



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA – CT

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE

PETRÓLEO - PPGCEP



TESE DE DOUTORADO

**CO-PIRÓLISE CATALÍTICA DE RESÍDUO DE POLIETILENO E
BIOMASSA DE EUCALIPTO PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO**

Ellen Kadja Lima de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza Araujo (UFRN)

Orientador no Exterior: Prof. Dr. David Pedro Serrano (URJC)

Natal / RN, Novembro de 2018

Co-Pirólise Catalítica De Resíduo de Polietileno e Biomassa De Eucalipto Para Obtenção de Bio-Óleo

Ellen Kadja Lima de Moraes

Natal / RN, Novembro de 2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Morais, Ellen Kadja Lima de.

Co-pirólise catalítica de resíduo de polietileno e biomassa de eucalipto para obtenção de bio-óleo /
Ellen Kadja Lima de Moraes. - 2019.

106 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da
Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia do Petróleo. Natal, RN, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza Araujo.

Coorientador: Prof. Dr. David Pedro Serrano.

1. Co-pirólise - Tese. 2. Zeólita beta - Tese. 3. Plástico poliolefinico - Tese. 4. Biomassa
lignocelulósica - Tese. I. Araujo, Antonio Souza. II. Serrano, David Pedro. III. Título.

DN/UE/DC7M

CDU 661.192.6

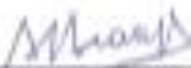
ELLEN KADJA LIMA DE MORAIS

**Co-Pirólise Catalítica De Resíduo de Polietileno e Biomassa De Eucalipto Para
Obtenção de Bio-Óleo**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo do Rio Grande do Norte, em cumprimento as exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Petróleo.

Aprovado em 23 de Novembro de 2018

Comissão Examinadora



Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo
(Orientador - UFRN)



Prof. Dra. Amanda Duarte Gondim
(Membro Interno - UFRN)



Prof. Dra. Renata Martins Braga
(Membro Interno - UFRN)



Prof. Dra. Aná Catarina Fernandes Coriolano
(Membro Externo - UNP)



Prof. Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira
(Membro Externo - UERN)

Membro Externo – Escola Agrícola de Jundiá – UFRN

MORAIS, Ellen Kadja Lima - Co-Pirólise Catalítica de Resíduo de Polietileno e Biomassa De Eucalipto Para Obtenção de Bio-Óleo. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza Araujo

Co-Orientador: Prof^a Dr^a Amanda Duarte Gondim

Orientador Estrangeiro: Prof. Dr. David Pedro Serrano

Co-Orientador Estrangeiro: Prof^a Dr^a Patricia Pizarro

RESUMO

A investigação por fontes energéticas sustentáveis tem incentivado processos de conversão alternativos. Baseado nesse contexto, o presente trabalho avalia a co-pirólise da mistura de biomassa lignocelulósica de lascas de madeira de eucalipto (*Eucalyptus*) e de Polietileno de baixa densidade (PEBD) usando zeólita Beta como catalisador. As amostras de Beta empregadas apresentam diferentes proporções de Si/Al (18 e 80) e são formadas por agregados de nanocristais, o que lhes confere significativa área de mesoporos/superfície externa e, portanto, com acessibilidade apropriada para a conversão de moléculas volumosas. As reações foram realizadas em um sistema de duas etapas (térmica/catalítica), operando a 550 e 500 °C, respectivamente. Todas as frações produzidas (carvão, coque, cera, bio-óleo, água e gases) foram quantificadas e caracterizadas por meio de técnicas analíticas padronizadas para os produtos sólidos (carvão e coque) foram utilizadas Análise Termogravimétrica e Análise Elementar (CHNS-O), enquanto o produto líquido (bio-óleo) analisado por Karl Fischer, CHNS-O e Cromatografia a gás/Espectro de Massa e,

por fim, o produto gasoso monitorado pelo Micro Cromatógrafo Gasoso. A evolução da distribuição do produto com a variação da relação catalisador/mistura de biomassa e polietileno (C/M) foi investigada. Um máximo no rendimento da fração orgânica (bio-óleo) foi observado para ambas as amostras nas relações C/M intermediárias, isto é, com 40 e 50% de catalisador, consistindo principalmente de hidrocarbonetos lineares produzidos por craqueamento de PEBD, sobre os sítios ácido da zeólita. O rendimento correspondente a esse máximo foi maior para a amostra Beta com maior acidez (Si/Al=18). O craqueamento da fração de cera foi acompanhado por uma redução significativa do teor de oxigênio do bio-óleo, que melhorou notavelmente suas propriedades como combustível, indicando que efeitos sinérgicos positivos ocorrem durante a co-pirólise da mistura de biomassa lignocelulósica e dos plásticos poliolefínicos. Por fim, observou-se que para as altas relações C/M, referente a 75% de catalisador, os principais componentes da fração de bio-óleo constituíram os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, provenientes do craqueamento da cera, oligomerização/ciclização/aromatização de olefinas leves e condensação de Diels-Alder entre furanos e olefinas leves. Esses resultados comprovaram o potencial uso da co-pirólise empregando a zeólita Beta que catalisa de forma eficiente a conversão da mistura (biomassa/polietileno) em hidrocarbonetos de baixo peso molecular, atingindo um grau elevado de desoxigenação.

Palavras-Chaves: Co-pirólise; Zeólita Beta; Plástico poliolefínicos; Biomassa lignocelulósica.

ABSTRACT

Research on sustainable energy sources has encouraged alternative conversion processes. Based on this context, the present work evaluates the co-pyrolysis of the lignocellulosic biomass mixture of eucalyptus (*Eucalyptus*) and low density polyethylene (LDPE) wood chips using Beta zeolite as a catalyst. The Beta samples employed have different Si / Al ratios (18 and 80) and are formed by aggregates of nanocrystals, which gives them significant mesopore / outer surface area and, therefore, with appropriate accessibility for the conversion of voluminous molecules. The reactions were performed in a two-stage system (thermal / catalytic), operating at 550 and 500 ° C, respectively. All the fractions produced (coal, coke, wax, bio-oil, water and gases) were quantified and characterized using standard analytical techniques for solid products (coal and coke). Thermogravimetric Analysis and Element Analysis (CHNS-O) , while the liquid product (bio-oil) analyzed by Karl Fischer, CHNS-O and Gas Chromatography / Mass Spectrum and, finally, the gaseous product monitored by the Gas Chromatograph. The evolution of the product distribution with the variation of the ratio catalyst / blend of biomass and polyethylene (C / M) was investigated. A maximum organic fraction yield (bio-oil) was observed for both samples at intermediate C / M ratios, ie with 40 and 50% catalyst, consisting mainly of linear hydrocarbons produced by cracking of LDPE, on the sites zeolite acid. The yield corresponding to this maximum was higher for the Beta sample with higher acidity (Si / Al = 18). The cracking of the wax fraction was accompanied by a significant reduction of the oxygen content of the bio-oil, which remarkably improved its fuel properties, indicating that positive synergistic effects occur during the co-pyrolysis of the mixture of lignocellulosic biomass and polyolefin plastics. Finally, it was observed that for the high C / M ratios, relative to 75% catalyst, the main components of the bio-oil fraction consisted of aliphatic and aromatic hydrocarbons from wax cracking, oligomerization / cyclization / aromatization of light olefins and Diels-Alder condensation between furans and light olefins. These results confirm the potential use of co-pyrolysis by using zeolite Beta that efficiently catalyzes the conversion of the blend (biomass / polyethylene) to low molecular weight hydrocarbons, reaching a high degree of deoxygenation.

Keywords: Co-pyrolysis, Beta Zeolite, Plastic polyolefins, Lignocellulosic biomass

“Portanto, não vos preocupeis com o dia de amanhã, pois o dia de amanhã terá sua própria preocupação! A cada dia basta o seu cuidado.” (Mateus 6, 34)

DEDICATÓRIA

Dedico não apenas esta Tese, mas todas as conquistas da minha vida aos meus amados, pacientes, incentivadores e torcedores Pais Dalvalina Lima e Álvaro Crisanto, irmão Alvinho.

AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo a **Deus** pelo dom da vida, por demonstrar amor e zelo comigo nos momentos mais necessários através da força, foco e coragem dada. Agradeço pelas bênçãos e sonhos que Ele me deu a oportunidade de realizar com esse doutorado.

Meu eterno amor, gratidão e carinho aos meus pais **Álvaro Crisanto** e **Dalvalina Lima**, e ao meu irmão **Álvaro Filho**, bem como a minha sobrinha tão amada **Elis Crisanto** que alegra os meus dias e me ensina o verdadeiro significado da arte denominada AMAR. Essas são as pessoas mais importantes da minha vida, na qual sem o apoio deles e as sábias palavras de incentivo eu não teria chegado até aqui.

Agradeço a todos os integrantes da família **Crisanto** e da família **Lima**: Tias, tios, primas, primos, avôs (*in memoriam*) que de alguma forma participaram seja através de orações ou enviando boas energias por meio de palavras motivacionais.

Em especial e com muito carinho agradeço as minhas grandes amigas que participaram e colaboraram de alguma forma para a realização desse sonho: **Carolina Barros** (melhor aluna de Iniciação Científica que alguém pode ter), **Erileide Cavalcanti**, **Karine Vasconcelos**, **Katiuscia Azevedo**, **Jussara Patrícia**, **Mirella Rocha**, **Raíssa Araújo**, **Susana Silva**, **Taisa Dantas** e **Viviane Campos**. Sem o apoio, ajuda, abraços, risadas, demonstração de carinho das mais variadas formas e palavras de vocês isso não seria possível, vocês são muito importante para mim.

Agradeço imensamente as melhores pessoas que Deus podia ter colocado em minha vida desde que entrei na UFRN, sempre foram fonte de conhecimento, apoio, gargalhadas, choros, encontros, amizade, alegria, comemorações, estudos em grupo e força nas horas mais difíceis: **Allene Moura**, **Ámison**, **Aretha Fernandes**, **Daniela Karla**, **Débora Guimarães**, **Diogo Nóbrega** (*in memoriam*), **Juliana Pontes**, **Karen Leal**, **Laura Santiago**, **Nayonara**, **Patrícia Rachel**, **Rafaela Mansur**, **Rhaul Silva**, **Rayana Hozana**, **Renata Mendonça**, **Sthefany Queiroz**, **Théo Oliveira** e **Yasmine**.

Agradezco a los colegas de la Unidad de Procesos Termoquímicos del Instituto IMDEA Energía, familia que me adoptó por 6 meses y que convirtieron ese período en un verdadero festival de conocimiento, compartir, aprender, amistad y compañerismo, ustedes son geniales, echo de menos a ese ambiente tan enriquecedor. Muchas gracias **David Serrano**, **Patricia Pizarro**, **Sergio**, **Gemma**, **Eva**, **Antonio**, **Héctor**, **Daniel**,

Juan Carlos, Carmen, Antonio, Santiago. Sin olvidar de **Sheila, Sabrina Cunico, Marina Santos, Patricia, Hugo y Artem,** personas fundamentales para mí en España.

Agradeço a todos os integrantes que passaram pelo Laboratório de Catálise e Petroquímica (LCP): **Alana, Alyxandra, Aruza, Danielle Maia, Fernanda, Gabriella, Isabelle, João, Karol, Lidiane, Leonardo, Luana, Marcela, Raquel, Tatiane e Vicente.** Bem como aos Professores **Amanda Gondim e Antonio Souza** por todo suporte intelectual, paciência, voto de confiança ao me aceitar em seu grupo, pelas informações prestadas, valioso conhecimento e orientação durante esses 4 anos de Doutorado. À **Professora Amanda** o meu maior respeito e carinho, pois ela me ajudou independente do grau de vínculo estabelecido, me doou seu tempo, sua atenção e seus conhecimentos na reta final, que é a mais estressante e desgastante para nós que estamos terminando, a você Amanda o meu muítissimo obrigada.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia do Petróleo (**PPGCEP**) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (**CAPES**) pelo apoio financeiro, principalmete ao apoio referente ao processo **88881.132233/2016-01** que me cedeu a oportunidade de participar do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE).

Minha gratidão também vai a todos que não citei o nome, mas que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a concretização desse trabalho.

