 2016.

116. Moogi, S., Pyo, S., Farooq, A., Valizadeh, S., et al. Enhancement of bioaromatics production from food waste through catalytic pyrolysis over Zn and Mo-loaded HZSM-5 under an environment of decomposed methane. **Chemical Engineering Journal**. V. 446, 137215, 2022.
117. Vichapund, S., Aht-ong, D., Sricharoenchaikul, V., Atong, D. Effect of CV-ZSM-5, Ni-ZSM5 and FA-ZSM-5 catalysts for selective aromatic formation from pyrolytic vapors of rubber wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 124, p. 733-741, 2017.
118. Bu, H., Yuan, P., Liu, H., Liu, D., et al. Effects of complexation between organic matter (OM) and clay mineral on OM pyrolysis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 212, p. 1-15, 2017.
119. Šimon, P. Isoconversional methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 76, p. 123-132, 2004.
120. Carvalho, M., Oliveira, A. P., Mayer, F., Virgens, C., Rangel, M. C. Thermokinetic and Thermodynamic parameters for Catalytic Pyrolysis of Medium Density Fiber over Ni/Beta Zeolite. **Catalysis Research**. V. 2, n. 4, 2022.
121. Sbirrazzuoli, N. Interpretation of Physical Meaning of Kinetic Parameters Obtained from Isoconversional Kinetic Analysis of Polymers. **Polymers**. V. 12, n. 1280, 2020.
122. Zhang, X. Applications of Kinetic Methods in Thermal Analysis: A review. **Engineered Science**. V. 14, p. 1-13, 2021.
123. Sbirrazzuoli, N. Advanced isoconversional kinetic analysis Insight in mechanisms and simulations: Successes and future. **Thermochimica Acta**. V. 733, 179688, 2024.
124. Tarani, E., Chirssafis, K. Isoconversional methods: A powerful tool for kinetic analysis and the identification of experimental data quality. **Thermochimica Acta**. V. 733, 179690, 2024.
125. Font, R., Garrido, M. A Friedman and n-reaction order methods applied to pine needles and polyurethane thermal decompositions. **Thermochimica Acta**. V. 660, p. 124-133, 2018.
126. Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Favergeon, L., Koga, N., et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. **Thermochimica Acta**. V. 689, 178597, 2020.

127. Pérez, J. M., Oliet, M., Alonso, M. V., Rodríguez, F. Cure kinetics of lignin-novolac resins studied by isoconversional methods. **Thermochimica Acta**. V. 487, n. 1-2, p. 39-42, 2009.
128. Arioli, M., Franco, L., Puiggali, J. Non-isothermal crystallization and thermal degradation studies on nylons 7,10 and 10,7 as isomeric odd-even and even-odd polyamides. **Thermochimica Acta**. V. 735, 179721, 2024.
129. Guigo, N., Papageorgiou, G. Z., Pouloupoulou, N., Bikiaris, D. N., Sbirrazzuoli, N. Kinetics and mechanism of non-isothermal crystallization of biobased poly (hexamethylene 2,5-furan dicarboxylate). **Polymer**. V. 285, 126366, 2023.
130. Sanchez-Rodriguez, D., Zaidi, S., Carreras, L., Luzuriaga, A. R., Rekondo, A., Costa, J., Farjas, J. Time-temperature-transformation diagrams from isoconversional kinetic analyses applied to the processing and reprocessing of vitrimers. **Thermochimica Acta**. V. 736, 179744, 2024.
131. Friedman, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry: Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**. V. 6, n. 1, p. 183-195, 1964.
132. Ozawa, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. V. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.
133. Flynn, J. H., Wall, L. A. A quick, direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**. V. 4, n. 5, p. 323-328, 1966.
134. Kissinger, H. E. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**. V. 57, n. 4, p. 217-222, 1956.
135. Volli, V., Purkait, M. K. Physico-chemical properties and thermal degradation studies of commercial oils in nitrogen atmosphere. **Fuel**. V. 117, p. 1010-1019, 2014.
136. Blaine, R., Kissinger, H. E. Homer Kissinger and the Kissinger Equation. **Thermochimica Acta**. V. 540, p. 1-6, 2012.

137. Galewy, A. K., Brown, M. E. Isothermal kinetic analysis of solid-state reactions using plots of rate against derivative function of the rate equation. **Thermochimica Acta**. V. 269-270, p. 1-25, 1995.
138. Jankovic, B., Adnadevic, B., Jankovic, J. Application of model-fitting and model-free kinetics to the study of non-isothermal dehydration of equilibrium swollen poly (acrylic acid) hydrogel: Thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**. V. 452, p. 106-115, 2007.
139. Bugrudeac, P., Segal, E. Applicability of the Kissinger Equation in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 88, n. 3, p. 703-707, 2007.
140. Flynn, J. H., Wall, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards: A – Physics and Chemistry**. V. 70A, n. 6, p. 486-523, 1966.
141. Ozawa, T. Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis. **Journal of Thermal Analysis**. V. 2, p. 301-324, 1970.
142. Carvalho, M. S., Virgens, C. F., Carneiro, L. L., Silva, E. G. P, Chagas, T. P. Prediction of alkaline treatment effect on the slow pyrolysis of the *Pachira aquatica* Aubl. Fruit bark using artificial neural networks. **Brazilian Journal of Development**. V. 6, n. 10, 2020.
143. Patidar, K., Singathia, A., Vashishtha, M., Sangal, V. K., Upadhyaya, S. Investigation of kinetic and thermodynamic parameters approaches to non-isothermal pyrolysis of mustard stalk using model-free and master plots methods. **Materials Science for Energy Technologies**. V. 5, p. 6-14, 2022.
144. Kumar, V., Kumar, M., Pugazhenthim G. Effect of nanoclay content on the structural, thermal properties and thermal degradation kinetics of PMMA/organoclay nanocomposites. **International Journal of Nano and Biomaterials**. V. 5, n. 1, p. 27-44, 2014.
145. Poulakis, J. G., Papaspyrides, C. D. The dissolution/reprecipitation technique applied on high-density polyethylene: 1. Model recycling experiments. **Advances in Polymer Technology**. V. 14, N. 3, P. 237-242, 1995.
146. Chen, N.Y. Walsh, D. E., Koenig, L. R. Fluidized-bed upgrading of wood pyrolysis liquids and related compounds. In: Joltes, E. J., Milne, T.

- A. (Org.) **Pyrolysis Oils from Biomass**. American Chemical Society, Ch. 24, pg. 277-289.
147. Lee, S., Xu, H. Using complementary methods of synchrotron radiation powder diffraction and pair distribution function to refine crystal structures with high quality parameters – A review. **Minerals**. V. 10, n. 2, 2020.
148. Dedzo, G. K., Detellier, C. Functional nanohybrid materials derived from kaolinite. **Applied Clay Science**. V. 130, p.33-39, 2016.
149. Hubbard, C., Snyder, L. RIR – Measurement and use in quantitative XRD. **Powder Diffraction**. V. 3, n. 2, p.-74-77, 1988.
150. Xie, W., Gao, Z., Liu, K., Pan, W., Vaia, R., Hunter, D., Singh, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochimica Acta**. V. 367-368. P. 339-350, 2001.
151. Escalera, E., Antti, M. L., Óden, M. Thermal treatment and phase formation in kaolinite and illite based clays from tropical regions of Bolivia. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. V. 31, n. 012017, 2011.
152. Kovács, R. L., Csontos, M., Gyöngyösi, S., Elek, J., Párditka, B., Deák, G., Kuki, Á., Kéki, S., Erdélyi, Z. Surface characterization of plasma-modified low-density polyethylene by attenuated total reflectance fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy combined with chemometrics. **Polymer Testing**. V. 96, n. 107080, 2021.
153. Athulya, P. A., Chandrasekaran, N. Interactions of natural colloids with microplastics in aquatic environment and its impact on FTIR characterization of polyethylene and polystyrene microplastics. **Journal of Molecular Liquids**. V. 369, n. 120950, 2023.
154. Abderrahim, B., Abderrahman, E., Mohamed, A., Fatima, T., Abdesslem, T., Krim, O. Kinetic thermal degradation of cellulose, polybutylene succinate and a green composite: Comparative study. **World Journal of Environmental Engineering**. V. 3, n. 4, p. 95-110, 2015.
155. Toscano, G., Maceratesi, V., Leoni, E., Stipa, P., Laudadio, E., Sabbatini, S. FTIR spectroscopy for determination of the raw materials used in wood pellet production. **Fuel**. V. 313, n. 123017, 2022.

156. Kiliç, N., Kiliç, A. G. An attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopic study of waterlogged woods treated with melamine formaldehyde. **Vibrational Spectroscopy**. V. 105, n. 102985, 2019.
157. Gong, Z., Liao, L., Lv, G., Wang, X. A simple method for physical purification of bentonite. **Applied Clay Science**. V. 119, p. 294-300, 2016.
158. Gandhi, D., Bandyopadhyay, R., Soni, B. Naturally occurring bentonite clay: Structural augmentation, characterization and application as catalyst. **Materials Today: Proceedings**. V. 57, p. 194-201, 2022.
159. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**. V. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.
160. Maghfirah, A., Ilmi, M. M., Fajar, A. T. N., Kadja, G. T. M. A review on the green synthesis of hierarchically porous zeolite. **Materials Today: Chemistry**. V. 17, 100348, 2020.
161. Azzouz, A., Nistor, D., Miron, D., Ursu, A. V., Sajin, T., Monette, F., Niquette, P., Hausler, R. Assessment of acid-base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH_3 and CO_2 -TPD measurements. **Thermochimica Acta**. V. 449, n. 1-2, p. 27-34, 2006.
162. Liu, D., Yuan, P., Liu, H., Cai, J., Tan, D., He, H., Zhu, J., Chen, T. Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TDP based on the NH_3 adsorption system. **Applied Clay Science**. V. 80-81, p. 407-412, 2013.
163. Trombetta, M., Busca, G., Lenarda, M., Storaro, L., Ganzerla, R., Piovesan, L., Lopez, A. J., Alcantara-Rodriguez, M., Rodriguez-Castellón, E. Solid acid catalysts from clays: Evaluation of surface acidity of mono- and bi-pillared smectites by FT-IR spectroscopy measurements, NH_3 -TPD and catalytic tests. **Applied Catalysis A: General**. V. 193, n. 1-2, p. 55-69, 2000.
164. Horri, N., Sanz-Pérez, E. S., Arencibia, A., Sanz, R., Frini-Srasra, N., Srasra-E. Effect of acid activation on the CO_2 adsorption capacity of montmorillonite. **Adsorption**. V. 26, p. 793-811, 2020.

165. Gao, W., Zhao, S., Wu, H., Deligger, W., Asuha, S. Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue. **Applied Clay Science**. V. 126, p. 98-106, 2016.
166. Leite, A., Maia, L., Paz, R., Araújo, E., Lira, H. Thermal Properties from membrane of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites obtained by immersion precipitation method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 97, n. 2, 2009.
167. Barra, G., Guadagno, L., Raimondo, M., Santonicola, M. G., Toto, E., Ciprioti, S. V. A comprehensive review on the thermal stability assessment of polymers and composites for aeronautics and space applications. **Polymers**. V. 15, n. 18, 3786, 2023.
168. Song, P. N., Mahy, J. G., Caldberg, C., Farcy, A., Caucheteux, J., Fagel, N., Lambert, S. D. Influence of thermal and acidic treatments on the morphology of a natural kaolinitic clay mineral. **Results in Surfaces and Interfaces**. V. 12, n. 100131, 2023.
169. Singh, R., Chakinala, N., Mohanty, K., Chakinala, A. G. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors for selective production of phenolic monomers over metal oxide modified alumina catalysts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 11, n. 6, 111518, 2023.
170. Bhattacharyya, M., Shadangi, K. P., Purkayastha, R., Mahanta, P., Mohanty, K. Catalytic upgradation of pyrolytic products by catalytic pyrolysis of sawdust using a synthesized composite catalyst of NiO and Ni(II) aluminates. **Renewable energy**. V. 221, 119658, 2024.
171. Atkins, P. de Paula, A. K. (Org.) **Physical Chemistry**. New York, W. H. Freeman and Company, 2010. Ch. 21.5 P. 799-811
172. Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N. ICTAC Kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**. V. 520, n.1-2, p. 1-19, 2011.
173. Sonobe, T., Worasuwanarak, N., Pipatmanomai, S. Synergies in co-pyrolysis of Thai lignite and cornocob. **Fuel Processing Technology**. V. 89, n. 12, p. 1271-1378, 2008.

174. Wu, Z., Li, Y., Xu, D., Meng, H. Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with low-quality coal: Optimal design and synergistic effect from gaseous products distribution. **Fuel**. V. 236, p. 43-54, 2019.
175. Ni, Z. Bi, H., Jiang, C., Wang, C., Tian, J., Zhou, W., Sun, H., Lin, Q. Investigation of the co-pyrolysis of coal slime and coffee industry residue based on machine learning methods and TG-FTIR: Synergistic effect, kinetics and thermodynamic. **Fuel**. V. 305, 121527, 2021.
176. Supriyanto, Ylitervo, P., Richards, T. Fast co-pyrolysis of wood and plastic: Evaluation of the primary gaseous products. **Energy Conversion and Management: X**. V. 22, n. 100613, 2024
177. Raj, A., Ghodke, P. K. Investigation of the effect of metal-impregnated catalyst on the kinetics of lignocellulosic biomass waste pyrolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 12, n. 2, 112243, 2024.
178. Chen, W., Ho, K., Aniza, R., Sharma, A. K., Saravanakumar, A., Hoang, A. T. A review of noncatalytic and catalytic pyrolysis and co-pyrolysis products from lignocellulosic and algal biomass using Py-GC/MS. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. V. 134, p. 51-64, 2024.
179. Oudenhoven, S. R. G., Westerhof, R. J. M., Kersten, S. R.A. Fast pyrolysis of organic acid leached wood, straw, hay and bagasse: Improved oil and sugar yields. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 116, p. 253-262, 2015.
180. Shafizadeh, F., Fu, Y. L. Pyrolysis of cellulose. **Carbohydrate Research**. V. 29, n. 1, p. 113-122, 1973.
181. Yang, X., Fu, Z., Han, D., Zhao, Y., Li, R., Wu, Y. Unveiling the pyrolysis mechanisms of cellulose: Experimental and theoretical studies. **Renewable Energy**. V. 147.1, p. 1120-1130, 2020.
182. Li, Y., Hu, B., Fu, H., Zhang, Z., Guo, Z., Zhou, G., Zhu, L., Liu, J. Lu, Q. Fast pyrolysis of bagasse catalyzed by mixed alkaline-earth metal oxides for the selective production of 4-vinylphenol. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 164, n. 105531, 2022.
183. Dong, Z., Yang, H., Chen, P., Liu, Z., Chen, Y., Wang, L., Wang, X., Chen, H. **Energy & Fuels**. V. 33, n. 10, p.9934-9941, 2019.

184. Yoshikawa, T., Yagi, T., Shinohara, S., Fukunaga, T., Nakasaka, Y., Tago, T., Masuda, T. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking. **Fuel Processing Technology**. V. 108, p. 69-75, 2013.
185. Leng, E., Guo, Y., Chen, J., Liu, S., E. J., Xue, Y. A comprehensive review on lignin pyrolysis: Mechanism, modeling and the effects of inherent metals in biomass. **Fuel**. V. 309, n. 122102, 2022
186. Liang, F., Wang, R., Hongzhong, X., Yang, X., Zhang, T., Hu, W., Mi, B., Liu, Z. Investigating pyrolysis characteristics of moso bamboo through TG-FTIR and Py-GC/MS. **Bioresource Technology**. V. 256, p. 53-60, 2018.
187. Locatell, W. R., Mohabeer, C., Laurenti, D., Schuurman, Y., Guilhaume, N. Co-pyrolysis of beech wood and polyamide-6: Impact of plastic concentration and wood/plastic synergistic effects. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 169, n. 105779, 2022.
188. Zhang, Y., Wang, Y., Cui, H., Wang, F., Li, Z., Sun, C., Jia, Y., Xie, Y., Song, F., Wang, J., Yi, W. Co-pyrolysis of biomass with Red Mud: An efficient approach to improving bio-oil quality and resourceful utilization of the iron in Red Mud. **Fuel**. V. 355, 129482, 2024.
189. Zhang, L., Liu, J., Zhang, Z., Yang, Z., Wang, X., Li, D., Lin, R. Research of the two-step pyrolysis of lignocellulosic biomass based on the cross-coupling of components by Py-GC/MS. **Biomass Conversion and Biorefinery**. V. 13, p. 11789-11802, 2023.
190. Karod, M., Pollard, Z. A., Ahmad, M. T., Dou, G., Gao, L., Goldfarb, J. L. Impact of bentonite clay on in situ pyrolysis vs. hydrothermal carbonization of avocado pit biomass. **Catalysts**. V. 12, n. 6, 2022.
191. Li, K., Cai, C., Zhou, W., Wang, Y., Amy, T. G. Y., Sun, Z., Min, Y. Tandem pyrolysis-catalytic upgrading of plastic waste towards kerosene-range products using Si-pillared vermiculite with transition metal modification. **Journal of Hazardous Materials**. V. 465, 13231, 2024
192. Kelkar, S., Saffron, C. M., Andreassi, K., Li, Z., Murkute, A., Miller, D. J., Pinnavaia, T. J., Kriegel, R. M. A survey of catalysts for aromatic from fast pyrolysis of biomass. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 174-175, p. 85-95, 2015

193. Chen, Z., Li, W., Huang, S., Zhuang, P., Jia, D., Evrendilek, F., Zhong, S., Ninomiya, Y., Yang, Z., He, Y., Xie, W., Liu, J., Zhuang, G., Sun, S. Dynamic, synergistic, and optimal emissions and kinetics of volatiles during co-pyrolysis of soil remediation plants with kaolin/modified kaolin. **Chemical Engineering Journal**. V. 483, 149214, 2024.
194. Yan, J., Li, Z., Zhang, Y., Liu, R., Zhou, L., Fu, P. Hydrodeoxygenation of lignin phenolic derivatives to aromatics: A review of catalyst functionalization for targeted deoxygenation and active site modification strategies. **Fuel Processing Technology**. V. 250, 107914, 2023.
195. Reizer, E., Viskolcz, B., Fiser, B. Formation and growth mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: A mini-review. **Chemosphere**. V. 291, p. 1, 132793, 2022.
196. Shukla, B., Susa, A., Miyoshi, A., Koshi, M. Role of phenyl radicals in the growth of polycyclic aromatic hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry A**. V. 112, n. 11, p. 2362-2369, 2008
197. Li, H., Liu, J., Cai, C., Wang, H., Huang, Y., Wang, C., Ma, L. Selectivity catalytic transfer hydrogenation of biomass-based furfural to cyclopentanone. **Fuel**. V. 332, p. 1, 126057, 2023.
198. Deng, Q., Gao, R., Li, X., Wang, J., Zeng, Z., Zou, J., Deng, S. Hydrogenative ring-rearrangement of biobased furanic aldehydes to cyclopentanone compounds over Pd/Pyrochlore by introducing oxygen vacancies. **ACS Catalysis**. V. 10, n. 13, p. 7355-7366, 2020.
199. Li, H., Deng, Q., Chen, H., Cao, X., Zheng, J., Zhong, Y., Zhang, P., Wang, J., Zeng, Z., Deng, S. Benzenesulfonic acid functionalized hydrophobic mesoporous biochar as an efficient catalyst for the production of biofuel. **Applied Catalysis A: General**. V. 580, p. 178-185, 2019.
200. Deng, Q., Nie, G., Pan, L., Zou, J., Zhang, X., Wang, L. Highly selective self-condensation of cyclic ketones using MOF-encapsulating phosphotungstic acid for renewable high-density fuel. **Green Chemistry**. N. 17, p. 4473-4481, 2015
201. Scognamiglio, J., Jones, L., Letizia, C. S., Api, A. M. Fragrance material review on cyclopentanone. **Food and Chemical Toxicology**. V. 50, s. 3, p. S608-S612, 2012.