SUMÁRIO

1.Introdução	2
1.1. Objetivo	5
1.1.1. <i>Objetivo Geral</i>	5
1.1.2. <i>Objetivos Específicos</i>	5
2. Aspectos teóricos	8
2.1. Pirólise	8
2.1. <i>Co-pirólise</i>	9
2.2. Matéria-Prima para Co-Pirólise	10
2.2.1. Biomassa como fonte de energia	10
2.2.1.1. <i>Eucalipto</i>	15
2.2.2. <i>Plástico</i>	17
2.2.2.1. <i>Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)</i>	18
2.2.3. <i>Zeólita Beta</i>	18
3. Estado da Arte	23
4. Materiais e Métodos	30
4.1. Produtos químicos utilizados	30
4.2. Matérias-primas	31
4.2.1. <i>Biomassa e plástico</i>	31
4.2.1.1. <i>Pré-Tratamento de Eucalipto</i>	31
4.2.2. <i>Catalisadores Comerciais</i>	33
4.3. Técnicas de caracterização dos materiais catalíticos	33
4.3.1. <i>Difração de Raio-X (DRX)</i>	34
4.3.2. <i>Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Acoplado por</i> <i>Indução (ICP-OES)</i>	34
4.3.3. <i>Adsorção-Dessorção de Gases</i>	35
4.3.3.1. <i>Adsorção-Dessorção de Argônio a 87 K</i>	36
4.3.4. <i>Dessorção Térmica Programada de Amônia (TPD-NH₃)</i>	37

4.4. Testes catalíticos	39
4.5. Caraterização dos Produtos da Co-Pirólise	41
4.5.1. <i>Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas</i>	42
4.6.2. <i>Karl Fischer e Análise Elementar</i>	43
4.6.3. <i>Análise termogravimétrica</i>	45
5. Resultados e Discussões	46
5.1. Técnicas de Caraterização	46
5.1.1 <i>Biomassa Lignocelulósica</i>	46
5.1.2. <i>Materiais Catalíticos</i>	48
5.1.2.1. <i>Difração De Raio-X (DRX)</i>	48
5.1.2.2. <i>Dessorção Térmica Programada de Amônia (TPD-NH₃)</i> .	50
5.1.2.3. <i>Propriedades Texturais</i>	53
5.1.2.4. <i>Microscopia Eletrônica por Transmissão</i>	54
5.2. Co-Pirólise Catalítica da Mistura Eucalipto : PEBD	53
6. Conclusões	71
7. Referências Bibliográficas	74

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I

Capítulo II

- Figura 2.1.** Representação esquemática da biomassa lignocelulósica com a estrutura da celulose, hemicelulose e lignina 11
- Figura 2.2.** Possíveis rotas para a transformação de biomassa em biocombustíveis líquidos 13
- Figura 2.3.** Representação das redes do polimorfo A e B da zeólita Beta. Sendo omitidos os átomos de oxigênio 19

Capítulo III

Capítulo IV

- Figura 4.1.** Serragem (lascas) do Eucalipto após trituração e antes do uso na co-pirólise 33
- Figura 4.2.** Diagrama esquemático da etapa experimental da co-pirólise 39
- Figura 4.3.** Demonstrativo da parte interna do reator 40
- Fluxograma 4.1.** Produtos obtidos após a co-pirólise da biomassa e plástico ... 42

Capítulo IV

- Figura 5.1.** Difractogramas de raio X das amostras de zeólita Beta 18 e 80 49
- Figura 5.2.** Perfis TPD-NH₃ correlatos aos catalisadores Beta 18 e 80 52
- Figura 5.3.** Isotermas de Adsorção-dessorção de argônio em escala linear nas amostras de zeólita Beta 53
- Figura 5.4** Imagens de MET da amostra de Beta (Si/Al= 18 e 80) 56

Figura 5.5.	Rendimentos em massa das frações obtidas na co-pirólise catalítica de Euc/PEBD em diferentes razões de catalisador/mistura (C/M)	58
Figura 5.6.	Rendimento em massa dos componentes gasosos obtidos na co-pirólise catalítica Euc/PEBD em diferentes proporções de catalisador/mistura (C/M): a) (C ₁ -C ₄) p (parafinas), (C ₂ -C ₄) o (olefinas), CO, CO ₂ e H ₂ ; b) rendimento de hidrocarbonetos gasosos individuais	60
Figura 5.7.	Evolução da razão molar CO ₂ /CO em função da relação catalisador/mistura para ambas amostras Beta na co-pirólise catalítica de Euc/PEBD	61
Figura 5.8.	Principais vias de reação envolvendo olefinas leves durante a co-pirólise catalítica Euc/PEBD sobre a zeólita Beta	63
Figura 5.9.	Diagrama de Van-Krevelen obtido na co-pirólise catalítica de Euc/PEBD em diferentes proporções de catalisador/mistura (C/M) sobre as amostras de Beta	65
Figura 5.10.	Concentração de oxigênio versus massa de Bio-óleo* massa (a) energia (b) rendimentos obtidos em diferentes razões de catalisador/mistura (C/M) na co-pirólise catalítica de Euc/PEBD em ambas amostras Beta	67
Figura 5.11.	Distribuição do rendimento de energia química entre as diferentes frações obtidas na co-pirólise catalítica Euc/PEBD em ambas amostras de Beta (C/M = 0,4)	68
Figura 5.12.	Componentes, agrupados por famílias, presentes na fração de bio-óleo* (análise CG-MS) obtidos na co-pirólise catalítica Euc/PEBD em ambas as amostras de Beta (C/M = 0,4 e 0,5). Como referência, a composição do bio-óleo* térmico também está incluída	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.	Reagentes e Gases utilizados	30
Tabela 4.2.	Condições de análise para realizar ensaios de difração em Zeólita Beta	34
Tabela 4.3.	Condições de análise no CG-MS	43
Tabela 5.1.	Análises imediata e elementar da amostra de biomassa de serragem de eucalipto cru e lavada com ácido	47
Tabela 5.2.	Análises de biopolímeros das amostras de biomassa de serragem de eucalipto cru e lavada com ácido	48
Tabela 5.3.	Propriedade ácida e química da zeólita Beta	51
Tabela 5.4.	Propriedade textural do catalisador Beta	54
Tabela 5.5.	Quantidade e composição elementar do coque depositado sobre as amostras de Beta em função da relação catalisador/mistura (C/M) na co-pirólise catalítica Euc/PEBD	64

NOMENCLATURAS / ABREVIÇÕES

BEA	- Topologia da Zeólita Beta definida pela <i>International Zeolite Association</i>
BET	- Modelo Matemático Desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller
BETA 18	- Sólido Cristalino Microporoso classificado como Zeólita Beta com razão Si/Al = 18
BETA 80	- Sólido Cristalino Microporoso classificado como Zeólita Beta com razão Si/Al = 80
DRX	- Difração de Raio-X
FCC	- <i>Fluid Catalytic Cracking</i> , Reação de Craqueamento Catalítico Fluidizado
FTIR	- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
ICP-OES	- Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Acoplado por Indução
IUPAC	- <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IZA	- <i>International Zeolite Association</i>
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	- <i>Mobil Five</i> : Denominação topológica da IZA para a estrutura zeolítica à qual pertence à ZSM-5
NL-DFT	- <i>Non Localized Density Functional Theory</i> , modelo matemático
PE	- Poli(etileno)
PEAD	- Polietileno de Alta Densidade
PEBD	- Polietileno de Baixa Densidade
PET	- Poli(etileno tereftalato)
PP	- Poli(propileno)
PS	- Poli(estireno)
PVC	- Poli(cloreto de vinila)
Py-GC/MS	- Pirólise acoplada a Cromatografia a Gás e ao Espectrômetro de Massas
RSM	- Resíduos Sólidos Municipais
Si/Al	- Razão Silício/Alumínio

TCD	- Detector de Condutividade Térmica
TG	- Termogravimetria
TPD-NH ₃	- Dessorção Térmica Programada de Amônia
TPR	- Redução Térmica Programada com Hidrogênio

Capítulo I

Introdução

1. Introdução

Dentre as problemáticas ambientais que temos atualmente sabemos que o uso de resíduos fósseis gera muitos impactos, seja no ar podendo ser visto através dos gases poluentes gerados pela queima de combustíveis fósseis (diesel, gasolina e carvão mineral), no qual a queima destes produtos tem lançado uma grande quantidade de monóxido de carbono e dióxido de carbono (gás carbônico) na atmosfera, contribuindo para o aumento do aquecimento global, reduzindo a camada de ozônio e produzindo chuvas ácidas. Seja na água provocado por vazamentos de petróleo das plataformas ou navios cargueiros. O gerenciamento dos resíduos plásticos é cada vez mais visto como uma questão de forte preocupação ambiental devido às taxas relativamente baixas de reciclagem e acúmulos progressivos de enormes quantidades de plásticos nos oceanos, onde podem permanecer por décadas afetando negativamente o ecossistema (ROCHMAN et al., 2013). Os resíduos plásticos consistem em vários polímeros, como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietileno tereftalato (PET) e policloreto de vinila (PVC).

Em busca de amenizar os danos provocados pelos combustíveis fósseis foi criado o combustível proveniente de energia renovável, cujo provém de fontes que não se esgotam e que apresentam capacidade de se regenerar por maneiras naturais.

A biomassa lignocelulósica é uma fonte renovável com grande potencial devido a sua disponibilidade e versatilidade em termos de produtos e aplicações. Assim, além de sua combustão direta para produzir energia, os materiais lignocelulósicos podem ser convertidos em diferentes biocombustíveis e produtos químicos através de uma variedade de processos químicos, biológicos e termoquímicos. Este é um recurso muito abundante que pode ser encontrado em diversas formas, como resíduos agrícolas, florestais e cultivos energéticos, bem como em resíduos municipais e industriais (EASTERLY et al., 1996). O uso de biomassa lignocelulósica como matéria-prima pode ter benefícios ambientais relevantes em termos de redução de emissões de CO₂ e valorização de resíduos (BILDIRICI, 2013 e AHTIKOSKI et al., 2008).

Entre as várias rotas investigadas para a conversão de biomassa em biocombustíveis ou bio-óleo, a pirólise rápida é considerada uma alternativa promissora, na qual é termicamente decomposta sob uma atmosfera inerte para produzir gases, líquidos (bio-óleo) e sólido (carvão) (BULUSHEV et al., 2011 e BRIDGWATER, 2012). Este processo recebeu recentemente maior atenção porque pode produzir um alto rendimento líquido (até 75% em peso) sob temperaturas moderadas (450 - 600 ° C) e curtos tempos de residência (BRIDGWATER, 2006 e GUILLAIN et al., 2009).

Embora tenha sido proposto o uso do bio-óleo líquido diretamente como combustível em uma variedade de aplicações, incluindo motores a diesel, caldeiras, turbinas para geração de eletricidade e fornos (VITOLLO et al., 1999), suas propriedades não são realmente adequadas devido ao seu alto teor de oxigênio, corrosividade, alta viscosidade e instabilidade química (BRIDGWATER et al., 1999 e DIEBOLD, 2000), em consequência da existência de uma grande diversidade de compostos oxigenados no bio-óleo, bem como de grandes quantidades de água. No entanto, diversos tratamentos catalíticos, como a pirólise catalítica e a hidrodesoxigenação, têm sido explorados para a melhoria do bio-óleo, visando reduzir a maior parte de seu conteúdo de oxigênio.

Diferentes tipos de catalisadores foram investigados na literatura para a pirólise catalítica de lignocelulose (HERNANDO et al., 2016), incluindo zeólitas (TAARNING et al., 2011 e ZHANG et al., 2015), óxidos metálicos (ZHANG et al., 2014) e sais metálicos (WANG et al., 2015 e YILDIZ et al., 2015). O catalisador promove uma série de reações, tais como craqueamento, desoxigenação e aromatização, que são acopladas aquelas que ocorrem na degradação térmica da biomassa. Em particular, a desoxigenação pode prosseguir por três vias principais: descarboxilação, descarbonilação e desidratação, levando à formação de CO₂, CO e H₂O, respectivamente (ABNISA e WAN DAUD, 2014). As zeólitas ácidas geralmente mostram o melhor desempenho na pirólise catalítica de lignocelulose, exibindo uma alta seletividade para a formação de hidrocarbonetos aromáticos (MUKARAKATE et al., 2014; FERMOSE et al., 2016 e MIHALCIK et al., 2011).

O gerenciamento de derivados de petróleo é cada vez mais visto como uma questão de forte preocupação ambiental devido às taxas relativamente baixas de reciclagem e acúmulos progressivos de enormes quantidades de plásticos nos oceanos, onde podem permanecer por décadas afetando negativamente o ecossistema

(ROCHMAN et al., 2013). Os resíduos plásticos consistem em vários polímeros, como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietileno tereftalato (PET) e policloreto de vinila (PVC). Diversos processos termoquímicos, como gaseificação, pirólise e craqueamento catalítico, foram explorados no passado para a conversão e valorização de resíduos plásticos em combustíveis e/ou produtos químicos (ZHAO et al., 2018), embora sua aplicação em larga escala tenha sido limitada por uma série de técnicas, questões econômicas e políticas.