202. Coban, H. Organic acids as antimicrobial food agents: applications and microbial productions. **Bioprocess and Biosystems Engineering**. V. 42, p. 569-591, 2020
203. Deshmukh, G., Manyar, H. Production pathways of acetic acid and its versatile applications in the food industry. In: Basso, T. P. (Org.) **Biotechnological applications of biomass**. 2020. Ch. 15.
204. Gavriel, B., Bergman, G., Turgeman, M., Nimkar, A., Elias, Y., Levi, M. D., Sharon, D., Shpigel, N., Aurbach, D. Aqueous proton batteries based on acetic acid solutions: mechanistic insights. **Materials Today: Energy**. V. 31, 101189, 2023.
205. Ahmadi, N., Khosravi-Darani, K., Mortazavian, A. M. Na overview of biotechnological production of propionic acid: From upstream to downstream processes. **Electronic Journal of Biotechnology**. V. 28, p. 67-75, 2017
206. Boyaval, P., Corre, C. Production of propionic acid. **Lait**. V. 75, n. 4-5, 1995.
207. Liu, L., Zhu, Y., Li, J., Wang, M., Lee, P., Du, G., Chen, J. Microbial production of propionic acid from propionibacteria: Current state, challenges and perspectives. **Critical Reviews in Biotechnology**. V. 32, n. 4, 2012.
208. Tomaino, E., Capecchi, E., Ubertini, V., Piccinino, D., Bizzarri, B., Saladino, R. Synthesis of benzoazines by heterogeneous multicomponent biochemo multienzymes cascade reaction. **The Journal of Organic Chemistry**. V. 89, n. 4, p. 2343-2350, 2024
209. D'Oca, C. D. R. M., Mass, E. B., Ongaratto, R. F., Andrade, A. M., D'Oca, M. G. M., Russowsky, D. Synthesis of)+/-_-pregabalin and its novel lipophilic B-alkyl-substituted analogues from fatty chains. **New Journal of Chemistry**. V. 44, p. 13230-13239, 2020.
210. Ghani, S. A. A., Shafiwah, M. N., Abidin, S. Z. Synthesis and characterization of stearic acid/waste filler materials as composite phase change material in thermal energy storage application. **Materials Today: Proceedings**. 2023.
211. Wang, P., Fei, P., Zhou, C., Hong, P. Stearic acid esterified pectin: Preparation, characterization, and application in edible hydrophobic

- pectin/chitosane composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**. V. 186, p. 528-534, 2021
212. Gandini, A., Belgacem, M. N. Furans in polymer chemistry. **Progress in polymer science**. V. 22, n. 6, p. 1203-1379, 1997.
213. Vergara, U. L., Sarrionandia, M., Gondra, K., Aurrekoetxea, J. Polymerization and curing kinetics of furan resins under conventional and microwave heating. **Thermochimica Acta**. V. 581, p. 92-99, 2014
214. Li, C., Li, S., Yan, S. Facile and green preparation of biobased graphene oxide/furan resin nanocomposites with enhanced thermal and mechanical properties. **RSC Advances**. N. 6, p. 62572-62578, 2016
215. Zhong, J., Zhang, S., He, Y., Fan, Y., Li, Z., Yan, L., Zhou, H., Cheng X., Song, J., Li, H. Study on the use of furan epoxide modified graphene to enhance the corrosion resistance and wear resistance of electroless Ni-W-P coatings. **Surface and Coatings Technology**. V. 473, 129946, 2023
216. Galkin, K. I. Dynamic materials derived from biobased furans: towards the 'sleeping giant' awakening. **Mendeleev Communications**. V. 33, n. 1, p. 1-8, 2023.
217. Patel, P., Shakya, R., Vishakha, Asati, V., Kurmi, B. D., Verma, S. K., Gupta, G. D., Rajak, H. Furan and benzofuran derivatives as privileged scaffolds as anticancer agents: SAR and docking studies (2010 to till date). **Journal of Molecular Structure**. V. 1299, 137098, 2024.
218. Hesse, W., Lang, J. Phenolic resins. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 2011.
219. Aleem, A., Ghaffar, A., Kiani, N. M., Irshad, M., Mehmood, I., Shahzad, M., Shabaz, A. Broad-band dielectric properties of Teflon, Bakelite, and air: Simulation and experimental study. **Materials Science and Engineering: B**. V. 272, 115347, 2021
220. Li, P., Su, W., Zheng, Y., Wang, M., Wang, H., Zhou, H., Wu, W. Characterization and properties of phenolic resin doped modified lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**. V. 275, p. 1, 133430, 2024.
221. Men, P., Cui, G., Zhang, S., Liu, W., Zhang, X., Tao, X., Wu, Z. Synthesis of phenolic resins with cyclotriphosphazene for enhancement of

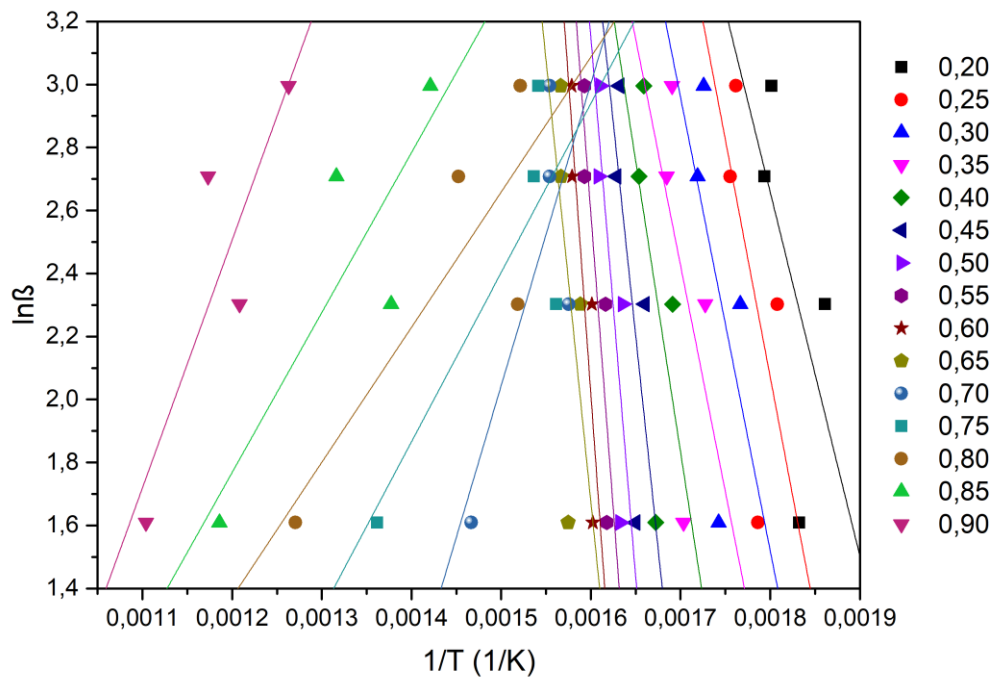
- ablation and char yields. **Chemical Engineering Journal**. V. 497, 154533, 2024.
222. Zheng, C., Fang, X., Dou, H., Wang, W., Liu, K., Xu, J. Role of phenolic resin in the cryogenic tribological performance of impregnated graphite cooled by liquid nitrogen. **Tribology International**. V. 198, 109929, 2024.
223. Jeong, J., Kim, D., Kim, D., Kim, S., Ryu, M. H., Nam, S., Park, Y., Kim, S. Controlling the curing process of novolac phenolic resin during preparation of carbon molecular sieve membrane for propylene/propane separation. **Chemical Engineering Research and Design**. V. 207, p. 77-87, 2024.
224. Paiva, E. M., Mattos, A. L. A., Silva, G. S., Canuto, K. M., Leitão, R. C., Alves, J. L. F., Brito, E. S. Valorizing cashew nutshell residue for sustainable lignocellulosic panels using a bio-based phenolic resin as a circular economy solution. **Industrial Crops and Products**. V. 212, 118379, 2024.
225. Hakim, K. A. K. M., Tan, E. S., Habib, S. H., Hafriz, R. S. R. M., Salmiaton, A. Investigation of waste-derived and low-cost calcium oxide-based catalysts in co-pyrolysis of EFB-HDPE to produce high quality bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 177, 106375, 2024
226. Chen, W., Shi, S., Chen, M., Zhou, X. Fast co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene for high yields of alcohols and hydrocarbons. **Waste Management**. V. 67, p. 155-162, 2017
227. Nardella, F., Bellavia, S., Mattonai, M., Ribechini, E. Co-pyrolysis of biomass and plastic: Synergistic effects and estimation of elemental composition of pyrolysis oil by analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. **Bioresource Technology**. V. 354, 127170, 2022.
228. Nandakumar, T., Divedi, U., Pant, K. K., Kumar, S., Balaraman, E. What straw/HDPE co-reaction synergy and enriched production of aromatics and light olefins via catalytic co-pyrolysis over Mn, Ni, and Zn metal modified HZSM-5. **Catalysis Today**. V. 408, p. 111-126, 2023.
229. Botas, J. A., Serrano, D. P., García, A. Vicente, J., Ramos, R. Catalytic conversion of rapeseed oil into raw chemicals and fuels over Ni-

and Mo-modified nanocrystalline ZSM-5 zeolite. **Catalysis Today**. V. 195, n. 1, p. 59-70, 2012.

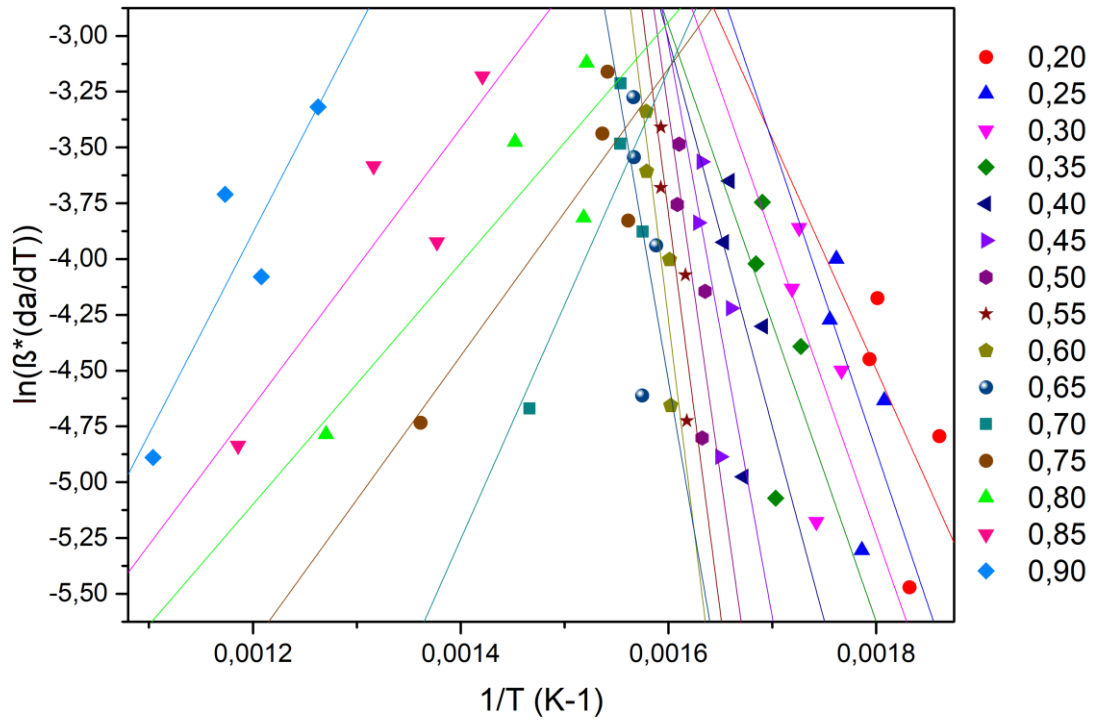
230. Luo, W., Wan, J., Fan, Z., Hu, Q., Zhou, N., Xia, M., Song, M., Qi, Z., Zhou, Z. In-situ catalytic pyrolysis of waste tires over clays for high quality pyrolysis products. **International Journal of Hydrogen Energy**. V. 46, n. 9, p. 6937-6944, 2021.

231. Bulushev, D. A., Ross, J. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. **Catalysis Today**. V. 171, n. 1, p. 1-13, 2011.

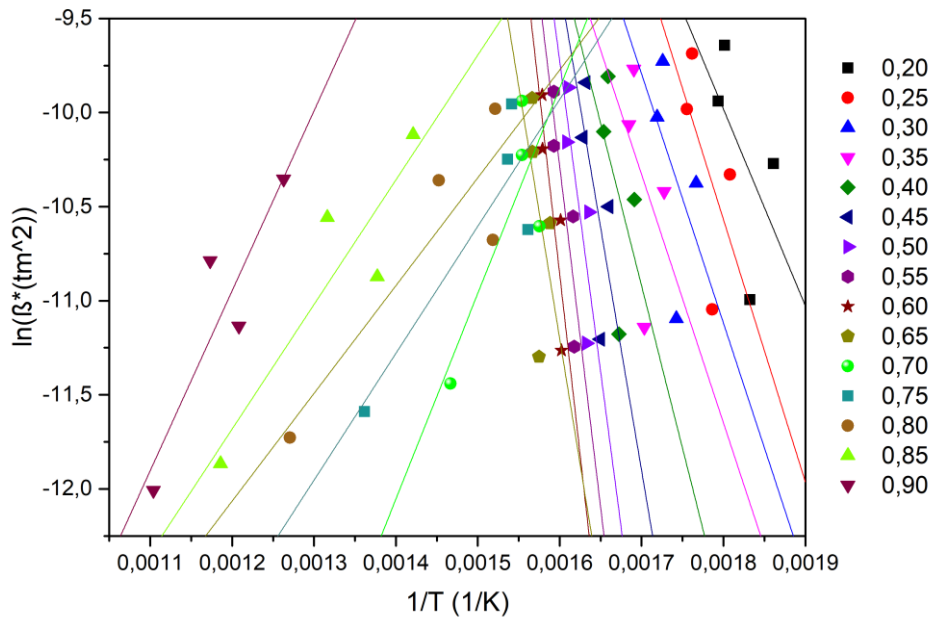
8 – Anexos



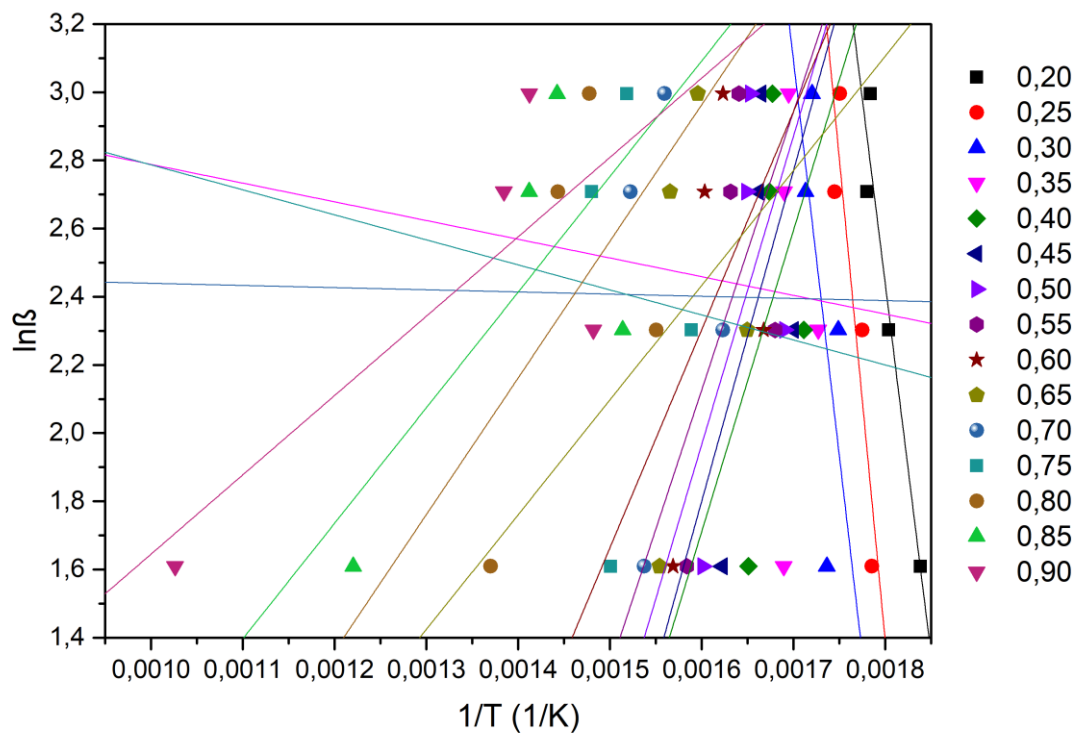
Anexo 1 - Método linearizado de Flynn-Wall-Ozawa para a pirólise térmica da biomassa