Nos últimos anos, a co-pirólise (também chamada de co-processamento) de biomassa e plásticos tem sido proposto como um caminho interessante para a valorização conjunta destes dois tipos de materiais. Além disso, vários trabalhos relataram uma melhoria significativa na qualidade e quantidade do óleo de pirólise sem usar catalisador ou solvente, em particular quando os plásticos poliolefínicos são co-pirolisados com biomassa (ABNISA e WAN DAUD, 2014).

Lu et al. (2018) propôs que os componentes dos plásticos desempenham o papel de doador de hidrogênio diminuindo a formação de carvão e favorecendo a desoxigenação da biomassa. Os radicais gerados a partir da decomposição térmica da biomassa podem promover a degradação do polímero (ALVAREZ et al., 2014). Os efeitos sinérgicos podem ser muito benéficos para a aplicação em larga escala desses processos, pois podem superar algumas das limitações presentes no gerenciamento de resíduos plásticos (PANDA et al., 2010). No entanto, os efeitos sinérgicos são difíceis de prever e dependem fortemente de vários fatores, como o tipo de matérias-primas misturadas, sua extensão de contato (determinada pelo tipo de reator) e as principais condições de operação (ABNISA e WAN DAUD, 2014).

Apesar da melhoria significativa que pode ser alcançada pelo co-processamento térmico da biomassa e plásticos via pirólise não catalítica, a fração líquida assim obtida ainda não possui propriedades adequadas para ser usada como combustível no setor de transporte. A introdução de uma etapa de melhoramento catalítico, na forma de co-pirólise catalítica, demonstrou ser um meio eficaz para os efeitos sinérgicos da mistura (biomassa e plásticos). Desta forma, as zeólitas têm sido promissoras porque a sua acidez dupla de Brønsted-Lewis promove a formação de hidrocarbonetos aromáticos pela cicloadição de Diels-Alder de dienos e dienófilos (principalmente olefinas e furanos a partir da decomposição de plástico e celulose, respectivamente), seguida de desidratação ou reações de desidrogenação (ZHANG et al., 2016 e SETTLE et al., 2017).

Como revisado recentemente (HASSAN et al., 2016 e ZHANG et al., 2016), a maioria dos trabalhos publicados até agora sobre o co-processamento de biomassa e plásticos por pirólise catalítica com zeólitas são baseados no uso de catalisadores HZSM-5, enquanto apenas alguns exemplos podem ser encontrados usando outras estruturas de zeólitas (ZHANG et al., 2016 e KIM et al., 2016). A zeólita beta pode ser considerada um catalisador promissor para a co-pirólise de biomassa e plásticos devido à sua alta estabilidade térmica, sistema microporoso tridimensional exclusivo com aberturas de 12 anéis e acidez controlada, que pode ser ajustado variando a relação Si/Al.

A zeólita Beta é conhecida pelo bom desempenho na variedade de processos químicos e petroquímicos, como isomerização, alquilação, craqueamento e acilação (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2015; HIGGINS et al., 1988; BELLUSSI et al., 2002). Além disso, sua comprovada capacidade de desidratação já foi apontada como vantajosa para promover a produção de aromáticos através das reações de desidratação de cicloadição de Diels-Alder (SETTLE et al., 2017). Este catalisador tem sido usado na pirólise catalítica de plásticos e biomassa, mas com pouca ênfase no co-processamento conjunto desses dois tipos de materiais (HERNANDO et al., 2017; CALDEIRA et al., 2017; BI et al., 2018; KIM et al., 2017; MUKARAKATE et al., 2014). A zeólita Beta ainda não foi explorada na co-pirólise catalítica de lignocelulose e plásticos.

1.1 - Objetivos

1.1.1 - Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento da zeólita Beta com diferentes razões Si/Al na co-pirólise catalítica da mistura (biomassa lignocelulósica e plástico poliolefínico), a fim de produzir bio-óleos melhorados que possam ser empregados na formulação de combustíveis alternativos para o setor de transportes ou como fonte de produtos químicos.

1.1.2 - Objetivos Específicos

- Investigar a influência do sistema não catalítico e do sistema catalítico usando diferentes porcentagens em massa dos catalisadores (20, 40, 50 e 75%) em uma mistura de 60% biomassa e 40% polietileno de baixa densidade;
- Avaliar a influência da acidez da zeólita Beta ($\text{Si/Al} = 18$ e 80) na conversão dos produtos da co-pirólise catalítica;
- Analisar a atividade catalítica no processo de desoxigenação do bio-óleo obtido na co-pirólise;
- Avaliar a relação entre a acidez dos catalisadores com a seletividade de produtos presentes nos bio-óleos obtidos.

Capítulo II
Aspectos Teóricos

2. Aspectos teóricos

Esta seção irá abordar os conhecimentos necessários para o domínio do conteúdo abordado nesta tese.

2.1 - Pirólise

A pirólise é definida como degradação térmica da biomassa na ausência de ar / oxigênio; o processo produz três tipos de produtos: componentes sólidos (carvão), líquidos (bio-óleo) e gases voláteis (AYSU et al., 2016). O bio-óleo é um líquido orgânico, que apresenta potencial como combustível pelas inúmeras aplicações e como matéria-prima para a produção de hidrocarbonetos que podem ser melhorados e integrados em refinarias de petróleo existentes ou futuras bio-refinaria após passar pelo processo de melhoramento (AYSU e SANNA, 2015).

O bio-óleo enfrenta inúmeros desafios técnicos para comercialização, devido ao seu alto teor de água (15-30% em peso) e elevada quantidade de compostos oxigenados (35-60% em peso) como ácidos, cetonas, éteres, aldeídos e álcoois. Essas características podem gerar efeitos adversos nas propriedades do combustível, incluindo a corrosão, instabilidade e baixo valor calórico, que deteriora a eficiência de combustão, portanto, a qualidade do bio-óleo ou o conteúdo dos produtos químicos devem ser melhorados por meio da eliminação de oxigênio através de processamento térmico e/ou catalítico (ABNISA e DAUD, 2015).

Dentre os métodos utilizados para obter bio-óleos há técnicas de conversão para obter bio-óleo como pirólise, co-pirólise ou co-pirólise catalítica. Algumas revisões da literatura focaram na co-pirólise de biomassa com plásticos, pneu ou carvão para produzir combustível líquido usando vários tipos de reatores (ABNISA e DAUD, 2014; MUSHTAQ et al., 2014).

2.1.1 - Co-pirólise

Diversos pesquisadores se concentraram nas técnicas de co-pirólise devido à sua simplicidade e eficiência na operação, que são essenciais para a produção de combustível líquido de pirólise com alto valor agregado (CHEN et al., 2016; ABNISA e DAUD, 2015; GUAN et al., 2015; FERRARA et al., 2014). Esta técnica possui a vantagem de não requerer solvente ou catalisador e pode ser operada na ausência de pressão de hidrogênio. Podendo empregar dois ou mais materiais diferentes como matéria-prima e as operações são praticamente semelhantes à pirólise convencional.

Em geral, a co-pirólise ocorre em um sistema de reator fechado sob pressão moderada de operação e temperatura com condição livre de oxigênio. Notavelmente, o rendimento líquido é maior que a pirólise convencional (ABNISA e DAUD, 2015). Além disso, o alto valor calorífico do produto líquido foi obtido tipicamente entre 26,78 e 34,79 MJ / kg, o que é benéfico para o desempenho do motor, por ter maiores eficiências térmicas e saídas de potência (CHEN et al., 2016).

Estudos mostraram que a qualidade e a quantidade de bio-óleos obtidos a partir da co-pirólise da biomassa com plástico são maiores que os da pirólise da biomassa individual (YANG et al., 2016; ABNISA e DAUD, 2015; KRERKKAIWAN et al., 2013).

O efeito sinérgico ou efeito interativo entre as matérias-primas usadas é um dos principais fatores que contribuem para a melhoria da quantidade e qualidade do óleo de co-pirólise. Johannes et al. (2013) relataram que os efeitos sinérgicos podem ser negativos ou positivos, os autores delinearão a fatores que os influenciam, dentre eles incluem o tipo e contato da matéria prima, temperaturas, taxas de aquecimento, adição de catalisador e/ou solventes, duração da reação, remoção ou equilíbrio dos voláteis formados e a função dos doadores de hidrogênio.

2.2 – Matéria-Prima para Co-Pirólise

Entre as diversas fontes de matérias-primas que podem ser utilizadas na co-pirólise, foram selecionadas para o desenvolvimento desse estudo os resíduos de biomassa de Eucalipto e do Plástico (Polietileno de Baixa Densidade), por serem disponíveis no meio ambiente e por se apresentarem promissores para obtenção de energia renovável, tornando o processo de produção de bio-óleo mais sustentável e economicamente viável, conforme serão descritos a seguir.

2.2.1 – Biomassa como fonte de energia

Um entendimento fundamental sobre as características da biomassa lignocelulósica é essencial para ilustrar racionalmente os mecanismos de co-pirólise catalítica. A esse respeito, vamos resumir as propriedades da biomassa lignocelulósica nesta seção. Esse tipo de matéria-prima é um biopolímero complexo, consistindo principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (Figura 2.1) (RUBIN, 2008; STOCKER, 2008).

A celulose é um polímero polissacarídeo linear de glicose fortemente ligado pela ligação β -1,4-glicosídica, atuando como estrutura das paredes celulares dos vegetais (Figura 2.1) (ISAHAK et al., 2012). Uma variedade de grupos hidroxila também é apresentada nas cadeias de celulose, dando origem à formação de ligações de hidrogênio, sendo composta de regiões: cristalinas (alta cristalinidade) e amorfas (baixa cristalinidade) (KLEMM et al., 2005). Além disso, microfibrilas de celulose são ligadas umas às outras por hemicelulose e/ou pectina e coberto pela lignina (ZHENG et al., 2014).

A hemicelulose tem uma composição heterogênea, é estruturalmente mais amorfa e aleatória. Sua estrutura contém várias pentoses (xilose e arabinose), hexoses (glucose, galactose e fucose) e ácidos urônicos (ácido glucurônico, ácido glucurônico e ácido galacturônico) (ALONSO et al., 2012). Cadeias curtas e ramificadas de

hemicelulose são propícias para construir uma rede com microfibrilas de celulose e lignina, tornando a matriz lignocelulósica extremamente rígida (ZHENG et al., 2014).

A lignina é a segunda composição orgânica mais abundante na natureza, é insolúvel em água e opticamente inerte. É um biopolímero aromático complexo e hidrofóbico amorfo de grupos propil-fenol (BU et al., 2012). Ele é construído de três componentes básicos contendo fenol: *p*-cumarílico, álcoois coniferílico e sinapílico (Figura 2.1) (ZAKZESKI et al., 2010). Estas unidades estão ligadas entre si por C – O (β -O-4, α -O-4 e ligação 4-O-5) e C - C (β -5, 5-5, β -1, ligação β – β) (CALVO-FLORES e DOBADO, 2010). Também desempenha um papel crucial na ligação cruzada entre celulose e hemicelulose para angariar uma estrutura tridimensional rígida das paredes celulares. Além disso, a lignina armazena aproximadamente 40% da energia da biomassa lignocelulósica, devido ao alto teor de carbono (ZAKZESKI et al., 2010). Em geral, a madeira dura contém mais fração de lignina do que a madeira leve e a maioria dos resíduos agrícolas (ZHENG et al., 2014).