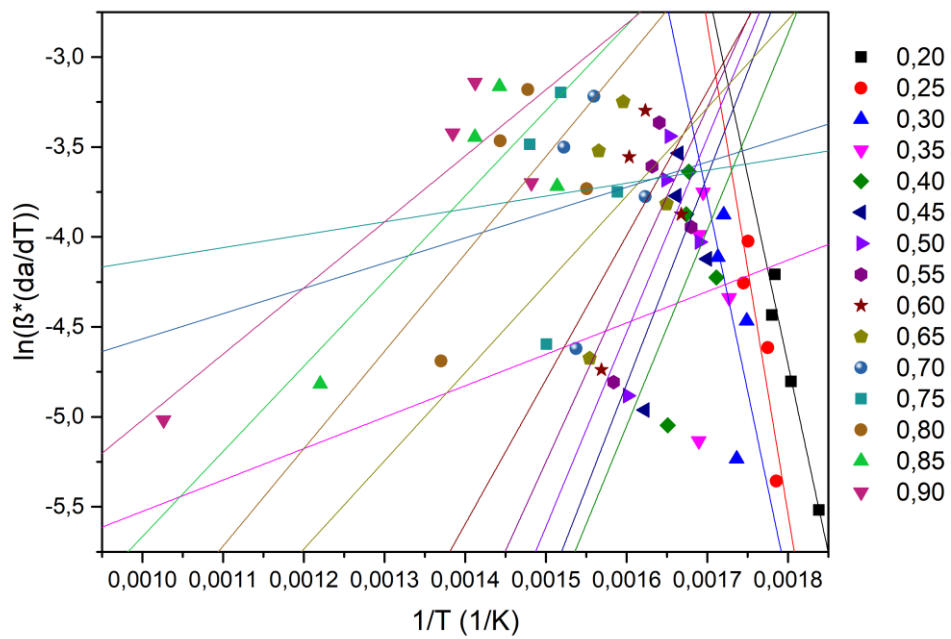
Anexo 2 - Método linearizado de Friedman para a pirólise térmica da biomassa



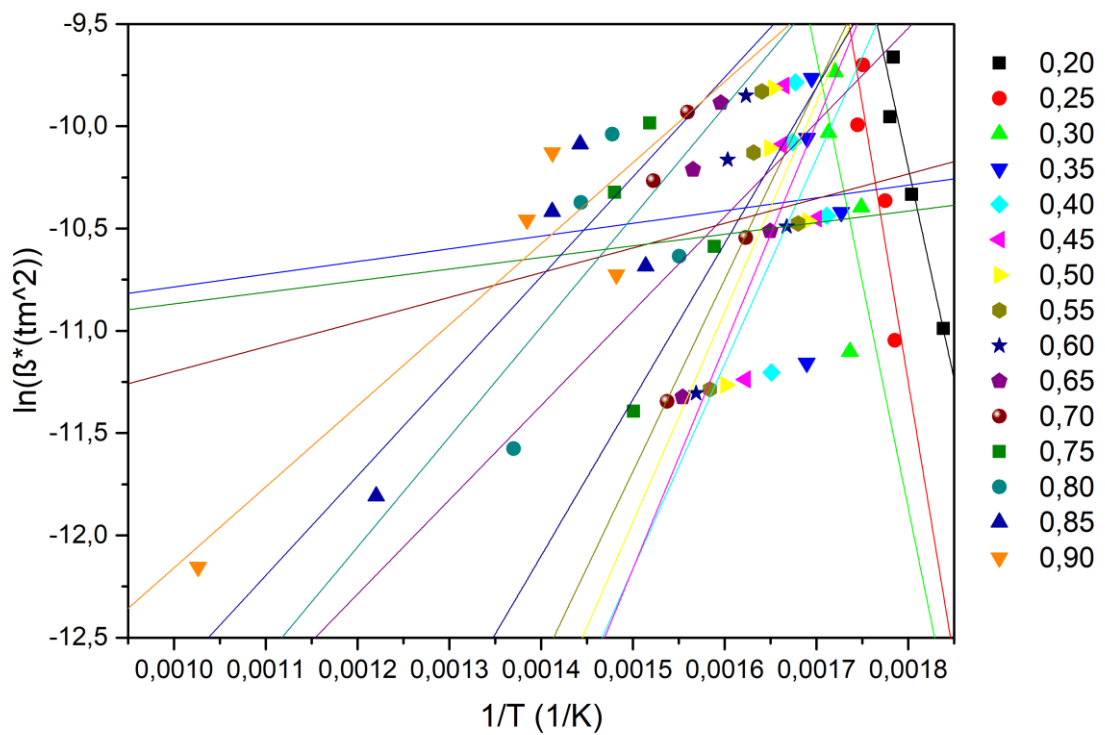
Anexo 3 - Método linearizado de Kissinger-Akahira-Sunose para a pirólise térmica da biomassa



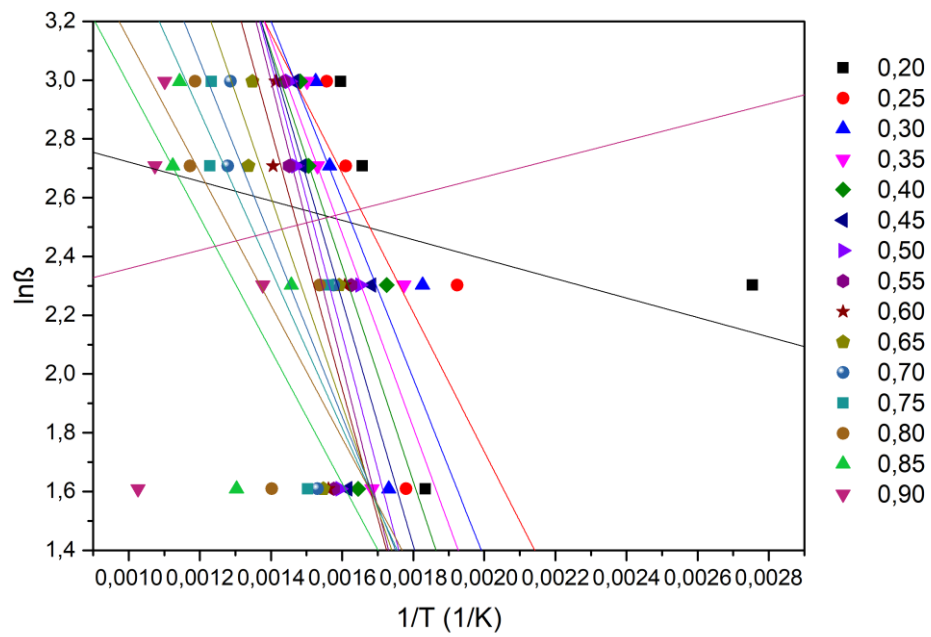
Anexo 4 - Método linearizado de Flynn-Wall-Ozawa para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador AC



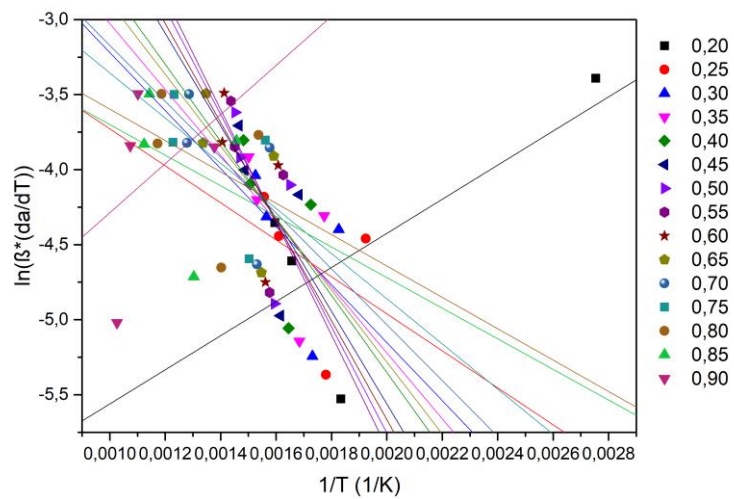
Anexo 5 - Método linearizado de Friedman para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador AC



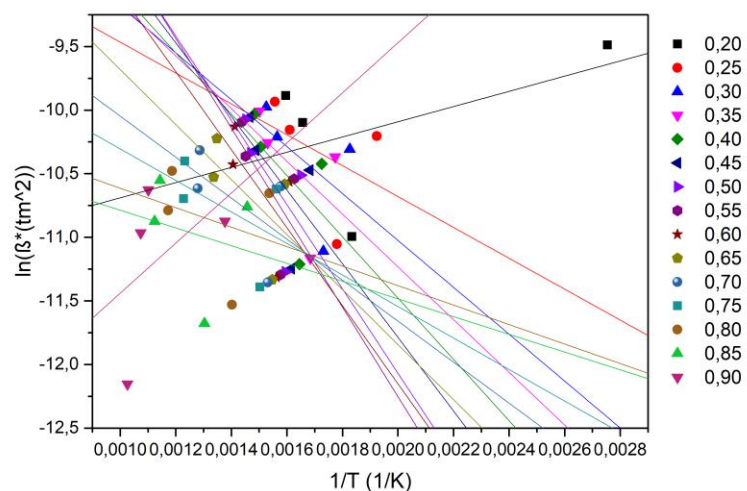
Anexo 6 - Método linearizado de Kissinger-Akahira-Sunose para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador AC



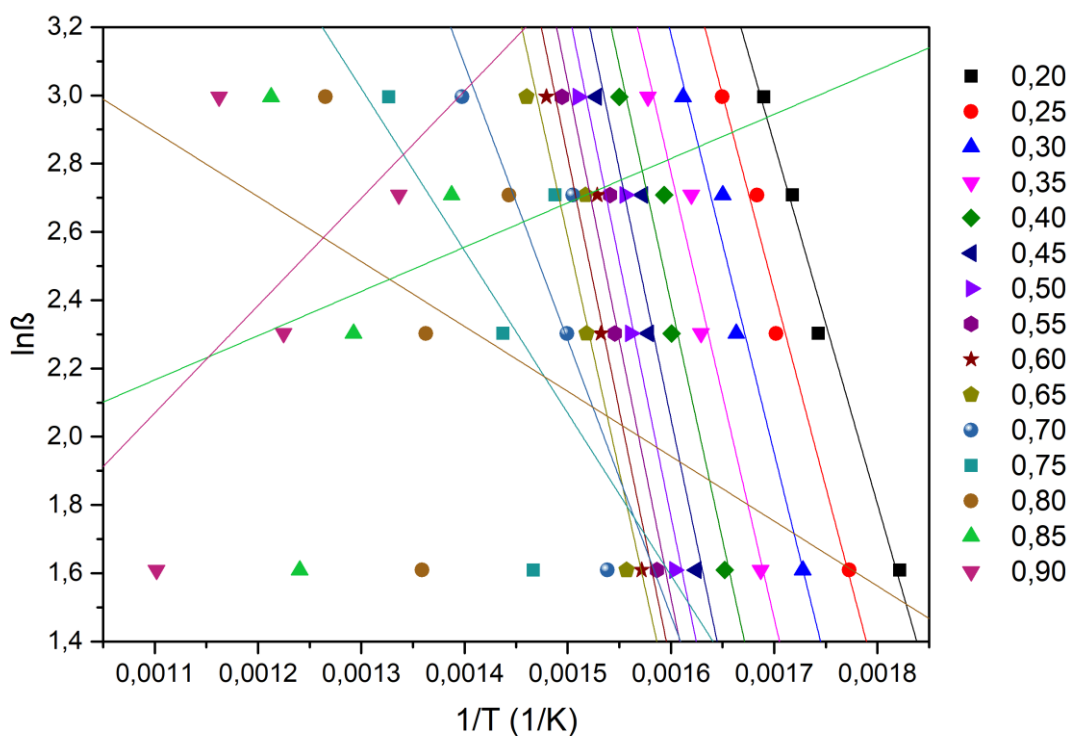
Anexo 7 - Método linearizado de Flynn-Wall-Ozawa para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador ACA5



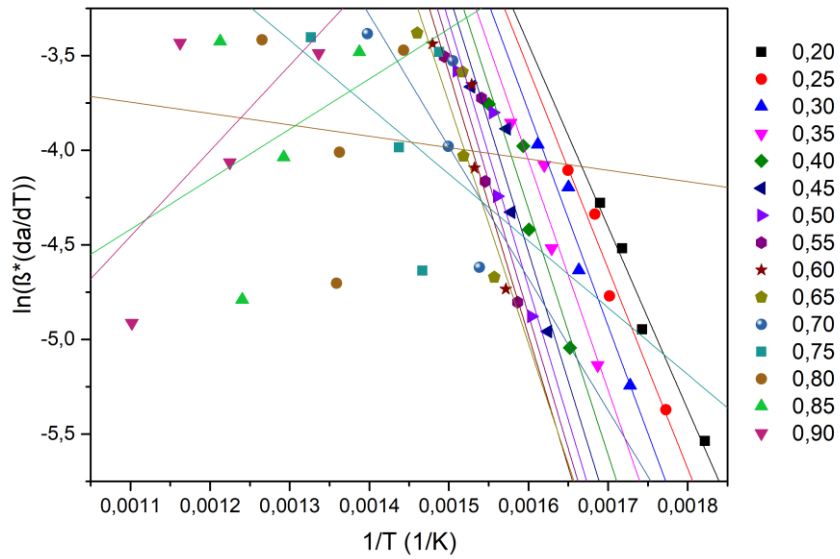
Anexo 8 - Método linearizado de Friedman para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador ACA5



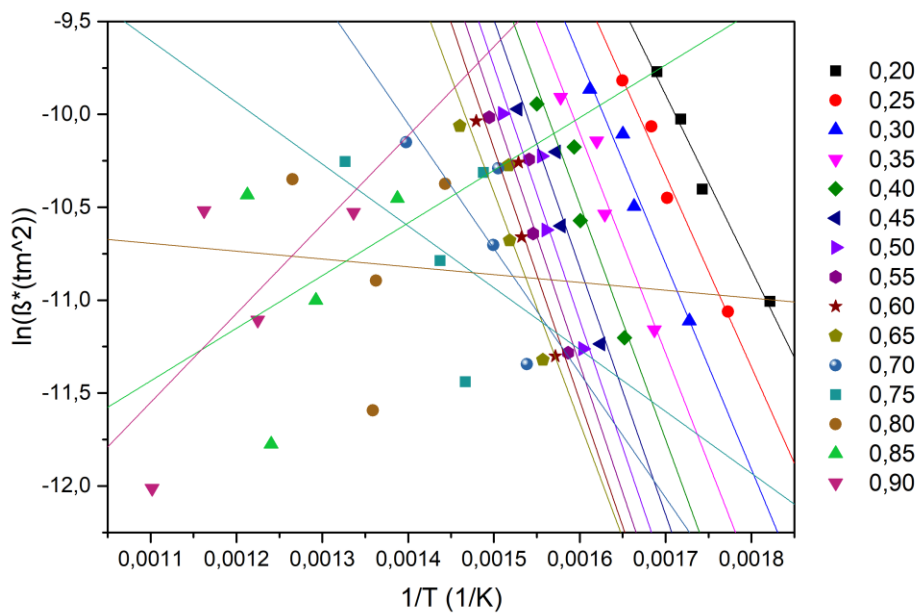
Anexo 9 - Método linearizado de Kissinger-Akahira-Sunose para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador ACA5



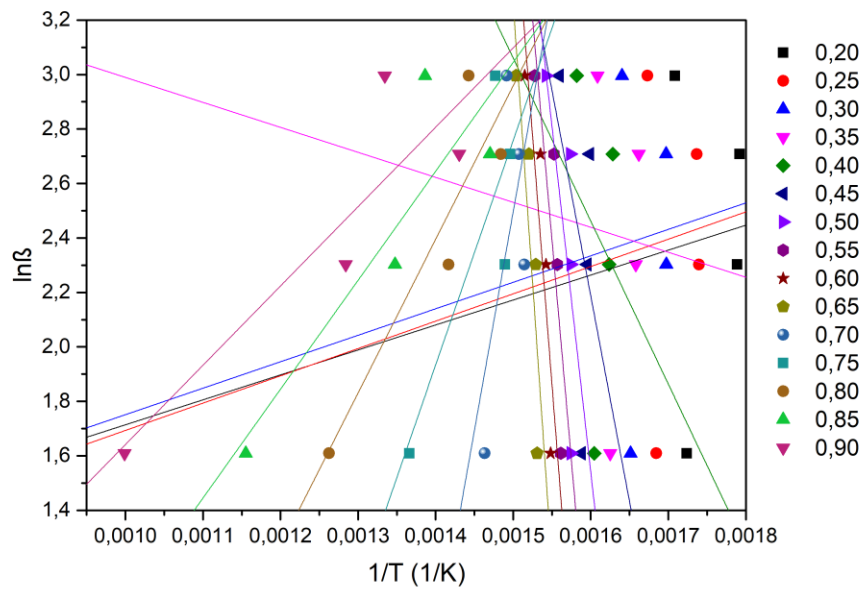
Anexo 10 - Método linearizado de Flynn-Wall-Ozawa para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni3



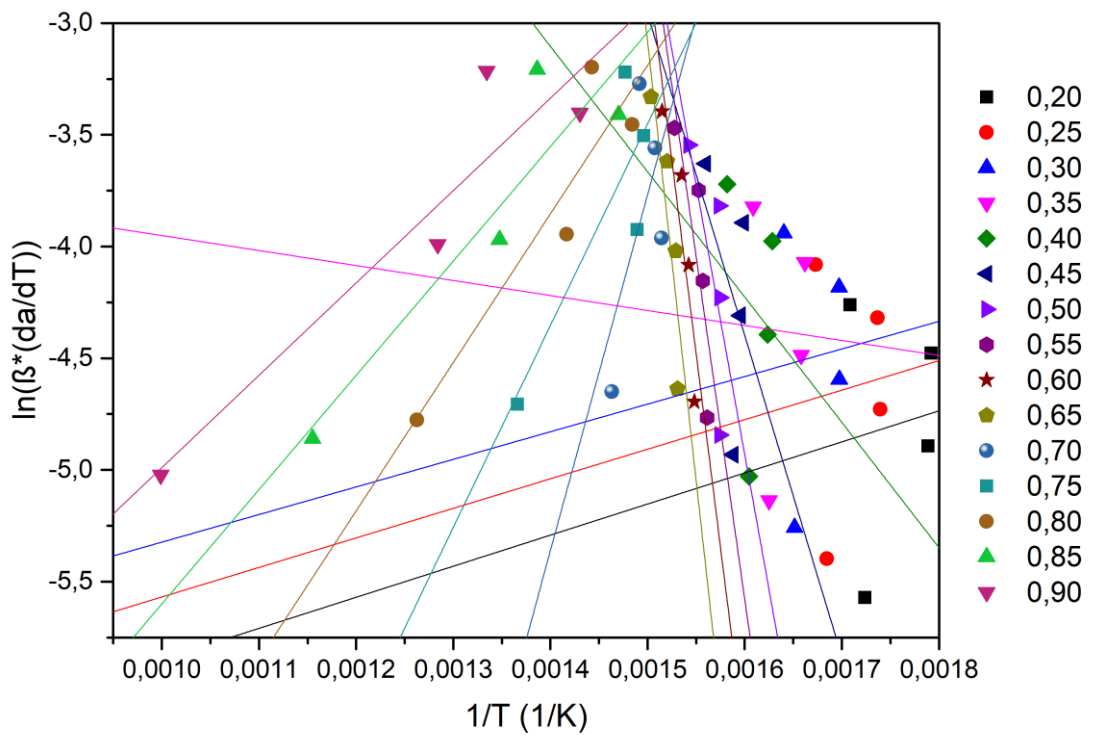
Anexo 11 - Método linearizado de Friedman para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni3



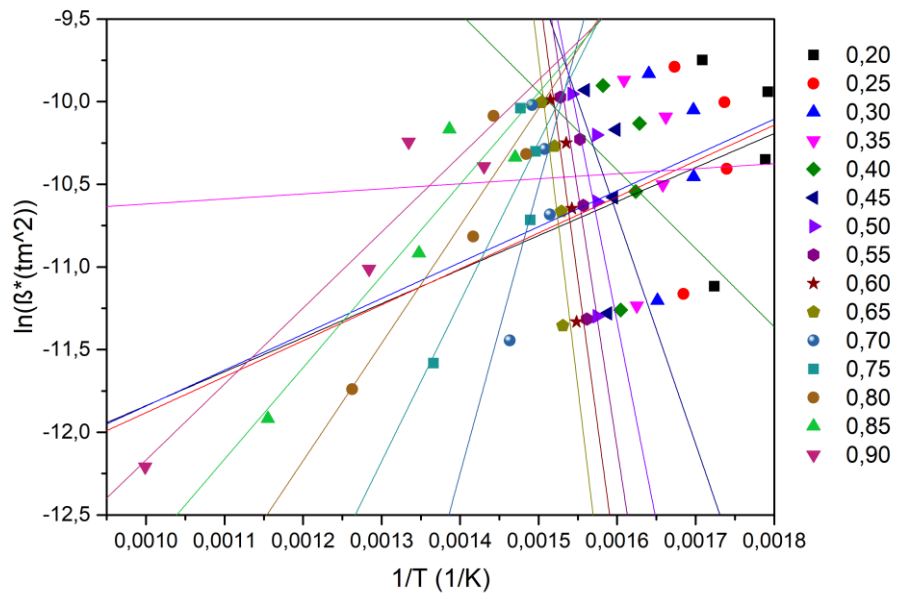
Anexo 12 - Método linearizado de Kissinger-Akahira-Sunose para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni3



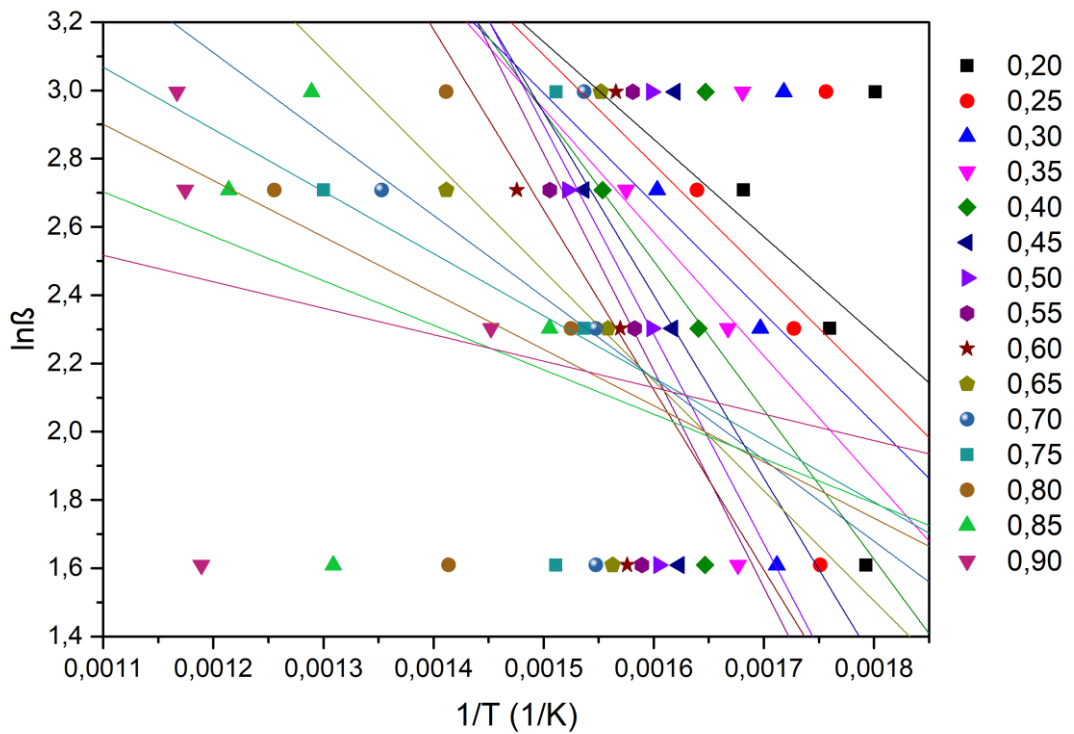
Anexo 13 - Método linearizado de Flynn-Wall-Ozawa para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni5



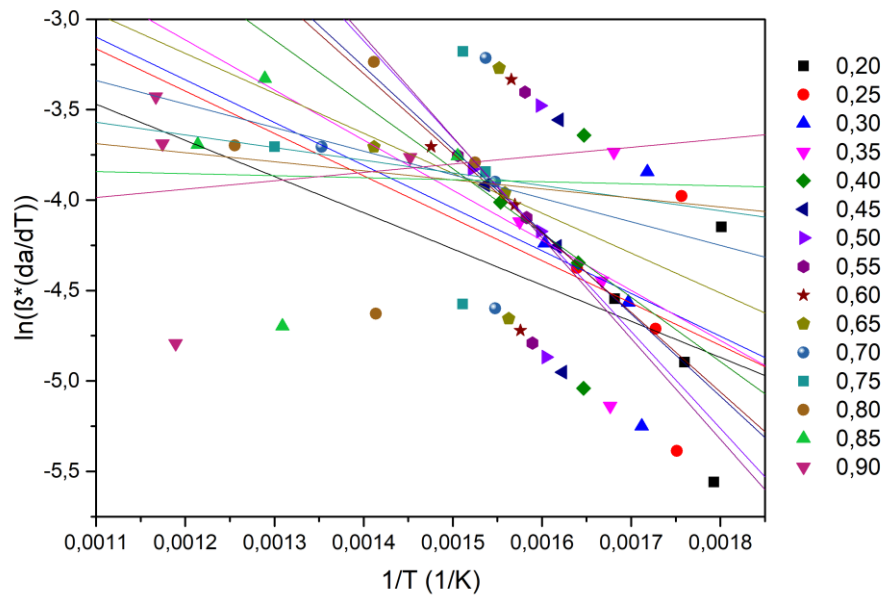
Anexo 14 - Método linearizado de Friedman para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni5



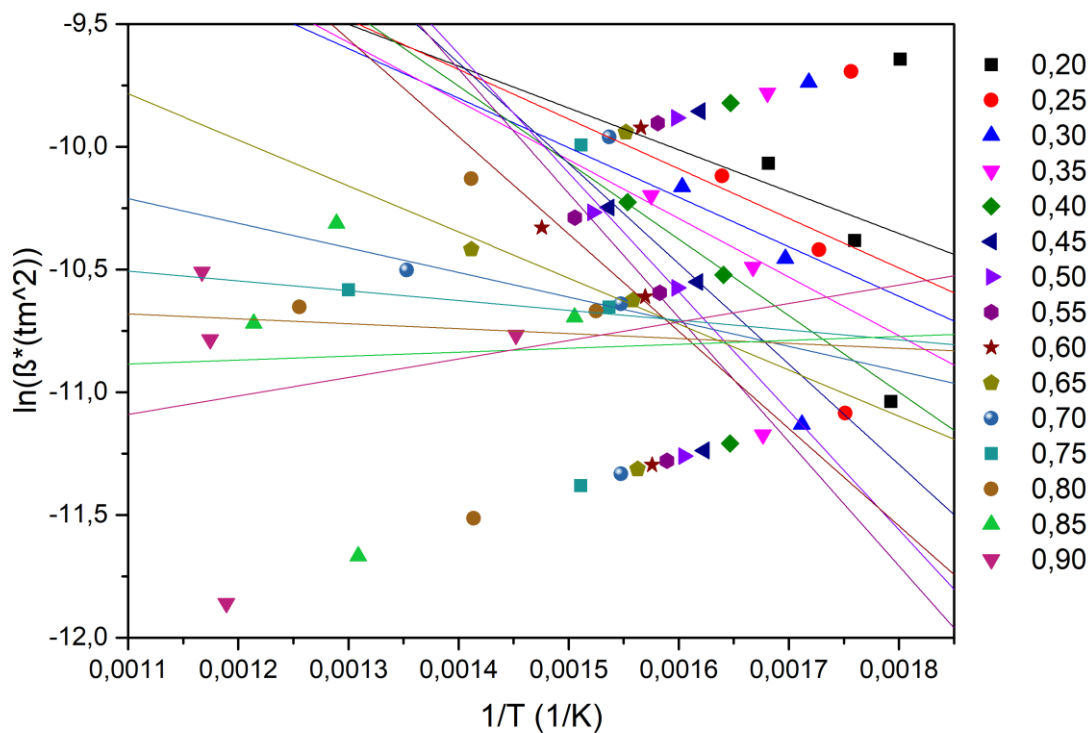
Anexo 15 - Método linearizado de Kissinger-Akahira-Sunose para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni5



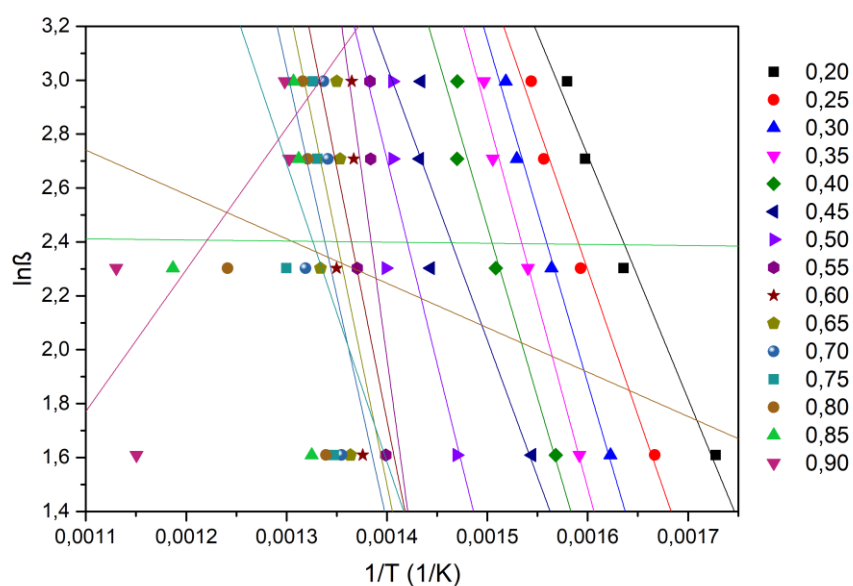
Anexo 16 - Método linearizado de Flynn-Wall-Ozawa para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni10



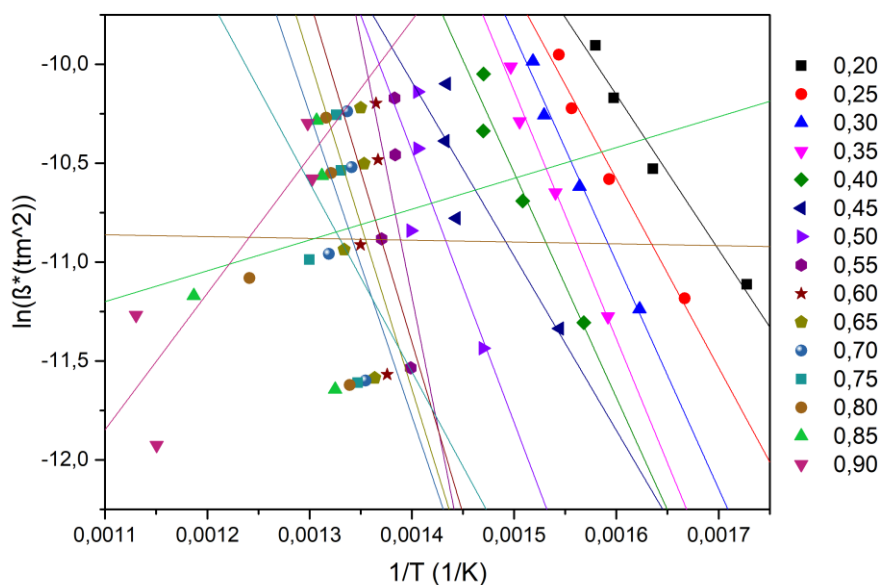
Anexo 17 - Método linearizado de Friedman para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni10



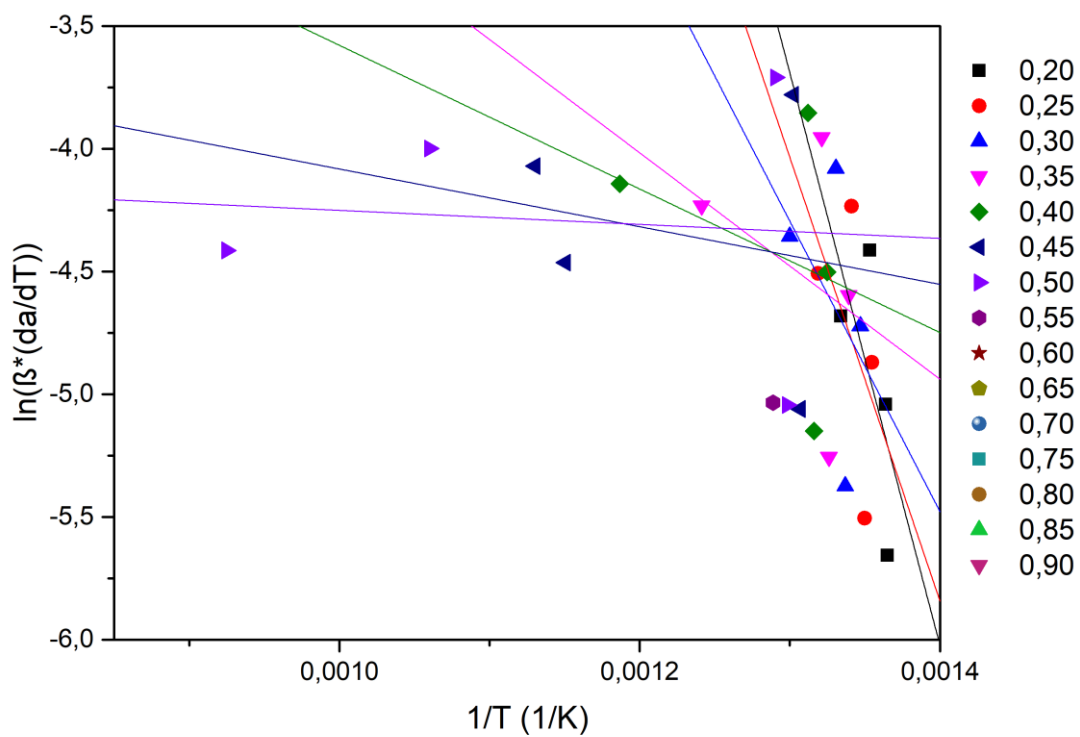
Anexo 18 - Método linearizado de Kissinger-Akahira-Sunose para a pirólise catalítica da biomassa sob ação do catalisador ACA5Ni10