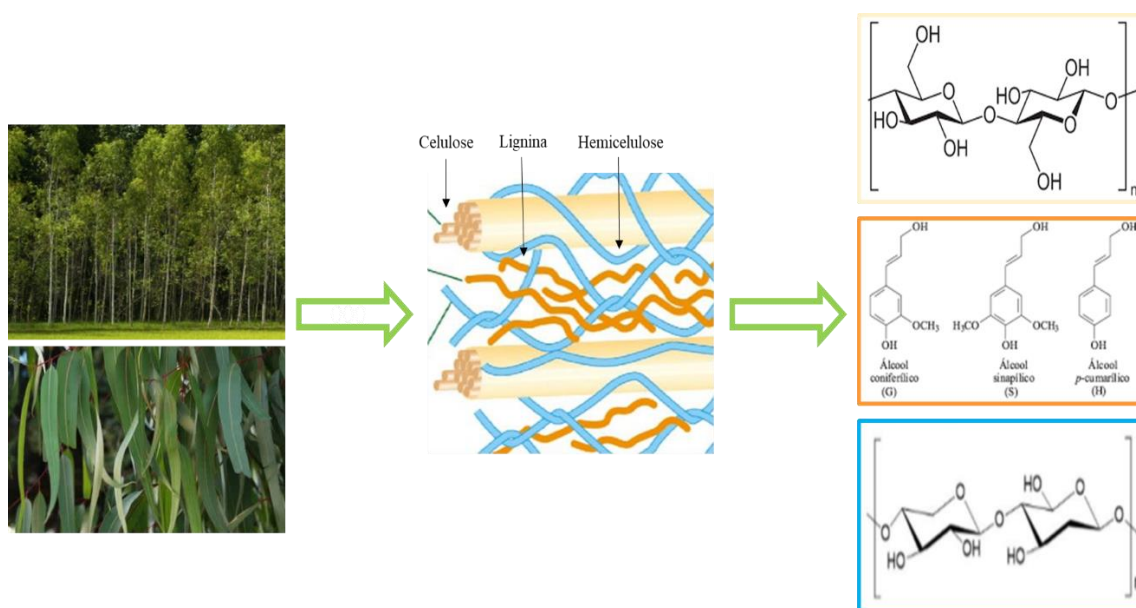


Figura 2.1. Representação esquemática da biomassa lignocelulósica com a estrutura da celulose, hemicelulose e lignina.

Fonte: Próprio autor.

Aproximadamente 220 bilhões de toneladas de biomassa seca são produzidas em todo o mundo por ano, tornando a biomassa uma promissora fonte de energia sustentável do mundo (ABNISA e DAUD, 2014). A biomassa constitui cerca de 14% do fornecimento mundial de energia e pode ser considerada como a única fonte de energia renovável, que pode ser convertida em vários tipos de combustíveis (líquidos, gasosos e sólidos) e produtos químicos valiosos (MAMAIEVA et al., 2016). Os tipos de biomassa podem ser classificados como resíduos agrícolas, madeira colhida, resíduos florestais, industriais e plantas perenes cultivadas em terras degradadas abandonadas do uso agrícola (HUANG et al., 2016), são vários os tipos de biomassa considerados excelente matéria-prima para pirólise, co-pirólise e outros processos de conversão como visto na Figura 2.2.

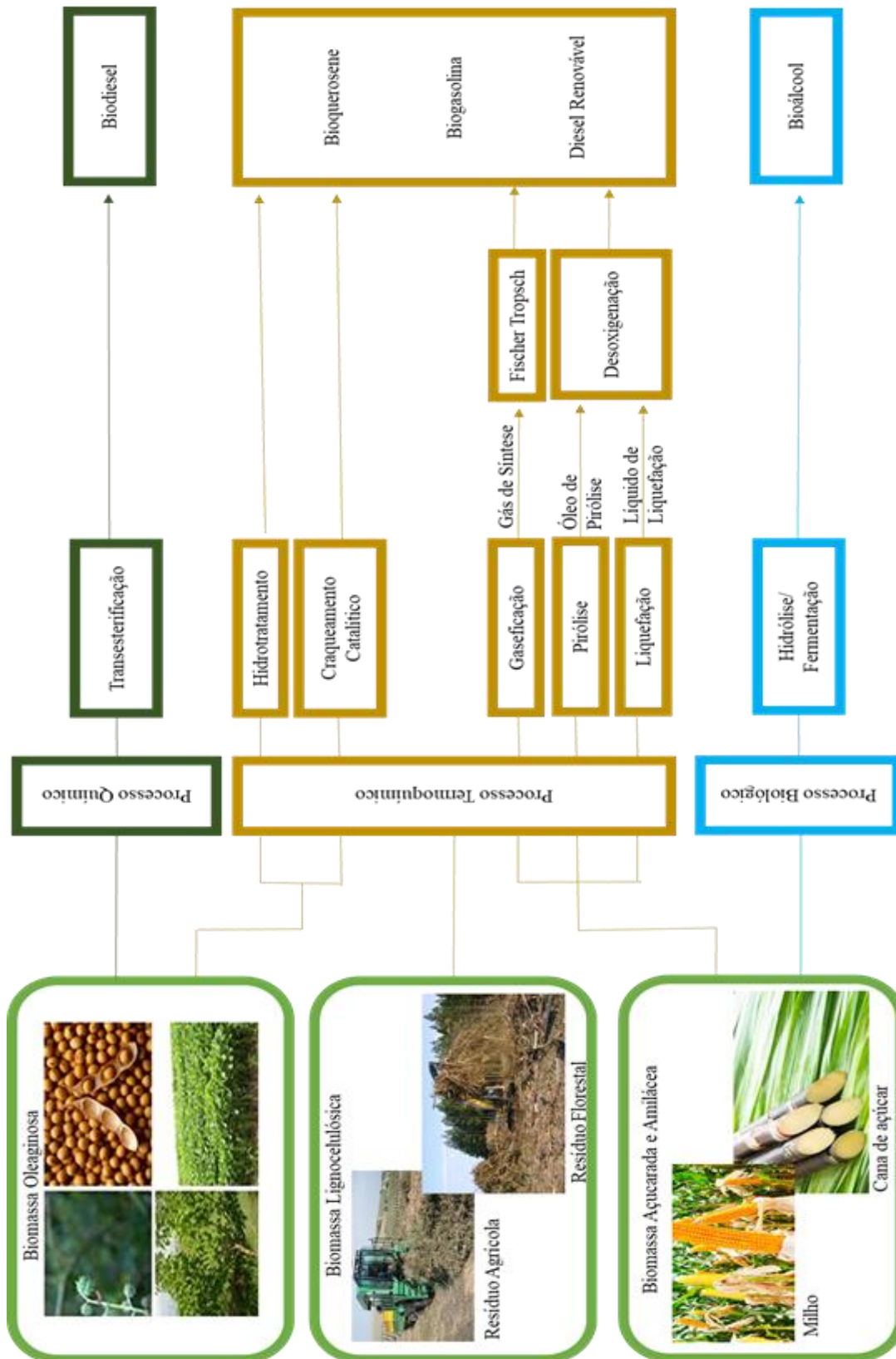


Figura 2.2. Possíveis rotas para a transformação de biomassa em biocombustíveis líquidos.

Fonte: Adaptado de Serrano-Ruiz (2011).

Nesta Figura 2.2 observa-se a existência de três formas principais de transformar a biomassa em biocombustíveis, mostra as diferentes tecnologias disponíveis, dependendo do status de comercialização. As rotas de conversão avançadas estão se tornando uma realidade, um exemplo é o Etanol e a fração de 10% do percentual de biodiesel adicionado ao óleo diesel vendido ao consumidor (AGÊNCIA BRASIL, 2018).

Os principais processos para suas obtenções são:

- **Processos químicos:** inclui a conversão de biomassa oleaginosa através do processo de transesterificação em biodiesel na presença de baixas temperaturas e catalisadores ácidos ou básicos (HERNÁNDEZ, 2015).
- **Processos termoquímicos:** transforma biomassa oleaginosa e lignocelulósica em temperaturas que variam de 300° a 900°C. Em alguns casos, novos processos são necessários para melhorar as propriedades finais dos biocombustíveis. Dependendo do tipo de biomassa que você deseja converter, você pode usar diferentes processos, como mostrado na Figura 2.2, as rotas mais pesquisadas são a gaseificação acoplada ao processo Fischer-Tropsch, pirólise e liquefação (HERNÁNDEZ, 2015).
- **Processos biológicos:** neste tipo de sistemas, enzimas e outros micro-organismos são utilizados para converter biomassa açucarada, amilácea e lignocelulósica (celulose e hemicelulose) em bioálcoois (HERNÁNDEZ, 2015).

Na verdade, as terminologias de primeira e segunda geração são insuficientes para cobrir as diferentes tecnologias existentes e, em muitos casos, é preferível referir-se a eles como biocombustíveis convencionais ou avançados. Existem os Biocombustíveis de 3ª geração que podem ser originados de biomassa cultivada para este propósito e que não tenha nenhuma competição com a produção de alimentos, como exemplo temos as algas que se enquadram em algumas definições desta

categoria (BRENNAN e OWENDE, 2010). Em sistemas de obtenção de energia denominados de 4ª geração, a produção de biomassa segue o conceito de captura de carbono, transformando as plantas em máquinas que se alimentam do CO₂ da atmosfera para armazená-lo em seus galhos, raízes, troncos e folhas. O carbono da biomassa é então convertido em combustível e gases por meio de técnicas de segunda geração (BIODIESEL MAGAZINE, 2010).

2.2.1.1 - Eucalipto

O gênero *Eucalyptus* é originário da Austrália, Tasmânia e outras ilhas da Oceania. São mais de 700 espécies reconhecidas botanicamente. Estas espécies têm propriedades físicas e químicas tão diversas que fazem com que os eucaliptos sejam usados em uma ampla gama de aplicações, incluindo móveis, polpa de celulose, carvão, toras e madeira, é uma árvore de crescimento rápido, possui variados fins de utilização e apresenta baixo teor de cinzas que reduz os potenciais efeitos indesejáveis durante a co-pirólise catalítica (COUTO e MULLER, 2009). O Brasil apresentava em 2012 uma área ocupada por plantios florestais de 6.664.812 ha (*Eucalyptus* e *Pinus*), dos quais 5.102.030 ha correspondiam ao eucalipto (ANUÁRIO, 2013). Devido às características edafoclimáticas favoráveis ao crescimento do eucalipto no Brasil, a importância econômica e social desta espécie vem aumentando desde meados do século passado. O plantio no Brasil corresponde a 76,5% da área total de plantios florestais, sendo que, nos últimos anos, ocorreram aumentos significativos nos estados situados nas novas fronteiras do setor, como o Maranhão, Tocantins, Piauí e Mato Grosso do Sul. Em 2012, essa área apresentou um crescimento de 4,5% (228.078 ha) em relação ao ano anterior (ANUÁRIO, 2013 e EMBRAPA, 2014).

A madeira de eucalipto é utilizada principalmente na indústria de papel e celulose no Brasil, esta produz uma grande quantidade não aproveitada. Esses materiais gerados na produção de madeira têm grande potencial para produção de energia no Brasil e poderiam ser utilizados como insumos para esse setor de finalidade energética (OLIVEIRA et al., 2013).

Sabemos que grande parte dos resíduos agroindustriais já possui aplicação definida, mas no Brasil a biomassa residual de atividades agrícolas ainda não é bem utilizada. Em muitos casos é deixada para decomposição natural do solo, sem aproveitamento da energia nela contida, produzindo gás carbônico e metano. Porém, esses resíduos representam um potencial de energia ainda inexplorado em todo o mundo (RAMBO et al., 2015).

A co-pirólise é utilizada para modificação da biomassa residual de eucalipto, onde podemos transformar a serragem, juntamente com plástico em um líquido (bio-óleo) que apresenta potencial energético.

O processo de conversão de energia de biomassa é uma alternativa viável para gerar energia para sistemas de produção, mesmo em locais remotos onde o acesso à rede de distribuição elétrica ainda não está disponível. Esta tecnologia provou ser sustentável e pode contribuir para o desenvolvimento de pequenas propriedades (OLIVEIRA et al., 2018).

2.2.2 - Plástico

Estudos anteriores revelaram que a pirólise do plástico sozinho produz um elevado rendimento de óleo com baixa quantidade de oxigênio, assim, podem ser classificados como bons candidatos a matérias-primas para a produção de bio-óleos (HASSAN et al., 2016). Estima-se que 8300 milhões de toneladas métricas (tm) de plásticos virgens tenham sido produzidas até o momento. Em 2015 foram gerados aproximadamente 6300 tm de resíduos plásticos, dos quais cerca de 9% foram reciclados, 12% foram incinerados e 79% foram acumulados em aterros sanitários ou no meio ambiente. Se as tendências atuais de produção e gestão de resíduos continuarem, cerca de 12.000 tm de resíduos plásticos estarão em aterros sanitários ou no ambiente natural até 2050 (GEYER et al., 2017).