Anexo 19 - Método linearizado de Flynn-Wall-Ozawa para a co-pirólise térmica de biomassa de eucalipto e pó de PEAD



Anexo 20 - Método linearizado de Friedman para a co-pirólise térmica de biomassa de eucalipto e pó de PEAD



Anexo 21 - Método linearizado de Kissinger-Akahira-Sunose para a co-pirólise térmica de biomassa de eucalipto e pó de PEAD

**Anexo 22 - Produtos, tempos e índices de retenção obtidos para a pirólise
térmica da biomassa de eucalipto**

	Tempo de retenção	Índice de retenção	IR da literatura	Nome	Área	%	Referência
					55741	2,0	
1	2,566	719	722	Acetic acid	67	1	
					51009	0,1	
3	2,982	730	MS	Alkene	6	8	
					95373	0,3	
6	4,724	774	779	Toluene	3	4	
1					59906	0,2	
2	6,418	818	831	3-Furaldehyde	1	2	
1					76520	2,7	
3	7,153	837	834	Furfural	32	6	
					29501	1,0	
			835	2-Cyclopenten-1-one	97	6	
1					54065	1,9	
5	10,695	929	916	2(5H)-Furanone	70	5	
1					52690	1,9	
6	11,189	942	942	1,2-Cyclopentanedione	11	0	
1				2-Furancarboxaldehyde, 5-	92605	0,3	
8	12,093	967	963	methyl-	8	3	
1				2-Furancarboxaldehyde, 5-	12623	0,4	
9	12,198	970	963	methyl-	11	5	
2				2-Cyclopenten-1-one, 3-	12125	0,4	
1	12,363	974	973	methyl-	60	4	
2					48761	1,7	
2	13,205	997	979	Phenol	59	6	
2				1,2-Cyclopentanedione, 3-	18098	0,6	
6	14,76	1043	1043	methyl-	70	5	
2					75029	0,2	
8	15,567	1067	1068	Phenol, 2-methyl-	5	7	
2					19643	0,7	
9	16,285	1088	1086	p-Cresol	43	1	
3					59879	2,1	
0	16,527	1095	1092	Phenol, 2-methoxy-	12	6	
3					75328	0,2	
1	18,492	1158	1150	Phenol, 2,4-dimethyl-	1	7	
3					40656	1,4	
2	19,755	1199	1193	Creosol	78	6	
3					10596	0,3	
4	21,728	1268	1236	5-Hydroxymethylfurfural	67	8	
3					58150	0,2	Zeng, Zhao, et al., 2007
5	21,861	1272	1269	3,5-Dimethoxytoluene	4	1	
3					36228	1,3	
6	22,097	1281	1270	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	67	0	
3					26412	0,9	
7	22,24	1286	1285	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	26	5	

3					10565	3,8	
8	23,263	1323	1316	2-Methoxy-4-vinylphenol	311	0	
3					55724	0,2	
9	23,612	1336	MS	x-Methoxy-x-methylphenol	7	0	
4					15144	5,4	
0	24,382	1365	1359	Phenol, 2,6-dimethoxy-	927	5	
4					22438	0,8	
1	24,686	1376	1367	Phenol, 3,4-dimethoxy-	32	1	
4				Phenol, 2-methoxy-4-(1-	11458	0,4	
2	25,742	1416	1407	propenyl)-(z)-	80	1	
4				3,5-Dimethoxy-4-	13380	4,8	
4	26,833	1460	1456	hydroxytoluene	120	2	
4					62237	0,2	
5	26,91	1463	MS	Derivado da acetofenona	2	2	
4					62833	0,2	Ré-Poppi and
6	27,928	1504	1499	Apocynin	9	3	Santiago-Silva, 2002
4				Phenol, x-methoxy-x,x,x-	13362	0,4	
7	28,107	1511	85	trimethyl-	20	8	
4					13490	0,4	
8	28,755	1538	1492	Phenol, 4-ethyl-2,6-dimethoxy-	54	9	
5				Phenol, 4-ethenyl-2,6-	79344	2,8	
0	29,745	1580	1573	dimethoxy-	68	6	
5					1,02E	36,	
1	29,745	1580	MS	derivado de açúcar	+08	62	
5				Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-	15480	0,5	
2	30,571	1616	1605	propenyl)-	91	6	Andriamaharavo, 2014
5					10713	0,3	
3	31,299	1648	MS	Derivado do eugenol	70	9	
5				Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-	27328	0,9	
5	32,067	1682	1670	dimethoxy-	07	8	
5				(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-	28072	1,0	
6	32,517	1702	1704	en-1-yl)phenol	56	1	
5					42769	1,5	
7	32,698	1711	1704	Isômero	53	4	
5					60796	2,1	
8	32,813	1716	1404	Isômero	95	9	
5				Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-	22977	0,8	Ré-Poppi and
9	33,651	1755	1741	dimethoxyphenyl)-	00	3	Santiago-Silva, 2002
6					14325	0,5	
0	34,426	1791	1727	Syringylacetone/cetona	62	2	
6					59663	0,2	
4	37,784	1959	2011	Isômero/aldeído	8	1	
6					13438	0,4	
6	38,15	1978	2011	Isômero/aldeído	56	8	
6					21916	0,7	
7	38,341	1987	2011	Isômero/aldeído	38	9	
6					53941	1,9	
9	38,711	2007	2011	trans-Sinapaldehyde	63	4	Andriamaharavo, 2014

Anexo 23 - Produtos, índices e temas de retenção obtidos para a pirólise catalítica da biomassa de eucalipto, sob ação do catalisador AC

Tempo de retenção	Índice de retenção	Índice de retenção da literatura	Nome	Área	%	Referência
				11395	0,	
2.632	721	655	Benzene	39	86	
				94985	7,	
2.917	728	722	Acetic acid	46	19	
				58126	0,	
2.964	729	MS	1-Penten-3-one/cetona	7	44	
				22270	0,	
3.085	732	MS	2,3-Pentanedione/diona	6	17	
				12442	0,	Pino, Marbot, et
3.154	734	741	Propanoic acid	07	94	al., 2002
				74157	0,	
3.286	738	MS	Furan, x,x-dimethyl-	5	56	
				24959	0,	
3.405	741	MS	Furan, x,x-dimethyl-	5	19	
				15421	0,	
3.463	742	MS	Furan, x,x-dimethyl-	5	12	
				48767	0,	
3.626	746	732	2-Vinylfuran	9	37	
				13478	0,	
4.372	765	MS	Furan derivatives	9	10	
				16396	1,	
4.719	774	779	Toluene	33	24	
				10966	0,	
5.314	790	798	1-Hydroxy-2-butanone	0	08	NIST20-1.lib
				14000	0,	
5.586	796	767	Cyclopentanone	8	11	
				10026	0,	
5.928	805	MS	Cetona	6	08	
				46010	0,	
6.464	819	831	3-Furaldehyde	7	35	
				18856	0,	
6.882	830	MS	Diona	1	14	
				15281	0,	
7.045	834	MS	Phenol, x-methyl-	2	12	
				11997	9,	
7.240	839	834	Furfural	186	09	
				46661	3,	
		835	2-Cyclopenten-1-one	72	53	
				13142	0,	
8.142	862	856	Ethylbenzene	2	10	
				91434	0,	
8.583	873	885	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	3	69	
				13141	1,	
9.279	891	884	4-Cyclopentene-1,3-dione	60	00	

10.005	910	908	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	72727	0,
				4	55
				62315	0,
10.206	916	914	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	1	47
				34130	0,
10.329	919	920	Anisole	2	26
				21615	1,
10.591	926	916	2(5H)-Furanone	42	64
				34260	2,
11.052	939	942	1,2-Cyclopentanedione	74	59
				53638	0,
11.452	949	938	2(5H)-Furanone, 5-methyl-	2	41
				41014	0,
11.961	963	964	Benzaldehyde	9	31
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	30902	2,
12.164	969	963		95	34
			2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	15498	1,
12.304	972	973		66	17
			Mesitylene (benzene, 1,2,3-trimethyl)	19052	0,
13.091	994	996		7	14
				52084	3,
13.206	997	979	Phenol	42	94
			1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	15836	1,
14.590	1038	1043		08	20
				11498	0,
15.573	1067	1068	Phenol, 2-methyl-	55	87
					0,
15.695	1070	1076	Acetophenone	92258	07
				27430	2,
16.304	1088	1086	Phenol, 4-methyl- (p-Cresol)	07	08
				50782	3,
16.505	1094	1092	Phenol, 2-methoxy-	44	85
				41137	0,
17.023	1111	1109	Benzofuran, 2-methyl-	4	31
				11838	0,
17.088	1113	1108	Phenol, 2,5-dimethyl-	7	09
			2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-		0,
17.533	1127	1140	2-hydroxy-	78670	06
				33280	0,
18.495	1158	1150	Phenol, 2,4-dimethyl-	1	25
				23092	0,
18.943	1173	MS	Aldeído	3	17
					0,
19.105	1178	MS	Phenol, x-ethyl-	94899	07
				22167	0,
19.166	1180	MS	Phenol, x,x-dimethyl-	9	17
				50981	0,
19.288	1184	1191	2-Methoxy-5-methylphenol	4	39
				41622	0,
19.402	1188	1180	Naphthalene	1	32

19.739	1198	1193	Creosol	44565 34	3, 37	
20.527	1226	1210	Catechol	14231 26	1, 08	
20.864	1238	1247	p-Cumenol	99199	08	
21.772	1269	MS	Benzofuran, x-methoxy-	86236 31130	07 2,	
21.899	1274	1270	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	75 76897	36 0,	
22.098	1281	1263	1,2-Benzenediol, 3-methyl-	9 14959	58 1,	
22.234	1285	1285	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	54 35288	13 0,	
22.314	1288	1307	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	7	27	
22.435	1292	1300	Alkene	46256 17316	04 0,	
22.629	1299	1290	Naphthalene, 2-methyl-	8 15658	13 1,	
23.238	1322	1316	2-Methoxy-4-vinylphenol	77 10329	19 7,	
24.328	1363	1359	Phenol, 2,6-dimethoxy-	259 95986	82 0,	
24.402	1365	1373	Eugenol	2 12164	73 0,	
24.579	1372	1367	Phenol, 3,4-dimethoxy-	10 56256	92 0,	
24.648	1375	1375	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	5 16210	43 0,	
24.953	1386	1378	1,2,4-Trimethoxybenzene	0	12	
25.121	1392	1400	Alkene	62516	05	
25.633	1412	1401	Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy-	63541 9	0, 48	
25.743	1417	1407	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-	45216 6	0, 34	
26.784	1458	1447	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene	66817 05	5, 06	Andriamaharavo
28.325	1520	MS	Derivado de açúcar	52152 84	3, 95	, 2014
28.445	1525	1513	Dibenzofuran	26504 2	0, 20	
28.562	1530	MS	Derivado do eugenol	12685 7	0, 10	
28.722	1537	1492	Phenol, 4-ethyl-2,6-dimethoxy-	18350 55	1, 39	
28.911	1545	1532	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	49084 6	0, 37	

29.671	1577	1573	Phenol, 4-ethenyl-2,6-dimethoxy-	21220	1, 28	61
30.534	1614	1602	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	93502	0, 1	71
30.678	1620	1616	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-propyl-	39112	0, 9	30
31.952	1677	1670	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	90896	0, 8	69
32.763	1714	1704	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol	21760	1, 91	65
33.549	1750	1741	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	86254	0, 4	65
34.335	1787	1727	Syringylacetone/cetona	90514	0, 2	69
34.482	1794	1773	Phenanthrene	12462	0, 1	09
37.939	1967	1972	n-Hexadecanoic acid	55510	0, 0	42
47.115	2499		C25	63404	05	

Harrison and Priest, 2009

Anexo 24 - Produtos, índices e tempos de retenção obtidos para a pirólise catalítica da biomassa de eucalipto, sob ação do catalisador ACA5

#	Tempo de retenção	Índice de retenção	Índice de retenção da literatura	Nome	Área	%	Referência
					2945	1,	
2	2670	722	655	Benzene	719	68	
					1467	8,	
7	3170	735	722	Acetic acid	4419	35	
					5720	0,	
8	3210	736	741	Propanoic acid	27	33	
					1720	0,	
9	3328	739	MS	Furan, x,x-dimethyl-	865	98	
1					5821	0,	
1	3437	741	MS	Furan, x,x-dimethyl-	94	33	
1					4621	0,	
2	3503	743	MS	Furan, x,x-dimethyl-	70	26	
1					1114	0,	
3	3666	747	732	2-Vinylfuran	373	63	
1					3574	2,	
9	4758	775	779	Toluene	592	03	
2					3115	0,	
0	4989	781	769	Pyridine	50	18	
2					6011	0,	
4	5624	797	767	Cyclopentanone	09	34	
2					1234	0,	
6	6152	811	MS	Alkene	08	07	
2					4028	2,	
9	6450	819	831	3-Furaldehyde	387	29	
3					1604	9,	
3	7283	840	834	Furfural	6833	13	
					9140	5,	
			835	2-Cyclopenten-1-one	202	20	
3					2911	0,	
6	8161	862	856	Ethylbenzene	55	17	
3					1324	0,	
8	8596	874	885	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	612	75	
3				2-Cyclopenten-1-one, 3-	1964	0,	
9	8942	882	884	methyl-	54	11	
4				2-Cyclopenten-1-one, 2-	2144	1,	
6	10003	910	908	methyl-	664	22	
4					9092	0,	
7	10220	916	914	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	11	52	
4					6842	0,	
8	10332	919	920	Anisole	96	39	
5					2291	1,	
0	10667	928	916	2(5H)-Furanone	842	30	

5					3513	0,	
1	10952	936	MS	Furanona	05	20	
5					3246	1,	
2	11107	940	942	1,2-Cyclopentanedione	550	85	
5					4604	0,	
3	11182	942	MS	Cyclopentenone derivatives	68	26	
5					7653	0,	
4	11503	951	938	2(5H)-Furanone, 5-methyl-	54	44	
5					1159	0,	
5	11654	955	951	Benzene, propyl-	03	07	
5					9241	0,	
7	11958	963	MS	MAH	42	53	
5				2-Furancarboxaldehyde, 5-	4187	2,	
8	12175	969	963	methyl-	076	38	
5				2-Cyclopenten-1-one, 3-	2750	1,	
9	12336	973	973	methyl-	014	57	
6					8171	0,	
3	13089	994	991	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	64	47	
6					8008	4,	
4	13221	997	979	Phenol	187	56	
6					2058	0,	Baccouri, Ben
9	14176	1025	1030	p-Cymene	61	12	Temime, et al., 2007
7				1,2-Cyclopentanedione, 3-	1484	0,	
1	14619	1038	1043	methyl-	414	84	
7					1590	0,	Rostad and Pereira,
2	14874	1046	1045	1H-Indene	522	91	1986
7					5708	0,	
6	15345	1060	MS	MAH	2	03	
7					2696	1,	
8	15553	1066	1068	Phenol, 2-methyl-	866	53	
7					4350	0,	
9	15705	1071	1074	Acetophenone	08	25	
8					1894	0,	
1	16032	1080	MS	MAH	54	11	
8					5220	2,	
3	16299	1088	1086	Phenol, 4-methyl-	485	97	
8					6878	3,	
5	16508	1094	1092	Phenol, 2-methoxy-	324	91	
8					1163	0,	
9	17019	1110	1109	Benzofuran, 2-methyl-	025	66	
9					4834	0,	
0	17079	1112	1108	Phenol, 2,5-dimethyl-	09	28	
9				Benzene, 1,2,4,5-	2154	0,	
1	17229	1117	1114	tetramethyl-	09	12	
9				Benzene, 1,2,3,5-	1298	0,	
2	17371	1122	1133	tetramethyl-	74	07	
9					1615	0,	
5	18185	1148	1138	Phenol, 2-ethyl-	57	09	
9					1738	0,	
7	18382	1155	MS	MAH	58	10	

1					4750	0,
0					78	27
2	19162	1180	1169	Phenol, 3,5-dimethyl-		
1					6006	0,
0					73	34
3	19278	1184	1191	2-Methoxy-5-methylphenol		
1					1222	0,
0					560	70
4	19397	1187	1180	Naphthalene		
1					3336	1,
0					891	90
6	19733	1198	1193	Creosol		
1					1359	0,
0					16	08
8	20058	1209	MS	Phenol, x,x,x-trimethyl-		
1					2516	0,
0					41	14
9	20118	1212	1220	Benzofuran, 4,7-dimethyl-		
1					3359	0,
1					44	19
0	20312	1218	MS	Benzofuran, -dimethyl-		
1					6214	0,
1					15	35
4	21853	1272	1269	3,5-Dimethoxytoluene		
1					7229	0,
1					09	41
5	21904	1274	1270	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-		
1					6172	0,
1					92	35
6	21958	1276	MS	Phenol, X,X,X-trimethyl-		
1					6580	0,
1					61	37
7	22091	1280	MS	Phenol, X,X,X-trimethyl-		
1					2030	1,
1					777	16
8	22227	1285	1285	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-		
1					7749	0,
1					32	44
9	22309	1288	1307	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-		
1					8900	0,
2					4	05
0	22425	1292	MS	Alcene		
1					6626	0,
2					58	38
2	22626	1299	1290	Naphthalene, 2-methyl-		
1					5447	0,
2					31	31
4	23094	1316	1305	Naphthalene, 1-methyl-		

1								
2						1232	0,	
5	23235	1322	1316	2-Methoxy-4-vinylphenol		325	70	
1								
2				Benzaldehyde, 2,3-		2396	0,	
9	24152	1356	1362	dimethoxy-		64	14	
1								
3						9698	5,	
0	24314	1362	1359	Phenol, 2,6-dimethoxy-		120	52	
1								
3						1065	0,	
1	24398	1365	1373	Eugenol		951	61	
1								
3						8102	0,	
3	24582	1372	1367	Phenol, 3,4-dimethoxy-		89	46	
1								
3						9112	0,	
4	24642	1374	1375	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-		97	52	
1								
3						2493	0,	
6	24948	1386	1378	1,2,4-Trimethoxybenzene		06	14	Tret'yakov, 2007
1								
3						6422	0,	
8	25116	1392	1400	Alkene		5	04	
1								
3						2413	0,	
9	25320	1400	1400	C14		91	14	
1								
4				Phenol, 2-methoxy-4-(1-		5401	0,	
1	25735	1416	1407	propenyl)-,(z)-		86	31	
1								
4						1457	0,	
3	25982	1426	1420	Naphthalene, x,x-dimethyl-		79	08	
1								
4						1523	0,	
4	26499	1446	1439	Naphthalene, x,x-dimethyl-		05	09	
1								
4				3,5-Dimethoxy-4-		5475	3,	
5	26771	1457	1447	hydroxytoluene		437	12	
1								
5						5023	0,	
0	27729	1495	1500	Heptadecane/alceno		09	29	
1								
5						4257	0,	
1	27832	1499	1500	Pentadecane (C15)		92	24	
1								
5						3015	0,	
3	28438	1525	1513	Dibenzofuran		61	17	

1							
5						2489	0,
4	28575	1531	MS	Derivado do eugenol		42	14
1							
5				Phenol, 4-ethyl-2,6-		2348	1,
5	28713	1537	1492	dimethoxy-		864	34
1							
5						2821	0,
6	28814	1541	MS	Alkane		16	16
1							
5				Phenol, 4-ethenyl-2,6-		1834	1,
8	29661	1576	1573	dimethoxy-		495	04
1							
5						1710	0,
9	30041	1592	1579	Fluorene		07	10
1							
6				Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-		6413	0,
1	30527	1614	1602	propenyl)-		95	37
1							
6				Phenol, 2,6-dimethoxy-4-		4690	0,
2	30672	1620	1616	propyl-		25	27
1							
6						1487	0,
3	31153	1641	1621	Benzophenone		97	08
1							
6				Benzaldehyde, 4-hydroxy-		7399	0,
5	31951	1677	1670	3,5-dimethoxy-		35	42
1							
6						4447	0,
8	32453	1699	1700	Tridecane/alcene		50	25
1							
6						2408	0,
9	32684	1710	1700	Heptadecane (C17)		72	14
1							
7				(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-		1748	1,
0	32751	1713	1704	en-1-yl)phenol		600	00
1							
7				Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-		4243	0,
2	33557	1751	1741	dimethoxyphenyl)-		10	24
1							
7						1273	0,
3	33618	1754	MS	Alkane		23	07
1							
7						6314	0,
4	34329	1787	1727	Syringylacetone/cetona		17	36
1							
7						3055	0,
5	34471	1794	1773	Phenanthrene		79	17

1						
7					6410	0,
6	34588	1799	1800	Octadecane (C18)	1	04
1						
7					7350	0,
7	36635	1900	1900	Heptadecane (C19)	3	04
1						
7					1491	0,
9	37114	1924	MS	Alkane	14	08
1						
8				Hexadecanoic acid, methyl	3084	0,
0	37196	1928	1926	ester	47	18
1						
8					8657	0,
1	37944	1967	1972	n-Hexadecanoic acid	91	49
1				Methyl stearate		
8				(Octadecanoic acid, methyl	7610	0,
2	40972	2130	2128	ester)	0	04

Anexo 25 - Produtos, índices e tempos de retenção obtidos para a pirólise catalítica da biomassa de eucalipto, sob ação do catalisador ACA5Ni3

Tempo de retenção	Índice de retenção	Índice de retenção da literatura	Nome	Área	%	Ref
				289		
				107	3,1	
2581	720	722	Acetic acid	7	8	
				234	0,2	
2620	721	655	Benzene	503	6	
				971	1,0	Lozano P.R., Drake
2947	729	MS	1-Penten-3-one/cetona	570	7	M., et al., 2007
				183	0,2	Lozano P.R., Drake
3074	732	MS	2,3-Pentanedione/diona	652	0	M., et al., 2007
				593	0,6	Pino, Mesa, et al.,
3158	734	741	Propanoic acid	582	5	2005
				143		
				756	1,5	Ames, Guy, et al.,
3276	737	718	Furan, x,x-dimethyl-	6	8	2001
				275	0,3	Elmore, Mottram, et
3390	740	725	Furan, x,x-dimethyl-	759	0	al., 1999
				300	0,3	
3451	742	735	Furan, x,x-dimethyl-	181	3	
				122		
				521	1,3	
3605	746	732	2-Vinylfuran	0	5	
				217		
				484	2,3	
4705	774	773	Toluene	5	9	
				310	0,3	
5069	783	MS	Furan derivatives	363	4	
				265	0,2	
5551	796	767	Cyclopentanone	800	9	
				964	0,1	
6296	815	MS	Alcene	33	1	
				640	0,7	
6429	818	831	3-Furaldehyde	257	0	
				360	0,4	
7024	833	MS	Phenol, x-methyl-	292	0	
				900		
				676	9,9	
7231	839	834	Furfural	9	1	
				926		
				459	10,	
		835	2-Cyclopenten-1-one	4	19	
				187	0,2	
8121	861	856	Ethylbenzene	910	1	

				539	0,5	
9081	886	884	4-Cyclopentene-1,3-dione	029	9	
				602	0,6	Lozano P.R., Miracle
9268	891	895	Styrene	857	6	E.R., et al., 2007
				210	0,2	
9332	892	894	o-Xylene	999	3	
				114		
				273	1,2	
9955	909	908	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0	6	
				491	0,5	
10186	915	914	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	123	4	
				345	0,3	
10311	918	920	Anisole	899	8	
				109		
				682	1,2	
10452	922	916	2(5H)-Furanone	7	1	
				237	0,2	
10640	927	MS	Furancarboxaldehyde	778	6	
				204		
				187	2,2	
10886	934	942	1,2-Cyclopentanedione	1	5	
				269		
			2-Furancarboxaldehyde, 5-	883	2,9	
12138	968	963	methyl-	8	7	
				144		
				460	1,5	
12200	970	973	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	8	9	
				101	0,1	
13002	991	1000	1-Decene	149	1	
				173		
				703	1,9	
13127	995	979	Phenol	0	1	
				133		
				131	1,4	
13205	997	996	Benzofuran	6	6	
				312	0,3	
14178	1025	1021	o-Cymene	602	4	
			2-Cyclopenten-1-one, 2-	916	1,0	
14507	1035	1036	hydroxy-3-methyl-	526	1	
			2-Cyclopenten-1-one, 2,3-	260	0,2	
14802	1044	1052	dimethyl-	137	9	
				659	0,7	
14857	1045	1032	Indene	092	2	
				895	0,9	
15523	1065	1068	Phenol, 2-methyl-	914	9	
				118		
				106	1,3	
16259	1087	1086	Phenol, 4-methyl- (p-Cresol)	4	0	
				169	0,1	
16403	1091	1100	1-Dodecene	225	9	

				260	
				954	2,8
16485	1094	1092	Phenol, 2-methoxy-	9	7
				497	0,5
17009	1110	1109	Benzofuran, 2-methyl-	309	5
				109	0,1
17072	1112	1108	Phenol, 2,5-dimethyl-	653	2
				421	0,4
19284	1184	1191	2-Methoxy-5-methylphenol	005	6
				355	0,3
19382	1187	1180	Naphthalene	091	9
				112	
				123	1,2
19720	1198	1193	Creosol	9	3
				124	0,1
19938	1205	1200	2-Dodecene, (Z)-	026	4
				780	0,0
20117	1211	1220	Benzofuran, 4,7-dimethyl-	25	9
				556	0,0
20207	1215	MS	Alcene	96	6
				204	0,2
21294	1253	MS	Phenol, X,X-dimethoxy-	197	2
				246	0,2
21762	1269	MS	Benzofuran, x-methoxy-	678	7
				871	0,9
21851	1272	1270	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	331	6
				713	0,7
22225	1285	1285	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	975	9
				416	0,4
22299	1288	1307	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	064	6
				120	0,1
22423	1292	1300	1-Tetradecene	224	3
				213	0,2
22622	1299	1290	Naphthalene, 2-methyl-	832	4
				234	0,2
23092	1316	1305	Naphthalene, 1-methyl-	954	6
				989	1,0
23222	1321	1316	2-Methoxy-4-vinylphenol	112	9
				801	0,0
23867	1345	MS	MAH	29	9
				202	0,2
24152	1356	1362	Benzaldehyde, 2,3-dimethoxy-	875	2
				344	
				611	3,7
24277	1361	1359	Phenol, 2,6-dimethoxy-	5	9
				264	0,2
24391	1365	1373	Eugenol	982	9
				303	0,3
24535	1370	1367	Phenol, 3,4-dimethoxy-	687	3
					Phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl)-, (E)-

				247	0,2	
24638	1374	1375	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	534	7	
				148	0,1	
25117	1392	1400	1-Tetradecene	640	6	
				919	0,1	
25317	1400	MS	Alcano	86	0	
				971	0,1	
25461	1405	1400	Tetradecano	18	1	
			Phenol, 2-methoxy-4-(1-	358	0,3	Adams, Habte, et al.,
25732	1416	1407	propenyl)-, (Z)- (cis-Isoeugenol)	990	9	2004
				778	0,0	
25994	1426	1426	Naphthalene, x,x-dimethyl-	42	9	
				162		
			3,5-Dimethoxy-4-	906	1,7	
26750	1456	1447	hydroxytoluene	8	9	
				105		
			Phenol, 2-methoxy-4-(1-	365	1,1	Zhao C.X., Li, et al.,
26807	1459	1459	propenyl)- (Isoeugenol)	0	6	2006
				166	0,1	
27291	1478	MS	Derivado do guaiacol	228	8	
				245	0,2	
27648	1492	1500	Cetene	922	7	
				291	0,3	
27831	1499	1500	Dodecane	420	2	
				205	0,2	Pino, Mesa, et al.,
28486	1527	1526	Dodecanoic acid, methyl ester	683	3	2005
				159	0,1	
28575	1531	MS	Derivado do eugenol	074	7	
				656	0,7	
28703	1536	1492	Phenol, 4-ethyl-2,6-dimethoxy-	865	2	
						Benkaci-Ali,
				228	0,2	Baaliouamer, et al.,
29495	1569	1570	Dodecanoic acid	704	5	2007
				148		
			Phenol, 4-ethenyl-2,6-	513	1,6	
29653	1576	1573	dimethoxy-	3	3	
				204	0,2	
30042	1592	MS	Alcene	545	2	
				158	0,1	
30208	1599	1600	Hexadecane	799	7	
				770	0,0	
30330	1605	1600	Cetene	62	8	
			Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-	486	0,5	
30524	1613	1602	propenyl)-	057	3	
			Phenol, 2,6-dimethoxy-4-	146	0,1	
30669	1620	1616	propyl-	501	6	
			Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-	580	0,6	
31935	1676	1670	dimethoxy-	996	4	

				120		
			(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol	627	1,3	
32750	1713	1704		7	3	
			Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	186	0,2	
33547	1750	1741		798	1	
				207	0,2	
34334	1787	1727	Syringylacetone/cetona	375	3	
				109	0,1	
34598	1800	1800	Eicosane	546	2	
			Hexadecanoic acid, methyl ester	468	0,5	Quijano, Salamanca, et al., 2007
37203	1929	1926		946	2	
				768	0,8	
37953	1967	1972	n-Hexadecanoic acid	073	4	
			Methyl stearate (Octadecanoic acid, methyl ester)	179	0,2	Pino, Mesa, et al., 2005
40973	2130	2128		631	0	
				239	0,2	
41641	2167	2180	Octadecanoic acid	082	6	

Anexo 26 - Produtos, tempos e índices de retenção obtidos para a pirólise catalítica da biomassa de eucalipto, sob ação do catalisador ACA5Ni5

#	Tempo de retenção	Índice de retenção	Índice de retenção da literatura	Nome	Área	%	Referência
					1612	11,	
2	2807	725	722	Acetic acid	9144	49	
					1809	1,2	
6	3191	735	741	Propanoic acid	474	9	
					1906	1,3	
7	3309	738	718	Furan, x,x-dimethyl-	744	6	
					8407	0,6	
8	3424	741	725	Furan, x,x-dimethyl-	03	0	
					3776	0,2	
9	3483	743	735	Furan, x,x-dimethyl-	80	7	
1					1091	0,7	
0	3642	747	732	2-Vinylfuran	630	8	
2					2896	2,0	
0	4749	775	779	Toluene	170	6	
2					3585	0,2	
3	5573	796	767	Cyclopentanone	47	6	
2					7389	0,5	
7	6463	819	831	3-Furaldehyde	61	3	
3					1148	8,1	
1	7262	839	834	Furfural	6442	8	
					8218	5,8	
			835	2-Cyclopenten-1-one	186	5	
3					3333	0,2	
5	8141	862	858	Ethylbenzene	19	4	
3					2381	1,7	
6	8453	870	868	p-Xylene	694	0	
4					5903	0,4	
2	9212	889	884	4-Cyclopentene-1,3-dione	84	2	
4					1028	0,7	
4	9344	893	894	o-Xylene	741	3	
4					6347	0,4	
6	9618	900	MS	Alceno	57	5	
4				2-Cyclopenten-1-one, 2-	1568	1,1	
8	9960	909	908	methyl-	167	2	
4					5595	0,4	
9	10188	915	914	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	45	0	
5					3538	0,2	
0	10325	919	920	Anisole	13	5	
5					1274	0,9	
1	10529	924	916	2(5H)-Furanone	069	1	
5					2557	1,8	
3	10957	936	942	1,2-Cyclopentanedione	175	2	

5					4323	0,3	
5	11147	941	MS	Diene	03	1	
5					4458	0,3	
6	11433	949	MS	Diene	47	2	
5					8828	0,0	
7	11555	952	MS	Alceno	5	6	
6				2-Furancarboxaldehyde, 5-	3205	2,2	
1	12151	968	963	methyl-	979	8	
6				2-Cyclopenten-1-one, 3-	1574	1,1	
2	12226	970	973	methyl-	064	2	
6					9433	0,0	
6	13005	991	1000	1-Decene	7	7	
6				Mesitylene (benzene, 1,2,3-	1276	0,9	
7	13090	994	996	trimethyl)	980	1	
6					4343	3,0	
8	13209	997	979	Phenol	115	9	
7					6924	0,4	
1	14087	1023	1020	Benzene, 1,3,5-trimethyl	85	9	
7					5490	0,3	Saroglou, Arfan, et
2	14169	1025	1021	o-Cymene	10	9	al., 2007
7					2189	0,1	
3	14245	1027	MS	MAH	37	6	
7				2-Cyclopenten-1-one, 2-	1317	0,9	
4	14540	1036	1036	hydroxy-3-methyl-	595	4	
7				2-Cyclopenten-1-one, 2,3-	2684	0,1	
6	14818	1044	1052	dimethyl-	61	9	
7					8369	0,6	
7	14865	1046	1032	Indene	91	0	
7					6459	0,0	
8	15012	1050	MS	Alceno	6	5	
8					1514	0,1	
1	15348	1060	MS	MAH	06	1	
8					9200	0,0	
3	15518	1065	MS	Alcene	2	7	
8					1596	1,1	
4	15583	1067	1068	Phenol, 2-methyl-	472	4	
8					3429	0,2	
5	15698	1070	1076	Acetophenone	41	4	
8					5318	0,3	
6	15971	1079	1075	Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	47	8	
8					2560	1,8	
9	16281	1088	1086	p-Cresol	742	2	
9					5259	0,3	
0	16405	1091	MS	Alcene	52	7	
9					3726	2,6	
1	16506	1094	1092	Phenol, 2-methoxy-	708	5	
9					2371	0,1	
2	16615	1098	MS	Alcene	13	7	
9					1757	0,1	
5	16922	1107	MS	MAH	84	3	

9					6608	0,4	
6	17020	1111	1109	Benzofuran, 2-methyl-	30	7	
9					2319	0,1	Gómez, Ledbetter, et al., 1993
7	17112	1113	1108	Phenol, 2,5-dimethyl-	38	7	
9					1139	0,0	
8	17235	1117	1114	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	82	8	
9					2297	0,1	
9	17375	1122	1119	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	28	6	
1							
0					3011	0,2	
3	18391	1155	MS	MAH	51	1	
1							
0					1287	0,9	
4	18547	1160	1150	Phenol, 2,4-dimethyl-	582	2	
1							Chassagne, Boulanger, et al., 1999
0					3038	0,2	
5	19119	1178	1163	Phenol, 4-ethyl-	12	2	
1							
0					5659	0,4	
6	19294	1184	1191	2-Methoxy-5-methylphenol	77	0	
1							
0					4575	0,3	
7	19392	1187	1180	Naphthalene	85	3	
1							
0					1178	0,0	
9	19622	1195	MS	MAH	53	8	
1							
1					1547	1,1	
0	19737	1198	1193	Creosol	641	0	
1							
1					3860	0,0	
1	19865	1203	MS	MAH	0	3	
1							
1					3374	0,2	Zeng, Zhao, et al., 2007
3	20119	1212	1220	Benzofuran, 4,7-dimethyl-	26	4	
1							
1					5306	0,0	
4	20212	1215	MS	Alcene	1	4	
1							
1					1460	0,1	
5	20275	1217	1220	Benzofuran, 4,7-dimethyl-	85	0	
1							
1					1188	0,8	Xu, Han, et al., 2009
6	20390	1221	1208	Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-	982	5	
1							
1					1741	0,1	
8	20895	1239	MS	Phenol, x,x,x-trimethyl-	37	2	
1							
1					4879	0,0	Alves, Pinto, et al., 2005
9	21080	1245	1230	3,4-Dimethoxytoluene	7	3	