Aproximadamente 30,8% do total da produção global de plástico compreende Resíduos Sólidos Municipais (RSM) para descarte e o percentual restante é recuperado por processos de reciclagem e recuperação de energia. Polietileno de baixa densidade (PEBD) e alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de

vinila (PVC) e polietileno tereftalato (PET) são os principais plásticos encontrados em RSM (XIONG et al., 2015). A maior fração do total desse resíduo é proveniente de materiais de embalagens, que compõem de 50% a 70% do total de derivados de poliolefinas (PE, PP, PS e PVC) (KUNWAR et al., 2016). Esses contêm hidrogênio abundante e quase nenhum oxigênio em comparação com a biomassa (XUE et al., 2015).

Durante a co-pirólise os plásticos fornecem hidrogênio à biomassa e ajusta o conteúdo de carbono, hidrogênio e oxigênio na matéria-prima, levando a um efeito sinérgico positivo no aumento da qualidade do bio-óleo (CHEN et al., 2016; XIONG et al., 2015; XUE et al., 2015). Além disso, acredita-se que a proporção de plásticos residuais globais em RSM aumentará para 9-13% em 2025 tornando-se uma grande preocupação devido a danos causados ao meio ambiente. Assim, a considerável disponibilidade de resíduos oferece o uso futuro desses polímeros no processo de co-pirólise para minimizar o descarte de plásticos valiosos em aterros sanitários (ZHANG et al., 2016).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um dos polímeros mais usados na fabricação de sacolas plásticas e de frascos plásticos, a grande quantidade desse polímero produzida resulta em toneladas de resíduos, que necessitam ser tratados. Para este trabalho foi escolhido este material como meio de encontrar uma alternativa para o tratamento dos resíduos descartados no meio ambiente.

2.2.2.1 – Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

É um polímero parcialmente cristalino (50-60%), cuja temperatura de fusão está na região de 110 a 115 °C, com uma combinação única de propriedades: alta flexibilidade, tenacidade, boa processabilidade, estabilidade, alta resistência ao impacto e propriedades elétricas notáveis (COUTINHO et al., 2003), o PEBD tem mais ramificações que resultam em forças intermoleculares mais fracas, portanto menor resistência à tração, dureza e melhor ductilidade que o PEAD, uma vez que as ramificações causam na estrutura menor cristalinidade e facilidade para ser moldado

(SHARUDDIN et al., 2016). É resistente à água, sendo amplamente aplicada como sacos plásticos, papel de embrulho para embalagem, sacos de lixo e muito mais.

Por causa de suas propriedades o PEBD é uma das resinas termoplásticas mais consumidas no Brasil, o crescimento na demanda de produtos plásticos, somado a diversidade de propriedades e aplicações, voltaram as atenções para os resíduos plásticos gerados pós-consumo, nos últimos anos, visto que têm um baixo tempo de uso e não são biodegradáveis, contribuindo significativamente para o problema da gestão de resíduos urbanos (BEZERRA et al., 2016).

Para diminuir a poluição ambiental dos resíduos plásticos, em particular o PEBD, alguns estudos têm sido realizados com o objetivo de utilizá-lo como matéria-prima para pirólise térmica, termocatalítica e até mesmo co-pirólise. Esses processos são considerados alternativas promissoras para a conversão de resíduos plásticos em produtos químicos de baixo peso molecular, que podem ser utilizados na indústria química e petroquímica.

Na co-pirólise catalítica uma variedade de catalisadores foi descrita na literatura para melhoria do bio-óleo através da pirólise catalítica de biomassa, incluindo zeólitas, óxidos metálicos e sais metálicos (TAARNING et al., 2011; WANG et al., 2015; YILDIZ et al., 2015; ZHANG et al., 2014; ZHANG et al., 2015). O catalisador promove uma série de reações: craqueamento, oligomerização, ciclização, aromatização e desoxigenação, que são acopladas àquelas que já ocorrem apenas pela degradação térmica das diferentes biomassas.

2.2.3 – Zeólita Beta

A zeólita Beta foi sintetizada pela primeira vez em 1967 (WADLINGER et. al., 1967) e a determinação de sua estrutura foi realizada somente em 1988 por Newsam e colaboradores. Isso ocorreu devido a BEA apresentar o intercrescimento de dois polimorfos, comprometendo a pureza das fases, homogeneidade e desordem de empilhamento, o que dificultou a aplicação de métodos tradicionais para a elucidação da estrutura (NEWSAN et al, 1988). Esses polimorfos possuem sistemas tridimensionais de canais contendo anéis de 12 tetraedros interconectados e são

representados pela letra A e B. São estruturados a partir de anéis de seis e quatro tetraedros associados por anéis de cinco membros (CAMBLOR AND PÉREZ-PARIENTE 1991; HIGGINS et al., 1988). Essa estrutura está representada na Figura 2.3.

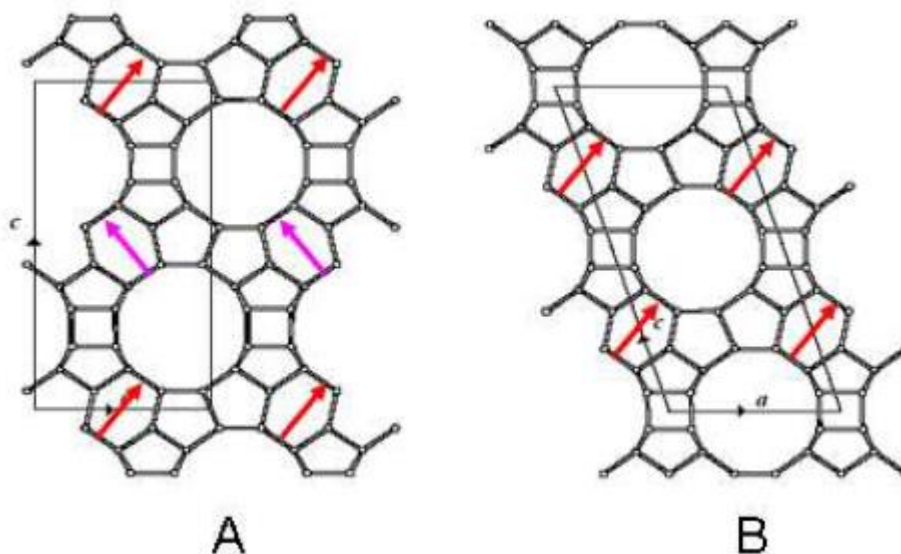


Figura 2.3. Representação das redes do polimorfo A e B da zeólita Beta. Sendo omitidos os átomos de oxigênio.

Fonte: Franco, 2013.

Durante o intercrescimento da zeólita Beta há a predominância dos polimorfos A e B, sendo formados pela mesma unidade de construção terciárias a qual vai se dispondo em camadas que, sucessivamente, são interconectadas em qualquer uma das direções: direita (D) ou esquerda (E). O polimorfo A possui uma sequência de empilhamento direita (DDDD...) ou esquerda (EEEE...), o polimorfo B uma sequência alternada (DEDE...) (NEWSAN et al, 1988). Ambos podem ocorrer com a mesma probabilidade e isso pode acarretar em falhas aleatórias no empilhamento interplanar, e, em menor porcentagem, defeitos interplanares terminais causados pela presença de grupos hidroxila. Isso não afeta diretamente o volume de poros, porém influencia na

tortuosidade da conectividade dos poros (NEWSAN et al, 1988; SERRANO et al, 2001).

De acordo com a classificação da IZA (*International Zeolite Association*) a Zeólita Beta apresenta alto teor de sílica, possui estrutura tridimensional da topologia BEA (HIGGINS et al., 1988), dois dos anéis presentes na estrutura tem a geometria ortogonal linear e perpendicular à direção [001] com um tamanho de poro aproximadamente $6,6 \times 6,7 \text{ \AA}$ e o terceiro, perpendicular à direção [100] com dimensões de $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$ (Figura 2.5) (CORMA et al., 2002). A fórmula da célula unitária da zeólita Beta é dada pela expressão (BOZSO et al., 1977): $\text{Na}_n (\text{Al}_n \text{Si}_{64-n} \text{O}_{128})$ onde $n < 7$.

A determinação de sua estrutura foi realizada em 1988 por Difração de raio X, esta mostrou dois picos maiores característicos localizados a $2\theta \cong 7,8^\circ$ e $22,6^\circ$. O aparecimento característico de ambos é atribuído aos seus defeitos estruturais.

Temperaturas de calcinação superiores a 560°C reduzem a intensidade do pico $2\theta \cong 22,6^\circ$ (a do pico $2\theta \cong 7,8^\circ$ permanece inalterada) indicando a redução da cristalinidade (HIGGINS et al., 1988). Como no caso da zeólita ZSM-5, a estrutura cristalina correspondente é obtida através da ação de um agente direcionador estrutural, o hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) é o composto mais utilizado. Geralmente, a relação Si/Al varia de 10 a 100, sendo possível obter materiais com razões mais altas e até mesmo amostras de pura sílica (CAMBLOR et al., 1997). A forma protônica deste material provou ser ativa em numerosas reações como acilações de aromáticos, alquilações, craqueamento de hidrocarbonetos, hidroisomerização de alcanos, etc. (GABRIENKO et al., 2010).

Segundo Jacobus et al. (1997), defeitos estruturais na formação da zeólita Beta atingem parcialmente os átomos de alumínio coordenados, provocando aumento dos sítios ácidos de Lewis na superfície interna. A existência de grupamentos defeituosos nela impede a especulação sobre os dados estruturais obtidos por métodos convencionais. Isotermas de troca iônica na Na-Beta, a 25°C , mostraram que cátions tão grandes quanto o íon tetraetilamônio (TEA^+) podem ser trocados completamente dentro do sistema de poros. Além disso, possui pelo menos 12 anéis associados abertos dentro dos canais, porque o (TEA^+) é muito grande para trocar através de 10 anéis associados tal como acontece na ZSM-5. A completa troca de cátions na zeólita Beta indica a presença de canais ao invés de cavidades, pois não é possível a remoção de

todos os cátions de estruturas com cavidades como as zeólitas Na-faujasitas (HIGGINS et al., 1988).

Quatro picos são geralmente observados nos perfis resultantes da análise térmica gravimétrica (TGA) da zeólita Beta que podem ser atribuídos a: perda de água zeolítica (25° - 127°C); decomposição de hidróxido de tetraetilamônio (TEA-OH) ocluso (127°-350°C), cátions TEA⁺ zeolíticos (350°-500°C) e dos resíduos de TEA⁺ fortemente adsorvidos nos sítios ácidos (500 – 700 °C). Uma estimativa razoável do teor de TEA utilizado na síntese é consequência da perda de peso associada aos picos II, III e IV e os cátions TEA que ficaram presos a zeólita podendo ser estimados através da perda de peso dos picos III e IV (HIGGINS et al., 1988; KANAZIREV e PRICE, 1996).

A estabilidade térmica e hidrotérmica das zeólitas aumentam com a sua razão Si/Al e no caso da zeólita Beta é crucial para aplicações práticas. Pois, num processo, a atividade catalítica dessa zeólita diminui com o aumento do tempo de reação e é comumente regenerada por queima do coque em temperatura na faixa de 500-700 °C (SHANG-BIN LIU et al., 1991). Como resultado temos o seu alto teor de silício e também de seus poros grandes e muitas aplicações tem sido reportada em reações de transalquilação aromática, hidroisomerização e craqueamento.

Podem ser incorporados heteroátomos como B, Cr, Fe, Ge, Ga, Ni, V, Zn etc. na estrutura zeolítica por substituição parcial ou total dos átomos de alumínio e/ou parcialmente dos átomos de silício, dando origem a uma grande variedade de metalossilicatos. Essas substituições isomórficas podem dar aos novos materiais propriedades de tipo redox, maior acidez ou mesmo uma certa basicidade. Espera-se que os catalisadores suportados possam ser aplicados para melhorar efetivamente o bio-óleo produzido.

Capítulo III
Estado da Arte

3. Estado da Arte

A co-pirólise de biomassa com materiais abundantemente disponíveis pode ser um método econômico para a produção de biocombustíveis ou bio-óleo. No entanto, a eliminação de compostos oxigenados representa um desafio considerável. Já a co-pirólise catalítica é outra técnica em potencial para o *upgrading* dos bio-óleos aplicados como combustíveis líquidos em motores padrão. Esta promove a produção de bio-óleo de alta qualidade com o uso de catalisadores, reduzindo os compostos oxigenados e hidrocarbonetos poliaromáticos mutagênicos. Diante desse contexto, este capítulo tem como objetivo revisar e resumir o progresso da pesquisa em pirólise e co-pirólise catalítica, bem como seus benefícios na melhoria de bio-óleos derivados da biomassa.