1								
2						2443	0,1	
2	21421	1257	MS	MAH		30	7	
1								
2						9372	0,6	
5	21861	1272	1270	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-		94	7	
1								
2						1270	0,9	
6	22236	1285	1285	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-		405	0	
1								
2						4312	0,3	
7	22312	1288	1307	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-		47	1	
1								
2						1432	0,1	
8	22420	1292	MS	Alcene		12	0	
1								
3						4878	0,3	
0	22634	1299	1290	Naphthalene, 2-methyl-		10	5	
1								
3						1864	0,1	
2	23102	1317	1305	Naphthalene, 1-methyl-		57	3	
1								
3						5656	0,4	
3	23241	1322	1316	2-Methoxy-4-vinylphenol		69	0	
1								
3						2304	0,1	Varlet V., Knockaert C., et al., 2006
7	24156	1356	1362	Benzaldehyde, 2,3-dimethoxy-		78	6	
1								
3						4410	3,1	
8	24297	1361	1359	Phenol, 2,6-dimethoxy-		838	4	
1								
3						5624	0,4	Mevy, Bousquet- Melou, et al., 2006
9	24411	1366	1373	Eugenol		33	0	
1								
4						6823	0,4	
1	24565	1371	1367	Phenol, 3,4-dimethoxy-		68	9	
1								
4						5413	0,3	
2	24646	1375	1375	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-		39	9	
1								
4						2182	0,1	
5	25114	1392	MS	Alcene		88	6	
1								
4						5529	0,0	
6	25207	1395	MS	Alcene		1	4	
1								
4						1922	0,1	
7	25314	1399	1400	Tetracosane		50	4	

1				Phenol, 2-methoxy-4-(1-		
5				propenyl)-, (Z)- (cis-	3587	0,2
0	25729	1416	1407	Isoeugenol)	88	6
1						
5					2258	0,1
1	25877	1422	MS	Alkane	10	6
1						
5					1866	0,1
2	26004	1427	1419	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	23	3
1						
5				3,5-Dimethoxy-4-	1646	1,1
4	26763	1457	1447	hydroxytoluene	896	7
1						
5				Phenol, 2-methoxy-4-(1-	1103	0,7
5	26822	1459	1459	propenyl)- (Isoeugenol)	778	9
1						
5					1977	0,0
6	26965	1465	MS	Alkane	3	1
1						
5					5732	0,0
7	27035	1468	MS	Alkane	8	4
1						
6					2036	0,1
0	27295	1478	MS	Derivado do guaiacol	05	5
1						
6					4348	0,3
1	27523	1487	MS	Alkane	79	1
1						
6					3453	0,2
3	27651	1492	MS	Alkene	24	5
1						
6					7248	0,5
4	27729	1495	MS	Alkane	47	2
1						
6					5629	0,4
5	27829	1499	1500	C15	55	0
1						
6					8755	0,0
8	28233	1516	MS	Alcene	7	6
1						
6					1432	0,1
9	28575	1531	MS	Derivado do eugenol	12	0
1						
7					9817	0,7
0	28717	1537	1492	Phenol, 4-ethyl-2,6-dimethoxy-	48	0
1						
7					3601	0,2
1	28812	1541	MS	Alkane	60	6

1								
7				Phenol, 4-ethenyl-2,6-	2724	0,1		
3	29671	1577	1573	dimethoxy-	44	9		
1								
7					1407	0,1		
4	30044	1592	MS	Alcene	68	0		
1								
7					1016	0,0		
5	30207	1599	1600	Hexadecane	44	7		
1								
7				Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-	2689	0,1		
6	30532	1614	1602	propenyl)-	10	9		
1								
7				Phenol, 2,6-dimethoxy-4-	2150	0,1		
8	30679	1620	1616	propyl-	61	5		
1								
7					1467	0,1		
9	31008	1635	MS	Alcano	05	0		
1								
8					1067	0,0	Pino, Mesa, et al.,	
0	31175	1642	1621	Benzophenone	09	8	2005	
1								
8					7114	0,0		
2	31889	1674	MS	Alcane	8	5		
1								
8					3623	0,2		
5	32165	1686	MS	Alcane	42	6		
1								
8					5484	0,3		
8	32461	1700	1700	Heptadecane	69	9		
1								
9					7029	0,5		
0	32679	1710	MS	Alkane	57	0		
1								
9				(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-	5923	0,4		
1	32764	1714	1704	en-1-yl)phenol	62	2		
1								
9					3882	0,2		
2	32861	1718	MS	Alkane	10	8		
1								
9				Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-	1227	0,0		
4	33555	1751	1741	dimethoxyphenyl)-	07	9		
1								
9					2620	0,1		
5	33618	1754	MS	Alkane	75	9		
1								
9					1508	0,1		
7	34353	1788	1727	Syringylacetone/cetona	89	1		

1							
9						1662	0,1
8	35585	1848	MS	Alkane		65	2
1							
9						1188	0,0
9	36628	1899	1900	C19		20	8
2							
0						1412	0,1
1	36879	1912	MS	Alkane		64	0
2							
0						1542	0,1
2	36971	1917	MS	Alkane		92	1
2							
0						6110	0,4
3	37105	1924	MS	Alkane		27	4
2							
0				Hexadecanoic acid, methyl		8157	0,5
4	37199	1929	1926	ester		91	8
2							
0						1533	1,0
5	37974	1968	1972	n-Hexadecanoic acid		552	9
2							
0						5751	0,0
6	39699	2060		Alcano		9	4
2							
0						8871	0,0
7	40412	2098	2100	C21		5	6
2							
1						4130	0,0
0	40832	2122	MS	Alkane		8	3
2							
1						4805	0,0
1	40895	2125	MS	Alkane		6	3
2							
1						1194	0,0
2	40977	2130	2128	Methyl stearate		99	9
2							
1						2596	0,1
3	41653	2168	2180	Octadecanoic acid		19	8

Anexo 27 - Produtos, tempos e índices de retenção obtidos para a pirólise catalítica de biomassa de eucalipto, sob ação do catalisador ACA5Ni10

#	Tempo de retenção	Índice de retenção	Índice de retenção da literatura	Nome	Área	%	
2	2,733	723	722	Acetic acid	1358	10,	
					1325	00	
					8608	0,6	
6	2,977	730	MS	1-Penten-3-one/cetona	94	3	
					2067	0,1	
7	3,106	733	MS	2,3-Pentanedione/diona	58	5	
					3873	0,2	
8	3,194	735	741	Propanoic acid	66	9	
					6952	0,5	
9	3,309	738	718	Furan, x,x-dimethyl-	40	1	
1					1846	0,1	
1	3,415	741	725	Furan, x,x-dimethyl-	65	4	
1					1555	0,1	
2	3,485	743	735	Furan, x,x-dimethyl-	77	1	
1					5897	0,4	
3	3,642	747	732	2-Vinylfuran	37	3	
1					1557	0,1	Bredie, Mottram,
5	3,918	754	740	Pyrazine	69	1	et al., 2002
1					2270	0,1	
9	4,365	765	MS	Furan derivatives	19	7	
2					2638	0,1	Pino, Mesa, et
0	4,528	769	753	Pyridine	35	9	al., 2005
2					2844	0,2	
1	4,609	771	767	Cyclopentanone	19	1	
2					1403	1,0	
2	4,739	775	779	Toluene	479	3	
2					6409	0,4	
7	6,465	819	831	3-Furaldehyde	99	7	
2					1631	0,1	
9	7,039	834	MS	Phenol, x-methyl-	26	2	
3					1208	8,9	
0	7,27	840	834	Furfural	9873	0	
					5718	4,2	
			835	2-Cyclopenten-1-one	082	1	
3					7049	0,5	
5	8,572	873	885	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	31	2	
3					3959	0,2	
8	9,149	888	884	4-Cyclopentene-1,3-dione	58	9	
3					4608	0,3	
9	9,208	889	884	4-Cyclopentene-1,3-dione	56	4	
4					1089	0,0	
1	9,355	893	894	o-Xylene	06	8	

4					4661	0,3
3	9,977	909	908	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	23	4
4					3806	0,2
4	10,197	915	914	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	58	8
4					2812	2,0
5	10,552	925	916	2(5H)-Furanone	074	7
4					3325	2,4
8	11,004	937	942	1,2-Cyclopentanedione	595	5
4					8053	0,5
9	11,39	948	938	2(5H)-Furanone, 5-methyl-	04	9
5					4264	0,3
2	11,958	963	964	Benzaldehyde	24	1
5				2-Furancarboxaldehyde, 5-	6697	4,9
3	12,169	969	963	methyl-	943	3
5					1012	0,0
8	13,087	994	973	Mesitylene	50	7
5					1875	1,3
9	13,221	997	979	Phenol	876	8
6				1,2-Cyclopentanedione, 3-	1715	1,2
2	14,57	1037	1043	methyl-	054	6
6				2-Cyclopenten-1-one, 2,3-	2183	0,1
3	14,812	1044	1052	dimethyl-	00	6
6					4401	0,3
4	14,876	1046	1049	Benzaldehyde, 2-hydroxy-	28	2
6					5138	0,3
5	15,594	1067	1068	Phenol, 2-methyl-	42	8
6					1343	0,9
6	16,294	1088	1086	p-Cresol	268	9
6					3869	2,8
8	16,518	1095	1092	Phenol, 2-methoxy-	267	5
7					1801	0,1
0	17,013	1110	1109	Benzofuran, 2-methyl-	94	3
7					4297	0,3
1	17,361	1122	1114	Maltol	10	2
7				2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-	1677	0,1
2	17,522	1127	1140	hydroxy-	64	2
7					3536	0,2
3	18,53	1159	1150	Phenol, 2,4-dimethyl-	09	6
7					2953	0,2
5	19,298	1184	1191	2-Methoxy-5-methylphenol	96	2
7					3576	2,6
7	19,748	1199	1193	Creosol	392	3
7					6685	0,4
8	20,534	1226	1210	Catechol	27	9
7					1018	0,0
9	21,771	1269	MS	Benzofuran, x-methoxy-	87	8
8					2270	1,6
0	21,916	1274	1270	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	353	7

Radulovic,
Mistic, et al.,
2007

8					9695	0,7
1	22,24	1286	1285	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	86	1
8					2286	0,1
2	22,314	1288	1307	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	58	7
8					2290	1,6
4	23,251	1322	1316	2-Methoxy-4-vinylphenol	018	9
8					1528	0,1
5	23,599	1335	MS	x-Methoxy-x-methylphenol	93	1
8					3166	0,2
6	24,111	1355	MS	Phenol, x,x-dimethoxy-	37	3
8					8672	6,3
7	24,335	1363	1359	Phenol, 2,6-dimethoxy-	324	8
8					5038	0,3
8	24,412	1366	1373	Eugenol	46	7
8					7833	0,5
9	24,595	1373	1367	Phenol, 3,4-dimethoxy-	51	8
9					4184	0,3
0	24,652	1375	1375	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	51	1
9					9417	0,0
1	24,955	1386	1378	1,2,4-Trimethoxybenzene	0	7
9					9232	0,0
3	25,118	1392	1400	1-Tridecene	0	7
9				Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-	8957	0,6
5	25,64	1412	1401	methoxy-	44	6
9				Phenol, 2-methoxy-4-(1-	5174	0,3
6	25,749	1417	1407	propenyl)-, (Z)- (cis-Isoeugenol)	34	8
9					6511	4,7
8	26,794	1458	1447	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene	941	9
1					2030	0,1
0	27,299	1478	MS	Derivado do guaiacol	39	5
1					1044	0,0
2	27,65	1492	1500	1-Pentadecene	22	8
1					1855	0,1
6	28,582	1531	MS	Derivado do eugenol	90	4
1					1879	1,3
7	28,728	1537	1492	Phenol, 4-ethyl-2,6-dimethoxy-	402	8
1					7610	0,5
0				2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-	49	6
9	28,918	1545	1532	methoxyphenyl)-		
1					5144	3,7
1				Phenol, 4-ethenyl-2,6-	699	9
1	29,703	1578	1573	dimethoxy-		
1					1049	0,7
1				Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-	524	7
4	30,543	1614	1602	propenyl)-		

1					3299	0,2	
1							
5	30,685	1621	1616	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-propyl-	30	4	
1							
1					5105	0,0	Pino, Mesa, et
6	31,148	1641	1621	Benzophenone	5	4	al., 2005
1							
1				Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-	2291	1,6	
8	31,97	1678	1670	dimethoxy-	417	9	
1							
2					1005	0,0	
2	32,678	1710	1700	C17	02	7	
1							
2				(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-	3030	2,2	
3	32,784	1715	1704	1-yl)phenol	366	3	
1							
2				Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-	1268	0,9	
5	33,556	1751	1741	dimethoxyphenyl)-	845	3	
1							
2					1214	0,8	
6	34,338	1787	1727	Syringylacetone/cetona	784	9	
1							
2					1719	0,1	
7	34,465	1793	1800	C18	93	3	
1							
2					1790	0,1	
9	37,202	1929	1926	Hexadecanoic acid, methyl ester	49	3	
1							
3					1364	1,0	
0	37,973	1968	1972	n-Hexadecanoic acid	881	0	
1							
3					3326	0,2	
1	41,252	2145	2162	cis-Vaccenic acid	88	4	Tret'yakov, 2007
1							
3					2626	0,1	
2	41,351	2151	2179	cis-13-Octadecenoic acid	31	9	Tret'yakov, 2007
1							
3					3559	0,2	
3	41,653	2168	2178	Octadecanoic acid	97	6	
1							
3					6205	0,0	
4	47,116	2499	2500	C25	1	5	

Anexo 28 - Produtos, tempos e índices de retenção obtidos para a co-pirólise térmica de biomassa de eucalipto e pó de PEAD

	Tempo de retenção	Índice de retenção	Índice de retenção da literatura	Nome	Área	%	Ref
					18093	0,1	
2	2,877	727	715	1,5-Heptadiene, (E)-	9	7	NIST20S
					95649	0,9	Pyrolyzate-
3	2,984	730	691	1-Heptene	8	2	UAS-MS22B.fl
					25468	0,2	
4	3,109	733	700	Heptane	8	5	
1					53297	0,5	Pyrolyzate-
0	5,481	794	792	1-Octene	3	1	UAS-MS22B.fl
1					22767	2,2	
1	7,111	836	830	Furfural	57	0	
1					16036	0,1	
4	8,526	872	885	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	5	5	
1					11455	0,1	Luo and Agnew,
5	8,943	882	892	1,8-nonadiene	5	1	2001
1					69628	0,6	Pyrolyzate-
6	9,274	891	892	n-Nonene	7	7	UAS-MS22B.fl
1					24562	0,2	
7	9,596	899	900	Nonane	6	4	
1				2-Furancarboxaldehyde, 5-	45284	0,4	
9	12,093	967	964	methyl-	9	4	
2					30555	0,2	Pyrolyzate-
0	12,705	983	984	1,9-decadiene	7	9	UAS-MS22B.fl
2					15215	1,4	Pyrolyzate-
1	12,998	991	992	1-Decene	92	7	UAS-MS22B.fl
2					72652	0,7	
2	13,121	995	978,8	Phenol	7	0	
2					20841	0,2	
6	15,508	1065	1073	Phenol, 2-methyl-	6	0	
2					31825	0,3	Pyrolyzate-
7	16,129	1083	1083	1,10-Undecadiene	3	1	UAS-MS22B.fl
2					10399	1,0	
8	16,21	1086	1085	p-Cresol	04	0	
2					16770	1,6	Pyrolyzate-
9	16,393	1091	1092	1-undecene	87	2	UAS-MS22B.fl
3					12727	1,2	
0	16,453	1093	1096	Phenol, 2-methoxy-	26	3	
3					28201	0,2	
1	16,653	1099	1100	n-undecane	5	7	
3					34324	0,3	Pyrolyzate-
2	19,268	1183	1184	1,11-Dodecadiene	2	3	UAS-MS22B.fl
3					10009	0,9	Pyrolyzate-
3	19,511	1191	1192	1-Dodecene	71	7	UAS-MS22B.fl
3					16650	1,6	
4	19,693	1197	1192	Creosol	37	1	

3					34781	0,3	
5	19,745	1199	1200	n-Dodecane	3	4	
3					75559	0,7	
6	21,862	1272	1269,8	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	3	3	
3					94562	0,9	Pyrolyzate-
8	22,399	1291	1292	1-tridecene	7	1	UAS-MS22B.fl
3					27716	0,2	
9	22,616	1299	1300	n-Tridecane	0	7	
4					25270	2,4	
0	23,196	1320	1317,5	2-Methoxy-4-vinylphenol	62	4	
4					38476	3,7	
1	24,26	1360	1359	Phenol, 2,6-dimethoxy-	81	1	
4					40133	0,3	
2	24,353	1364	1358,7	Eugenol	5	9	
4					25804	0,2	
3	24,533	1370	1367	Phenol, 3,4-dimethoxy-	3	5	
4					37698	0,3	Tsuge, Ohtan,
4	24,895	1384	1385	1,13-Tetradecadiene	5	6	et al., 2011
4					13084	1,2	Pyrolyzate-
6	25,095	1391	1392	1-Tetradecene	81	6	UAS-MS22B.fl
4					27183	0,2	
7	25,288	1399	1400	n-Tetradecane	4	6	
4				Phenol, 2-methoxy-4-(1-	20668	0,2	
8	25,698	1415	1407	propenyl)-,(z)-	2	0	
					14656	14,	
			MS	Derivado de açúcar	918	15	
4				3,5-Dimethoxy-4-	44523	4,3	
9	26,736	1456	1447	hydroxytoluene	11	0	
5					18220	1,7	Pyrolyzate-
2	27,627	1491	1493	1-pentadecene	45	6	UAS-MS22B.fl
5					49191	0,4	
3	27,802	1498	1500	n-Pentadecane	6	7	
5				Phenol, 4-ethenyl-2,6-	28187	2,7	
7	29,653	1576	1573	dimethoxy-	07	2	
5					39744	0,3	Pyrolyzate-
8	29,853	1584	1587	1,15-Hexadecadiene	2	8	UAS-MS22B.fl
5					10531	1,0	Pyrolyzate-
9	30,017	1591	1592	1-Hexadecene	21	2	UAS-MS22B.fl
6					28045	0,2	
0	30,178	1598	1600	n-Hexadecane	0	7	
6				Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-	27229	0,2	
1	30,497	1612	1605	propenyl)-	3	6	
6				Benzaldehyde, 4-hydroxy-	55341	0,5	
4	31,928	1676	1670	3,5-dimethoxy-	0	3	
6					54936	0,5	Pyrolyzate-
5	32,129	1685	1686	1,16-Heptadecadiene	2	3	UAS-MS22B.fl
6					14688	1,4	Pyrolyzate-
6	32,281	1692	1693	1-Heptadecene	95	2	UAS-MS22B.fl
6					10283	0,9	
7	32,429	1698	1700	n-Heptadecane	34	9	

6				(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-	11446	1,1	
9	32,631	1708	1704	en-1-yl)phenol	68	0	
7					18919	1,8	
0	32,733	1712	1704	Isômero	74	3	
7				Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-	40810	0,3	
1	33,513	1749	1741	dimethoxyphenyl)-	6	9	
7					78791	0,7	Pyrolyzate-
2	34,294	1785	1787	1,17-Octadecadiene	5	6	UAS-MS22B.fl
7					11177	1,0	Pyrolyzate-
3	34,429	1792	1792	1-Octadecene	83	8	UAS-MS22B.fl
7					29963	0,2	
4	34,563	1798	1800	n-Octadecane	7	9	
7					46909	0,4	
6	36,346	1885		diene	2	5	
7					12011	1,1	Pyrolyzate-
7	36,474	1892	1893	1-Nonadecene	69	6	UAS-MS22B.fl
7					35528	0,3	
8	36,595	1898	1900	Nonadecane	7	4	
8					10110	0,9	
2	38,312	1986	1989	1,19-Eicosadiene	54	8	NIST20-1
8					14179	1,3	Pyrolyzate-
3	38,429	1992	1994	1-Eicosene	04	7	UAS-MS22B.fl
8					53537	0,5	
4	38,536	1998	2000	n-Eicosane	4	2	
8					11453	1,1	
5	38,61	2001	2011	trans-Sinapaldehyde	31	1	
8					56322	0,5	
6	40,188	2086	MS	diene	7	4	
8					10641	1,0	Pyrolyzate-
7	40,293	2092	2094	1-Hexacosene	17	3	UAS-MS22B.fl
8					32594	0,3	
8	40,394	2097	2100	n-Heneicosane	1	1	
8					56328	0,5	
9	41,987	2187	2188	1,21-Docosadiene	5	4	NIST20-1
9					11371	1,1	Pyrolyzate-
0	42,077	2192	2195	1-docosene	10	0	UAS-MS22B.fl
9					35549	0,3	
1	42,168	2197	2200	Docosane	4	4	
9					58536	0,5	
2	43,703	2287	MS	diene	2	7	
9					11472	1,1	Pyrolyzate-
3	43,788	2292	2293	1-Tricosene	13	1	UAS-MS22B.fl
9					38185	0,3	
4	43,872	2297	2300	n-Tricosane	2	7	
9					61609	0,5	
5	45,354	2387	MS	diene	5	9	
9					12125	1,1	Pyrolyzate-
6	45,435	2392	2394	1-tetracosene	32	7	UAS-MS22B.fl
9					41090	0,4	
7	45,507	2397	2400	Tetracosane	0	0	

9					62048	0,6	
8	46,943	2488	MS	1,24-pentacosadiene	8	0	
9					12139	1,1	Pyrolyzate-
9	47,012	2492	2496	1-pentacosene	15	7	UAS-MS22B.fl
1							
0					41861	0,4	
0	47,078	2497	2500	n-Pentacosane	9	0	
1							
0					63377	0,6	Pyrolyzate-
1	48,47	2588	MS	1,25-hexacosadiene	5	1	UAS-MS22B.fl
1							
0					13038	1,2	Pyrolyzate-
2	48,532	2592	2594	1-Hexacosene	52	6	UAS-MS22B.fl
1							
0					38941	0,3	
3	48,591	2596	2600	n-Hexacosane	4	8	
1							
0					77483	0,7	Pyrolyzate-
5	49,941	2689	MS	1,26-heptacosadiene	4	5	UAS-MS22B.fl
1							
0					13688	1,3	Pyrolyzate-
6	49,995	2692	2695	1-heptacosene	19	2	UAS-MS22B.fl
1							
0					48503	0,4	
7	50,049	2696	2700	n-Heptacosane	1	7	
					71294	0,6	Pyrolyzate-
			MS	1,27-octacosadiene	9	9	UAS-MS22B.fl
1							
0					13508	1,3	
9	51,407	2793	2798	1-octacosene	38	0	
1							
1					40399	0,3	
0	51,455	2796	2800	n-Octacosane	3	9	
					67081	0,6	Pyrolyzate-
			MS	1,28-nonacosadiene	4	5	UAS-MS22B.fl
1							
1					13891	1,3	
1	52,773	2893	2895	1-Nonacosene	04	4	
					46274	0,4	
			2900	n-nonacosane	5	5	
					66038	0,6	Pyrolyzate-
			MS	1,29-triacontadiene	8	4	UAS-MS22B.fl
1							
1					15157	1,4	Pyrolyzate-
3	54,093	2993	2994	1-Triacontene	73	6	UAS-MS22B.fl
					43935	0,4	
			3000	n-triacontane	8	2	

Anexo 29 - Produtos, tempos e índices de retenção obtidos para a co-pirólise catalítica de biomassa de eucalipto e pó de PEAD, sob ação do catalisador ACA5Ni3

Tempo de retenção	Índice de retenção	Índice de retenção da literatura	Nome	Área	%	Ref
				1528	1	
2,68	722	665	Benzene	757	,62	
				9491	1	
2,971	730	691	1-Heptene	45	,00	
				1281	1	
3,154	734	700	Heptane	603	,35	
				1231	1	
3,277	737	718	Furan, 2,5-dimethyl-	401	,30	
				6568	0	
3,61	746	732	2-Vinylfuran	53	,69	
				3008	3	
4,739	775	762	Toluene	099	,18	
				3239	0	
5,462	793	792	1-Octene	36	,34	
				6028	0	
6,052	808	MS	n-Octene	97	,64	
				1456	0	
6,339	816	MS	n-Octene	35	,15	
				2137	0	
7,015	833	MS	Phenol, x-methyl-	11	,23	
				4057	4	
7,178	837	834	Furfural	863	,29	
				3970	4	
		835	2-Cyclopenten-1-one	774	,20	
				6928	0	
8,125	861	856	Ethylbenzene	19	,73	
				1603	1	
8,429	869	866	p-Xylene	119	,69	
				3937	0	
9,07	886	884	4-Cyclopentene-1,3-dione	43	,42	
				8712	0	
9,265	891	892	1-Nonene	07	,92	
				9264	0	
9,322	892	891	o-Xylene	86	,98	
				3741	0	
9,455	896	MS	n-Nonene	72	,40	
				9577	1	
9,585	899	900	n-Nonane	33	,01	
				3740	0	
9,839	906	MS	n-Nonene	77	,40	
			2-Cyclopenten-1-one, 2-	6448	0	Xu, van Stee, et al.,
9,935	908	908	methyl-	39	,68	2003

				1181	0	
10,134	914	MS	n-Nonene	84	,12	
				4482	0	
10,781	931	942	1,2-Cyclopentanedione	18	,47	
				2376	0	
11,618	954	951	Benzene, propyl-	55	,25	
				9855	1	
11,92	962	958	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	24	,04	
			2-Furancarboxaldehyde, 5-	8261	0	
12,119	967	964	methyl-	45	,87	
				4079	0	
12,575	980	977	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	77	,43	
				1867	0	
12,798	986	MS	n-Decene	79	,20	
				4870	0	
12,987	991	992	1-Decene	42	,51	
				2240	2	
13,093	994	MS	n-Decene	566	,37	
				6896	0	
13,275	999	1000	Decane	79	,73	
				5491	0	
13,489	1005	MS	n-Decene	32	,58	
				2580	0	
13,773	1013	MS	n-Decene	70	,27	
				2474	0	
14,061	1022	MS	Benzene, trimethyl	89	,26	
			1,2-Cyclopentanedione, 3-	2252	0	
14,442	1033	1043	methyl-	74	,24	
				5014	0	
14,516	1035	1036	Indane	04	,53	
			2-Cyclopenten-1-one, 2,3-	1078	0	Whitfield and
14,758	1043	1040	dimethyl-	46	,11	Mottram, 2001
				7178	0	Rostad and Pereira,
14,829	1045	1045	1H-Indene	18	,76	1986
				1342	0	
15,067	1052	1058	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	94	,14	
				6546	0	
15,502	1065	1055	Phenol, 2-methyl-	71	,69	
				2616	0	Wang, Fingas, et al.,
15,586	1067	1075	Benzene, 1-methyl-2-propyl-	42	,28	1994
				9381	0	
16,38	1091	1092	1-undecene	29	,99	
				1741	1	
16,449	1093	1096	Phenol, 2-methoxy-	224	,84	
				6474	0	
16,563	1096	MS	n-undecene	41	,68	
				7543	0	
16,647	1099	1100	n-undecane	38	,80	
				5429	0	
16,829	1104	MS	n-undecene	82	,57	

16,988	1110	1109	Benzofuran, 2-methyl-	2812	0	Rostad and Pereira,
				64	,30	1986
17,936	1140	1148	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	1955	0	Song, Lai, et al.,
				23	,21	2003
18,269	1151	1172	1H-Indene, 1-methyl-	9903	1	Varlet V., Knockaert
				39	,05	C., et al., 2006
18,354	1154	1055	Benzene, 1,2-diethyl-	1343	0	Isidorov, Krajewska,
				76	,14	et al., 2001
18,499	1158	1160	Benzene, pentyl-	6325	0	Andriamaharavo,
				63	,67	2014
19,354	1186	1183	Naphthalene	4029	0	
				20	,43	
19,499	1191	1192	1-Dodecene	7665	0	
				52	,81	
19,646	1195	MS	n-Dodecene	3483	0	
				10	,37	
19,689	1197	1193	Creosol	4373	0	
				51	,46	
19,741	1199	1200	n-Dodecane	8500	0	
				13	,90	
19,907	1204	MS	n-Dodecene	4470	0	
				86	,47	
20,174	1214	MS	n-Dodecene	2088	0	
				42	,22	
21,547	1261	1261	Benzene, hexyl-	3500	0	
				67	,37	Lai and Song, 1995
21,605	1263	MS	Indene derivatives	2033	0	
				53	,21	
21,873	1273	MS	Indene derivatives	1327	0	
				80	,14	
22,295	1287	MS	Tridecene	4928	0	
				31	,52	
22,391	1291	1292	1-tridecene	6465	0	
				85	,68	
22,516	1295	MS	Tridecene	4073	0	
				43	,43	
22,602	1298	1300	n-Tridecane	1320	1	
				747	,40	
22,753	1304	MS	Tridecene	4246	0	
				36	,45	
23,022	1314	MS	Tridecene	2165	0	
				64	,23	
23,065	1315	1305	Naphthalene, 1-methyl-	4336	0	
				90	,46	
23,202	1320	1316	2-Methoxy-4-vinylphenol	2587	0	
				08	,27	
24,234	1359	1386	Phenol, 2,6-dimethoxy-	1210	1	
				288	,28	
24,959	1386	MS	Tetradecene	4568	0	
				48	,48	

25,019	1388	MS	Tetradecene	12	,19	1828	0	Cardeal, da Silva, et al., 2006
				7236	0			
25,082	1391	1392	1-Tetradecene	71	,76			
25,181	1395	MS	Tetradecene	41	,33	3108	0	Cardeal, da Silva, et al., 2006
				1005	1			
25,282	1398	1400	n-tetradecane	491	,06			
				5087	0			
25,419	1404	MS	Tetradecene	31	,54			
				3362	0			
25,687	1414	MS	Tetradecene	06	,36			
				3241	0			
25,964	1425	MS	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	05	,34			
				2357	0			
26,045	1428	MS	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	56	,25			
				2269	0			
26,465	1445	MS	Naphthalene, 2,3-dimethyl- 3,5-Dimethoxy-4-	23	,24			
				8666	0			
26,711	1455	1447	hydroxytoluene	58	,92			
			Phenol, 2-methoxy-4-(1-	5411	0			
26,775	1457	1459	propenyl)- (Isoeugenol)	34	,57			
				1826	0			
26,868	1461	MS	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	18	,19			
				1360	0			Song, Lai, et al., 2003
27,057	1469	1466	Benzene, octyl-	00	,14			
				2193	0			
27,539	1488	MS	n-Pentadecene	49	,23			
				8370	0			
27,613	1491	1493	1-pentadecene	06	,88			
				4910	0			
27,698	1494	MS	n-Pentadecene	52	,52			
				9620	1			
27,797	1498	1500	n-pentadecane	80	,02			
				3808	0			
27,925	1503	1507	1-pentadecene (E)	15	,40			
				1883	0			
28,195	1515	1517	1-pentadecene (Z)	82	,20			
			Phenol, 4-ethyl-2,6-	2246	0			
28,668	1535	1492	dimethoxy-	24	,24			
				2461	0			Pino, Marbot, et al., 2004
29,468	1568	1568	Dodecanoic acid	49	,26			
			Phenol, 4-ethenyl-2,6-	7500	0			
29,624	1575	1573	dimethoxy-	81	,79			
				6656	0			
30,007	1591	1592	1-Hexadecene	09	,70			
				2574	0			
30,076	1594	1600	1-Hexadecene	57	,27			
				9587	1			
30,172	1598	1600	n-Hexadecane	77	,01			

				4325	0	
30,291	1603	1607	2-Hexadecene (E)	71	,46	
			Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-	2233	0	
30,485	1612	1602	propenyl)-	86	,24	
				2054	0	
30,559	1615	1618	2-Hexadecene (Z)	10	,22	
				2942	0	
31,952	1677	1675	Benzene, decyl-	91	,31	
				2141	0	
32,327	1694	1693	1-Heptadecene	03	,23	
				1122	1	
32,422	1698	1700	Heptadecane	538	,19	
				2166	0	
32,535	1703	1708	2-Heptadecene	82	,23	
			(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-	3663	0	
32,721	1712	1704	en-1-yl)phenol	16	,39	
				4606	0	
34,42	1791	1792	1-Octadecene	43	,49	
				8712	0	
34,559	1798	1800	n-Octadecane	72	,92	
				3253	0	
34,665	1803	1808	2-Octadecene	80	,34	
				3743	0	Peng, Hua, et al.,
36,365	1886	1870	Benzene, dodecyl-	04	,40	1992
				2211	0	
36,505	1893	1893	1-nonadecene	61	,23	
				8531	0	
36,595	1898	1900	n-nonadecane	19	,90	
				3638	0	
36,699	1903	1209	2-nonadecene (E)	57	,38	
				1097	0	
36,965	1917	1921	2-nonadecene (Z)	06	,12	
			Hexadecanoic acid, methyl	2866	0	Quijano, Salamanca,
37,162	1927	1926	ester	84	,30	et al., 2007
				3242	0	
37,899	1965	1968	n-Hexadecanoic acid	96	,34	
				1348	0	
38,458	1993	1994	1-Eicosene	11	,14	
				8704	0	
38,532	1997	2000	n-Eicosane	08	,92	
				1399	0	
38,629	2002	MS	n-Eicosene	56	,15	
				3861	0	
40,282	2091	2094	1-heneicosene	34	,41	
				9486	1	
40,386	2097	2100	n-heneicosane	42	,00	
				1583	0	
40,478	2102	2107	2-heneicosene	39	,17	

			Methyl stearate (Octadecanoic acid, methyl ester)	1845	0	
40,935	2128	2128		76	,20	
				3497	0	
42,074	2192	2195	1-docosene	58	,37	
				9016	0	
42,165	2197	2200	n-docosane	01	,95	
				2123	0	Jaikin and Borisov,
42,25	2202	2208	2-docosene	07	,22	2002
				4328	0	
43,784	2292	2293	1-Tricosene	85	,46	
				9173	0	
43,864	2297	2300	n-Tricosane	75	,97	
				2113	0	
43,941	2301	2308	2-Tricosene	04	,22	
				2268	0	
45,419	2391	2394	1-tetracosene	05	,24	
				8872	0	
45,497	2396	2400	n-tetracosane	93	,94	
				2155	0	
45,578	2401	2402	2-tetracosene	64	,23	
				2496	0	
46,995	2491	2496	1-pentacosene	12	,26	
				7772	0	
47,068	2496	2500	n-pentacosane	34	,82	
				1207	0	
47,147	2501	2506	2-pentacosene	39	,13	
				2289	0	
48,509	2591	2594	1-hexacosene	11	,24	
				7926	0	
48,579	2596	2600	n-hexacosane	10	,84	
				1212	0	
48,658	2601	2609	2-hexacosene	20	,13	
				1441	0	
49,981	2691	2695	1-heptacosene	67	,15	
				7384	0	
50,039	2696	2700	n-heptacosane	37	,78	
				6794	0	
51,446	2795	2800	n-octacosane	14	,72	
				8497	0	
52,803	2895	2900	n-nonacosane	94	,90	
				8265	0	
54,116	2994	3000	n-triacontane	61	,87	