Será descrito a seguir, uma visão geral dos estudos das pirólises de biomassa, plástico e da mistura dessas duas matérias-primas através da co-pirólise com ênfase na produção de bio-óleo de alta qualidade. É importante frisar que a exploração de estudos de co-pirólise é necessária para gerar inovações tecnológicas em relação à produção de óleo de pirólise (bio-óleo) de alta qualidade. No qual, muitos esforços têm sido realizados por diversos pesquisadores com a exploração dessa técnica, revelando descobertas promissoras.

Kumar G., Panda A. K., Singha R. K. (2010) - A pirólise da madeira de eucalipto foi realizada em um reator em batelada para otimizar o rendimento do bio-óleo. As condições ótimas para o alto rendimento (60,5% em peso) de produto foram com taxa de aquecimento rápida, temperatura de pirólise de 450 °C e usando o tamanho de partícula de 2-5 mm (média l/d = 12,84 / 2,03 milímetros). A cinética da reação e a qualidade do material produzido foram independentes da presença de diferentes catalisadores, como mordenita, argila de caulim, cinza volante e sílica-alumina. A análise FTIR do bio-óleo indicou a presença de diferentes grupos funcionais, tais como álcool, fenol, cetonas, aldeídos, ácido carboxílico, aminas e compostos nitro. A composição do produto em diferentes condições foi analisada usando CG-MS e

descobriu-se que os componentes são dependentes da temperatura, mas independentes dos catalisadores utilizados para este caso.

Li X., Zhang H., Li J., Su L., Zuo J., Komarneni S., Wang Y. (2013) – A Pirólise Rápida Catalítica (PRC) de celulose, polietileno de baixa densidade (PEBD) e sua mistura (1: 1) com zeólita ZSM-5 foi investigada para determinar a interação entre celulose e PEBD quando eles são co-alimentados na PRC. Os resultados mostram que a PRC da mistura de celulose e PEBD produziu um rendimento de carbono aromático maior (47,46%) do que o PRC de celulose (37,66%) e PEBD (34,29%) individualmente. A PRC da mistura também produziu uma maior seletividade de aromático para monoaromáticos, sendo mais valiosos (85,1%) do que o PRC de celulose sozinha (66,7%). Adicionalmente, a PRC da mistura produziu menos coque (11,94%) quando comparada a celulose (36,62%). Estes resultados indicam que quando a celulose e o PEBD são co-pirolisados com zeólita ZSM-5, eles apresentam um efeito sinérgico positivo que melhora a produção de aromáticos e diminui a formação de coque. A co-alimentação de PEBD com celulose, portanto, tem um efeito benéfico na conversão de celulose através da PRC.

Heidari A., Stahl R., Younesi H., Rashidi A., Troeger N., Ghoreyshi A. A. (2014) - A pirólise rápida de madeira de eucalipto foi conduzida em um reator de leito fluidizado de alimentação contínua. Os resultados mostraram que com o aumento do fluxo de nitrogênio, a produção de bio-óleo aumentou de 51,9% para 61,1% e depois diminuiu para 59,9%. A porcentagem máxima de siringol (2,6-dimethoxyphenol) e guaiacol (2-methoxyphenol) foram de 16,27 e 8,98% na temperatura de 450 e 600 °C, respectivamente. O rendimento máximo do bio-óleo foi de 71,1%. A porcentagem máxima de CO foi de 44,1% para um fluxo de 11,1 L/min, tamanho de alimentação 1,5 e taxa de alimentação de 1,7 g/min.

Li X., Li J., Zhou G., Feng Y., Wang Y., Yu G., Deng S., Huang J., Wang B. (2014) – Este estudo investigou a pirólise rápida catalítica (PRC) de uma série de biomassa (celulose, lignina e madeira de pinho), plásticos [polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno (PP) e poliestireno (PS)] e suas misturas com Zeólita (ZSM-5). A co-alimentação da celulose com PEBD (proporções de mistura de 4:1) produziu muitos

petroquímicos (aromáticos e olefinas), com rendimentos (52,1–55,6%) e baixa quantidade de sólido (coque 22,6%/carvão 10,9 %) diferente do esperado se não houvesse interações químicas entre as duas matérias-primas na co-alimentação da PRC para produtos petroquímicos e sólidos. Esse resultado indica que a celulose e o PEBD possuem uma sinergia positiva significativa que potencializa a produção de petroquímicos valiosos e diminui o coque indesejado no PRC. Uma sinergia similar também foi observada na co-alimentação da mistura de madeira de pinho e PEBD (razão da mistura de 2), que produziu 49,5% de produtos petroquímicos e 19,5% de resíduo sólido. Em comparação, a PRC de madeira de pinho e o PEBD produziram individualmente apenas 31,6% e 41% de petroquímicos e 46,5% e 6,74% de sólidos, respectivamente. Essa sinergia, no entanto, foi menos pronunciada para as outras combinações de biomassa e plásticos (celulose/PP, celulose/PS e lignina/PEBD) testadas neste estudo. Os resultados sugerem que as interações entre os produtos de pirólise primária de celulose e PEBD, especialmente as reações de Diels-Alder de furanos derivados de celulose com olefinas lineares de PEBD, desempenham um papel importante na sinergia da produção petroquímica e na redução de coque. A co-alimentação do PEBD tem um grande potencial na melhoria do desempenho da PRC de materiais lignocelulósicos naturais de biomassa, que geralmente contém uma fração significativa (40-50% em peso) de celulose.

Amutio M., Lopez G., Alvarez J., Olazar M., Bilbao J. (2015) - Investigaram a pirólise rápida de um resíduo do setor florestal composto de madeira, casca e folhas de *Eucalyptus globulus* utilizando um reator cônico de leito contínuo a 500 °C. Os resultados confirmaram um alto rendimento de bio-óleo (75,4% em peso), explicado pelas características adequadas deste reator para pirólise rápida de biomassa. As composições dos gases e bio-óleo foram determinadas por técnicas cromatográficas, o carvão também foi caracterizado. O bio-óleo teve um teor de água de 35% em peso, fenóis e cetonas foram os principais compostos orgânicos, com uma concentração de 26 e 10% em peso, respectivamente.

Miskolczi N. e Ates F. (2016) - Neste trabalho foram co-pirolisados os resíduos plásticos municipais e o óleo pesado a 500 °C em um reator de batelada contínua utilizando zeólita Beta, zeólita-y e m-Ni-Mo-catalisadores. O efeito da relação óleo

pesado/resíduo plástico municipal para as propriedades do produto foram investigadas. Os resultados apontaram maiores rendimentos de óleo de pirólise e gás com o uso de catalisador. Confirmou-se também que os catalisadores podem estar afetando especialmente a concentração dos gases hidrogênio (isobuteno e isopentano). Além disso, tanto o óleo de pirólise quanto o óleo pesado continham parafina, olefinas, compostos aromáticos e compostos cíclicos, enquanto o óleo pesado continha hidrocarbonetos com maior peso molecular. Também, com base nos resultados CG-MS e EDXRFs, notou-se que a composição do óleo de pirólise e seus contaminantes foram significativamente afetadas tanto pela relação resíduo de plástico/óleo pesado quanto pela presença de catalisador, ou seja, a relação menor dos resíduos de plástico/óleo pesado e catalisador selecionado pode diminuir eficientemente a concentração de contaminantes e aumentar o conteúdo de hidrocarbonetos valiosos.

Fermoso J., Hernando H., Jana P., Moreno I., Prech J., Hernández C. O., Pizarro P., Coronado J. M., Cejka J., Serrano D. P. (2016) - Neste estudo materiais lamelares e pilarizados de ZSM-5 modificados com óxidos de Mg e Zn foram sintetizados e testados para melhoramento catalítico *in-situ* de vapores de pirólise rápida utilizando resíduo de madeira de eucalipto. A introdução de pilares de sílica no suporte lamelar ZSM-5 levou a uma maior área superficial e reduziu a acidez total do catalisador. A incorporação de MgO e ZnO ocorreu com uma alta dispersão sobre os suportes zeolíticos, causando também uma redução significativa no valor de suas propriedades texturais devido ao bloqueio parcial dos poros zeolíticos. Do mesmo modo, as características ácidas do suporte zeolítico sofreram mudanças bruscas pela adição de MgO e ZnO com uma forte diminuição na concentração dos sítios de ácido de Brønsted e Lewis presentes na zeólita. No entanto, os sítios ácidos de Lewis adicionais foram criados associados aos óxidos metálicos depositados no suporte zeolítico. Os testes de pirólise foram realizados utilizando-se um reator de leito fixo de escala de laboratório, trabalhando à pressão atmosférica e a uma temperatura de 500 °C. Os resultados confirmaram que o uso de catalisadores zeolíticos aumentou o rendimento do gás, devido à formação de CO e CO₂, em detrimento da produção de bio-óleo. Entretanto, os bio-óleos obtidos apresentaram maior qualidade em termos de razão H/C e O/C e maiores valores de aquecimento. E a incorporação de MgO e ZnO permitiu adequar a atividade da zeólita para evitar um craqueamento excessivo do bio-

óleo, que por sua vez resultou em um maior rendimento dos compostos orgânicos presentes no bio-óleo, diminuindo a formação de hidrocarbonetos poliaromáticos indesejados e coque.

Bozkurt P. A., Tosun O., Canel M. (2017) - Estudaram a co-pirólise de xisto betuminoso e polietileno de baixa densidade (PEBD) em um reator de leito fixo sob diferentes temperaturas (600 e 800 °C) e mistura (33%, 50%, 67%), o ar do reator foi purgado com N₂ a 30 °C/min e a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min. Os rendimentos e características do produto de co-pirólise e pirólise individual foram comparados. O estudo teve como objetivo descobrir possíveis efeitos sinérgicos no rendimento do carvão. O carvão obtido durante os experimentos foi caracterizado com GC/MS e FTIR. O efeito sinérgico na formação de produtos valiosos foi discutido. Como esperado, um efeito sinérgico notável foi observado na co-pirólise da mistura e este efeito foi melhorado pela adição da zeólita como catalisador à mistura. O maior rendimento foi obtido a 700 °C e 67% em peso do teor de PEBD. A zeólita foi o catalisador mais eficaz devido à sua grande área superficial e funcionalidade ácida. A co-pirólise do xisto betuminoso e PEBD produziu carvão contendo mais hidrocarbonetos alifáticos do que os obtidos pela pirólise individual do xisto betuminoso. A adição de PEBD ao xisto betuminoso tem um efeito sinérgico positivo na formação do carvão. Os resultados do CG/MS indicaram que a estrutura do material obtido era semelhante aos combustíveis líquidos de origem fóssil. Os resultados deste estudo mostraram que a co-pirólise de xisto betuminoso e PEBD pode ser um método ambientalmente correto para a conversão de resíduos de plástico em produtos valiosos, como produtos químicos ou combustíveis. Além disso, esse processo pode resolver o problema do descarte de plástico.

Zheng Y., Tao L., Yang X., Huang Y., Liu C., Zheng Z. (2018) - Investigaram o comportamento cinético, decomposição térmica, distribuição do produto da co-pirólise de biomassa (serragem de celulose e pinho) e de plástico (PEBD), com e sem catalisador (HZSM-5), utilizando análise termogravimétrica (TGA) e cromatografia analítica de pirólise gasosa/espectrometria de massa (Py-GC/MS). Os resultados, baseados na diferença de perda de peso (ΔW), mostram que é positiva a interação sinérgica entre a biomassa e o PEBD. Após a adição de PEBD, as reações sinérgicas

inibiram de forma eficaz o coque do catalisador e diminuíram a formação de resíduos sólidos. Além disso, o catalisador ZSM-5 melhorou a atividade da reação e reduziu a energia de ativação, embora o mecanismo de reação não seja alterado. A co-pirólise de biomassa e PEBD efetivamente melhorou o rendimento e a seletividade de aromáticos, bem como aumentou a seletividade para o benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno (BTXE). A adição de PEBD pode efetivamente melhorar a seletividade de produtos da família naftaleno (metilnaftaleno e 2-metilnaftaleno) na pirólise catalítica de biomassa e diminuir o teor de hidrocarbonetos aromáticos maiores que C10.

Apesar de já existirem trabalhos sobre a aplicação de co-pirólise catalítica que emprega mistura de dois materiais ou mais como matéria-prima e catalisadores ácidos para a produção de bio-óleos, ainda existem melhorias no processo que podem ser realizadas através da adição de metais, variação de temperaturas, reaproveitamento do coque, por exemplo, já que se pretende trabalhar com resíduos e com isso melhorar a qualidade do bio-óleo obtido com a adição de um catalisador ácido na co-pirólise.

Capítulo IV

Materiais e Métodos

4. Materiais e Métodos

Este capítulo descreve os procedimentos realizados nas caracterizações, impregnações e avaliações catalíticas dos materiais na co-pirólise para a produção de bio-óleo. O trabalho de pesquisa foi desenvolvido nos laboratórios do *Instituto IMDEA Energy* em Móstoles, Madrid. Esta seção é dividida da seguinte forma:

- 4.1 - Produtos químicos utilizados;
- 4.2 - Matérias-primas;
- 4.3 - Técnicas de caracterização dos materiais catalíticos;
- 4.4 - Testes catalíticos

4.1 - Produtos Químicos Utilizados

Os produtos químicos utilizados são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Reagentes e Gases utilizados.

	Reagentes	Marca	Grau de Pureza (%)
Gases	Ar sintético	Praxair	99,99
	Argônio	Praxair	
	Hélio	Praxair	
	Hidrogênio	Praxair	
	Mistura gasosa de 10% v/v de amoníaco (NH ₃) e hélio (He)	Praxair	
	Nitrogênio	Praxair	
	Líquidos	Acetona	Scharlab
Ácido fluorídrico (HF)		Scharlab	45

	Ácido nítrico (HNO ₃)	Scharlab	65
	Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Scharlab	95-97
	Álcool Etilico	Scharlab	Grau HPLC
	Isopropanol (CH ₃ CH(OH)CH ₃)	Scharlab	99,8
	Metanol (CH ₃ OH)	Scharlab	99
	Nitrogênio (N ₂)	Praxair	
Sólidos	Zeólita Beta comercial HCZB 30 e 150	Clariante	

Fonte: Próprio autor.

4.2 - Matérias-Primas

4.2.1 - Biomassa e plástico

O Polietileno de baixa densidade (PEBD) utilizado neste trabalho foi um material comercial de Alcudia, fornecido pela REPSOL (Madrid - Espanha). A biomassa (*Eucalyptus grandis*) foi fornecida pela ENCE Energia e Celulosa (Espanha).

4.2.1.1 – Pré-tratamento e caracterização do Eucalipto

Para o desenvolvimento deste trabalho a biomassa residual utilizada foi obtida na indústria de papel e celulose, a mesma foi previamente triturada com um moinho de corte e peneirada para o tamanho de partícula desejada de 0,5-1 mm e recebeu o nome de serragem (lascas) de eucalipto (Figura 4.1). As cinzas da serragem de eucalipto foram parcialmente removidas por meio de um pré-tratamento com lavagem ácida, tentando evitar a interferência dos componentes da matéria mineral com a zeólita empregada nos testes catalíticos. O procedimento utilizado para a lavagem mencionada

é descrito da seguinte forma: uma amostra representativa de 50 g de biomassa foi dispersa em 1000 cm³ de uma solução aquosa de HNO₃ (1% em peso) e submetida a uma agitação magnética contínua a uma temperatura constante de 50 °C por 2 h. Após este pré-tratamento, a solução foi filtrada a vácuo e lavada com água mili-Q até atingir pH neutro. Em seguida, a amostra foi seca a 105 °C durante 2 dias.

As cinzas de biomassa foram coletadas queimando 20 g da serragem de eucalipto, ambas cruas e lavadas com ácido, em uma mufla a 815 °C em fluxo de ar por 2 h. A composição química deste material foi medida por espectroscopia de emissão óptica de plasma indutivamente acoplada (ICP-OES) com um instrumento Perkin Elmer Optima 3300 DV. Uma quantidade representativa de cada amostra de cinza foi digerida em uma mistura de HF e HNO₃ em um forno de microondas Anton Paar (MW3000).

As análises imediatas, foram realizadas de acordo com as normas europeias, incluíram para as amostras de eucalipto a determinação da umidade (UNE-EN 14774-1: 2010), cinzas (UNE-EN 14775: 2010), materiais voláteis (UNE-EN 15148: 2010) e carbono fixo (determinado pela diferença). Além disso, a análise elementar foi realizada em um analisador micro-elementar (Thermo Scientific) para determinar o conteúdo de C, H, N, S e O (por diferença).



Figura 4.1. Serragem (lascas) do Eucalipto após trituração e antes do uso na co-pirólise.

Fonte: Próprio Autor.

4.2.2 - Catalisadores Comerciais

A Zeólita Beta HCZB 30 e 150 foi adquirida pela empresa CLARIANT com diferentes razões Si/Al (18 e 80), respectivamente.

4.3 - Técnicas de Caracterização dos Materiais Catalíticos

Os catalisadores comerciais (Beta 18 e Beta 80) foram caracterizados mediante diferentes técnicas de análises a fim de determinar suas propriedades físico-químicas e estruturais para correlacioná-las com os resultados catalíticos obtidos. Foram empregadas as seguintes técnicas: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Acoplado por Indução (ICP-OES), Isotermas de Adsorção-Dessorção de Argônio a 87 K e Dessorção Térmica Programada de Amônia (TPD-NH₃). Os ensaios foram realizados nos laboratórios do *Instituto IMDEA Energía* (Móstoles - Madrid, Espanha) com base nas metodologias expostas pelos autores (YANG et al., 2014; CALDEIRA et al., 2017; HERNANDO et al., 2018). A seguir são descritos os aspectos de cada uma dessas técnicas, assim como as condições de análises e os equipamentos que foram utilizados.

4.3.1 - Difração de raios X (DRX)

Utiliza-se a análise de Difração de raios X para identificar a estrutura e fase cristalina, bem como o ordenamento do material e o grau de cristalinidade. O termo alto ângulo está associado as estruturas com dimensões de ordem de algumas centenas de Angstroms e o Ângulo de Bragg (θ_B) está relacionado ao tamanho da partícula e ao ângulo de maior intensidade de espalhamento.

A difração de raios X (DRX) em pó é uma técnica fundamental para a caracterização de materiais zeolíticos, uma vez que indica a presença ou não de ordenamento em níveis atômicos e mesoscópicos, identificando as fases cristalinas e determinando o grau de cristalinidade desses materiais.

As medidas de difração de raios X das amostras foram realizadas em um difratômetro de pó PHILIPS X'PERT PRO com uma intensidade de 40 mA e um potencial de 45 kV, utilizando a radiação monocromática $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$).

As condições de análise para realizar ensaios de difração em Zeólita Beta se encontram na tabela 4.2.

Tabela 4.2. Condições de análise para realizar ensaios de difração em Zeólita Beta.

Tipo de Análise	Condições	Objetivo
Alto Ângulo	Intervalo de Varredura: 0,5 - 90° Tamanho da etapa: 0,013° Tempo por etapa: 57.82 seg Duração da análise: 1584 seg	Identificar estruturas cristalinas

Fonte: Próprio autor.

4.3.2 - Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Acoplado por Indução (ICP-OES)

A espectroscopia atômica de plasma por acoplamento indutivo permite conhecer a composição elementar dos catalisadores, quantificando a maioria dos elementos químicos existentes, inclusive quando sua presença se limita a resquícios. Neste trabalho se empregou para a determinação das relações molares Si/Al presentes nos catalisadores.

Previamente às análises, as amostras sólidas são submetidas a um tratamento de digestão ácida na proporção de 1 mL de ácido sulfúrico e 2 mL de ácido fluorídrico empregando aquecimento com micro-ondas para dissolver tanto o suporte (sílica e aluminossilicatos) como os diferentes metais. No caso das amostras de alumina, são digeridas com ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido fluorídrico (1:2:1). Posteriormente, se preparam as curvas de calibração correspondentes para cada metal no intervalo adequado com o objetivo de realizar sua quantificação. As dissoluções de calibração são preparadas a partir de padrões certificados de 10,00 mg.L⁻¹ em ácido nítrico.

As análises foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer Optima 7300 DV, composto por uma fonte de ionização de plasma de acoplamento indutivo (*Induced Couple Plasma - ICP*) e um espectrofotômetro de emissão óptico (*Optical Emission Spectroscopy - OES*). Utilizou-se as seguintes condições de análise: 15 L.min⁻¹ de fluxo de plasma de argônio e 1,5 mL.min⁻¹ de fluxo de amostra.

4.3.3 - Adsorção-Dessorção de Gases

A determinação das propriedades texturais dos materiais sintetizados foram realizadas utilizando a técnica de adsorção/dessorção de gás, utilizando como adsorvente nitrogênio ou argônio dependendo do tipo de catalisador a ser analisado. O tratamento matemático subsequente das isotermas resultantes, aplicando diferentes

modelos, permite a estimativa de diferentes parâmetros texturais, como área de superfície específica, volume total de poros, diâmetro médio de poro e distribuição de tamanho de poro.

A obtenção das isotermas de adsorção-dessorção (representação do volume adsorvido em relação à pressão relativa) foi realizada por meio de um método de medida volumétrica, que consiste em quantificar os gases adsorvidos no sólido para diferentes pressões parciais de adsorvente a uma temperatura constante. Assim, a medida dos pontos da isoterma é baseada na medição de uma certa quantidade de gás no bulbo onde se encontra a amostra. Uma vez que a pressão e a temperatura são conhecidas, a quantidade introduzida é calculada por meio da equação de gás ideal. À medida que a adsorção ocorre, a pressão dentro do sistema fechado diminui até se estabelecer o equilíbrio (adsorbato-adsorvente). O número de moléculas adsorvidas é calculado pela diferença entre a quantidade de adsorbato inicial e aquela que permanece no espaço livre após o equilíbrio ter sido atingido.

A partir da aplicação de diferentes modelos matemáticos as isotermas, se pode obter informação de diferentes parâmetros texturais como a superfície específica, volume total de poros, diâmetro de poro e distribuição do tamanho de poro.

4.3.3.1 - Adsorção-Dessorção de Argônio a 87 K

As propriedades texturais dos materiais zeolíticos sintetizados foram determinadas a partir da isoterma de adsorção-dessorção de argônio a 87 K adquiridos utilizando um equipamento AUTOSORB iQ *Quantachrome Instruments*, equipado com uma bomba turbo molecular e um transdutor de pressão de 1 Torr, elementos necessários para analisar a microporosidade dos materiais. Utilizou-se argônio como adsorbato, devido a molécula permitir a obtenção de isotermas de elevada resolução para materiais microporosos pertinente à sua baixa interação com as paredes dos poros (THOMMES, 2007), possuindo uma maior acessibilidade aos microporos zeolíticos e um maior grau de empacotamento.

Para obter as isotermas, as amostras foram previamente desgaseficadas a 300 °C por 3 h sob vácuo, para eliminar possíveis compostos adsorvidos sobre a superfície do catalisador ou no interior dos microporos zeolíticos. De maneira análogo aos materiais mesoporosos, a superfície específica dos materiais microporosos foi determinada aplicando o método BET no intervalo de pressões relativas (P/P_0) entre 0,05 e 0,2.

A determinação da distribuição do tamanho dos poros dos materiais zeolíticos foi realizada pelo tratamento matemático das isotermas de Argônio a 87 K aplicando o método NL-DFT (*Non Local Density Functional Theory*) (JAGIELLO et al., 2004), baseado em um modelo de poro cilíndrico. Este método permite relacionar as interações que sofrem os fluidos não homogêneos ao nível molecular e macroscópico, descrevendo corretamente sua estrutura próxima das paredes sólidas curvadas. As isotermas de adsorção de poros são calculadas a partir dos potenciais intermoleculares das interações fluido-fluido e fluido sólido. Desta forma, a equação denominada Isoterma de Adsorção Generalizada (IAG) relaciona as isotermas obtidas por essas aproximações microscópica e a isoterma experimental de um sólido poroso. A resolução numérica desta equação permite determinar a distribuição dos tamanhos de poros em um intervalo que, dependendo do sistema adsorbato-adsorvente e modelo escolhido, pode variar de 3,5 Å (limite inferior) a 1000 Å (limite superior). Por este motivo, este método é adequado para materiais que possuem diferentes níveis de porosidade como é o caso das zeólitas de porosidade hierarquizada.

4.3.4 - Dessorção Térmica Programada de Amônia (TPD-NH₃)

A técnica de Dessorção Térmica Programada foi utilizada para determinar a densidade e a força dos centros ácidos dos catalisadores. Estes ensaios foram realizados no mesmo equipamento que se realizou as análises de TPR, um equipamento MICROMERITICS modelo AUTOCHEM 2920 dotado com um detector de condutividade térmica (TCD).

Esta técnica consiste em saturar os centros ácidos acessíveis dos catalisadores com amoníaco e submeter o material a uma taxa de aquecimento controlada, de modo que a dessorção de amônia seja efetuada a maior ou menor temperatura dependendo da força ácida dos centros ácidos presentes no sólido, devido as suas características, a amônia é uma das substâncias mais empregadas como molécula sonda. A sua adsorção ocorre nos diferentes tipos de centros ácidos presentes e disponíveis (inclusive nos fracos), uma vez que seu tamanho reduzido facilita sua difusão no interior dos microporos. O problema de usar este composto é que ele não permite distinguir entre os ácidos de Lewis e Brønsted porque adsorve em ambos.

Quanto à preparação da amostra, põe-se a lã de vidro no fundo do reator de quartzo com formato de U e se introduz aproximadamente 80 mg de amostra (em função do número de centros de ácido que se espera obter). Em seguida, é realizado um processo de desgaseificação por aplicação de uma corrente de Hélio $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantendo esta temperatura durante 10 min. Posteriormente, a amostra é resfriada até $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Quando atingir a temperatura desejada, passa-se $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de uma corrente de 10% vol. NH_3 em hélio durante 30 min. Subsequentemente, o fluxo de He ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) foi passado durante 30 min para remover todo o NH_3 fisicamente adsorvido na superfície e para analisar apenas a amônia quimissorvido nos centros ácidos. Finalmente, o processo de dessorção térmica programada foi realizado, sujeitando a amostra a uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e sob um fluxo de He de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir $600 \text{ }^\circ\text{C}$. A amônia dessorvida pela amostra a diferentes temperaturas foi arrastada pela corrente de He e registrada de forma continua com o detector de condutividade térmica (TCD), gerando a curva de dessorção de amônia.

A temperatura à qual se produz máximos na quantidade de amônia dessorvido fornece informações sobre a força dos centros ácidos presentes no sólido. Do mesmo modo, a quantidade total de centros ácidos existentes no catalisador foi calculada a partir da área sob a curva de dessorção aplicando um fator de resposta obtido através de uma calibração prévia do detector.

4.3.5 – Microscopia Eletrônica por Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram gravadas em um microscópio eletrônico PHILIPS TECHNAI 20 operando em resoluções de 200 kV e 2,7 Å. As amostras foram dispersas em acetona e depositadas em uma grade de cobre revestida de carbono de acordo com a metodologia utilizada por Berenguer, 2018.

4.4 - Testes Catalíticos

O diagrama esquemático da configuração experimental em escala laboratorial utilizado para os testes de co-pirólise rápida da mistura de Eucalipto e PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), é mostrado na Figura 4.2.

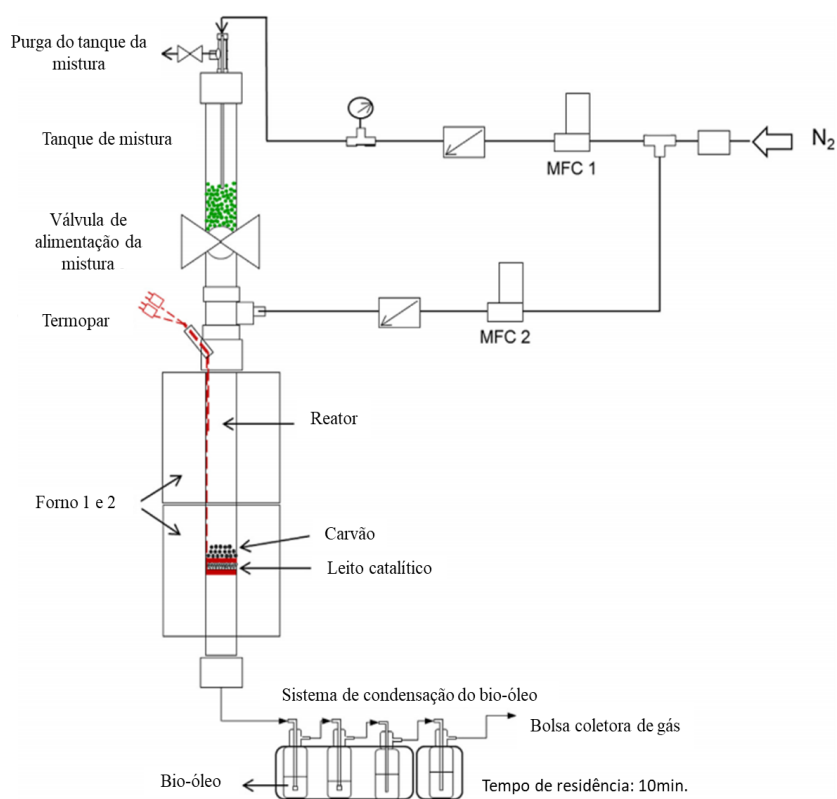


Figura 4.2. Diagrama esquemático da etapa experimental da co-pirólise.

Fonte: Adaptado de Hernando, 2016.

O mesmo consiste de um reator de leito fixo de aço inoxidável (16 mm de diâmetro interno e 400 mm de comprimento) dividido em zona de pirólise e zona catalítica, aquecidos por dois fornos elétricos independentes. A temperatura de reação é medida por dois termopares tipo K, inseridos na zona de pirólise (leito de carvão) e na zona de catálise (leito catalítico), respectivamente. O reator é carregado com a quantidade de catalisador almejada (para este trabalho 20, 40, 50 e 75%), para operar com uma proporção de biomassa : plástico de 4,0 g em diferentes porcentagens. A amostra é colocada no tanque de biomassa e mantida à temperatura ambiente.

Antes de iniciar os testes de co-pirólise, todas as amostras de catalisadores são peletizadas (esmagadas e peneiradas para partículas na faixa de 180-250 μm). A mistura de biomassa : PEBD é colocada no cilindro superior do reator e mantida à temperatura ambiente.

Dois tubos internos de aço inoxidável são colocados dentro do reator para separar o leito catalítico da zona de pirólise (Figura 4.3). Uma pequena quantidade de lã de quartzo e uma malha metálica são colocadas sobre cada tubo e sobre as partículas de catalisador para evitar possíveis misturas entre as partículas de carvão e o leito catalítico. Os testes de pirólise foram realizados a pressão atmosférica e temperaturas de 500 °C para zona catalítica e 550 °C para a pirólise.



Figura 4.3. Demonstrativo da parte interna do reator.

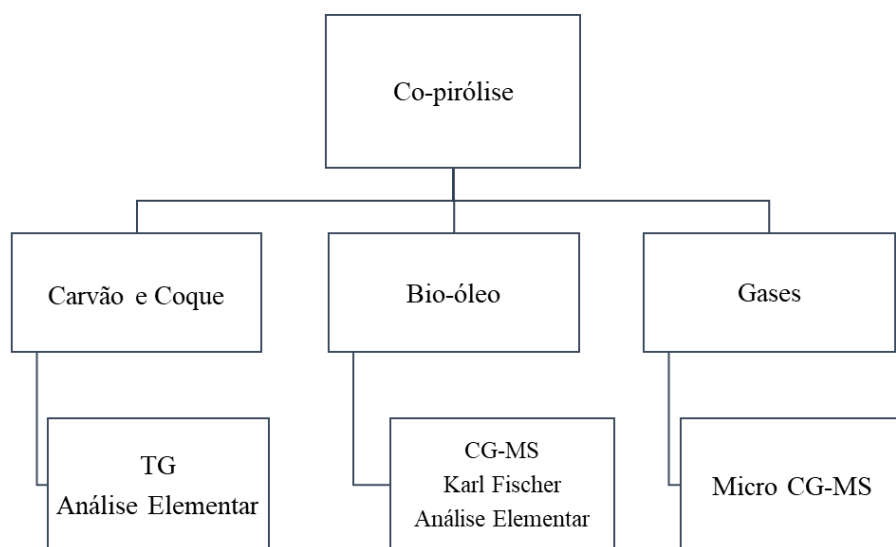
Fonte: Próprio autor.

Antes de cada experimento de pirólise e durante o aquecimento do reator, o tanque de biomassa e todo o sistema de reação são purgados com um fluxo de N₂ administrado por controladores de fluxo de massa, até que os níveis de concentração de O₂ do gás de saída caiam para <0,1 vol.% assegurando que a pirólise ocorra em atmosfera inerte. Uma vez que a temperatura do reator atinge o ponto de ajuste desejado, a válvula de alimentação é aberta e a biomassa cai no reator, sendo submetida a co-pirólise para formar um resíduo carbonáceo sólido (carvão) e vapores. Os voláteis gerados na zona de pirólise são varridos por um fluxo de N₂ de 100 cm³.min⁻¹ e passam através do leito catalítico para deixar rapidamente a zona de reação, sendo condensados por meio de um sistema de condensação composto por quatro frascos de 125 cm³ conectados em série (com uma área de superfície de arrefecimento total de 180 cm²) e refrigerada por um banho de gelo (0-4 °C).

Após os procedimentos experimentais, o carvão e o catalisador usados foram coletados para investigação. O carvão foi caracterizado da mesma forma que a biomassa, análises imediatas e elementar sendo realizadas. A fração de coque teve sua quantidade determinada pela perda de peso e foi analisada por TGA com um aquecimento de 20 °C.min⁻¹ até 550 °C em atmosfera de ar. Além disso, a análise elementar do coque foi realizada da mesma forma que das amostras de biomassa e carvão.

4.5 - Caracterização dos Produtos da Co-pirólise

A co-pirólise fornece diferentes tipos de produtos: sólidos (carvão e coque), líquidos (bio-óleo que se apresenta como fração aquosa e fração orgânica) e por fim gases, cada produto obtido é caracterizado pela técnica mais apropriada conforme mostra o Figura 4.4.



Fluxograma 4.1. Produtos obtidos após a co-pirólise da biomassa e plástico.

4.5.1 - Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas

Os produtos líquidos (bio-óleo - fração orgânica e fração aquosa) foram analisados por um cromatógrafo gasoso - equipado com massas e analisador triplo quadrupolo modelo Brucker SCION SQ 436-GC. Este equipamento contém uma coluna cromatográfica que é constituída por uma fase estacionária de natureza apolar (95% Dimetil - 5% difenil polisiloxano) e apresenta as seguintes características: temperatura máxima de trabalho de 350 °C, 15 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura de filme. As condições de análise, tanto na zona de cromatografia quanto na zona do espectrômetro de massas, são mostradas na Tabela 4.3. A amostra líquida a ser analisada foi diluída (1:25) em metanol de grau HPLC antes de ser injetada no equipamento.

Tabela 4.3. Condições de análise no CG-MS.

Análise Cromatográfica	Espectrômetro de Massas
Temperatura do injetor: 280 °C	Temperatura da fonte: 250 °C
Fluxo de gás por coluna: 1 mL.min ⁻¹	Temperatura da linha de
Proporção de split: 1:20	transferência: 280 °C
Volume de injeção: 5 µl	Corrente de emissão do filamento: 80
Programa de Temperatura do forno	µA
<ul style="list-style-type: none"> • Isoterma a 40 °C, 3 min • Aquecimento até 70 °C a 3 °C.min⁻¹ • Isoterma a 70 °C, 13 min • Aquecimento até 220 °C a 5 °C.min⁻¹ • Isoterma a 220 °C, 35 min 	Energia de ionização dos elétrons:
	70eV

Fonte: Próprio autor.

A identificação dos compostos associados a cada um dos picos obtidos no cromatograma correspondente foi realizada pelo software MS Data Review (com uma pontuação mínima de coincidência de 700), que contém uma base de dados NIST EI-MS (v2.0) composta por mais de 11.400 compostos. Os compostos de bio-óleo foram ainda agrupados em famílias de acordo com seus principais grupos funcionais.

4.5.2 - Karl Fischer e Análise Elementar

Em adição a todas as técnicas anteriormente citadas, quando se utilizou o bio-óleo da co-pirólise como substrato duas análises complementares a cada uma das fases líquidas obtidas foram aplicadas, assim como ao catalisador utilizado, com o objetivo de poder realizar com exatidão o balanço de matéria correspondente. Estas técnicas complementares foram: Karl Fischer (determina o teor de água em diferentes fases líquida) e análise elementar do CHNS/O de origem orgânica, tanto para as fases

líquidas como para o catalisador usado. Estas técnicas são brevemente descritas abaixo:

- **Avaliação de Karl Fischer:** É um procedimento de análise química usado para determinar o teor de água. Baseia-se na oxidação do dióxido de enxofre com iodo em uma solução de etanol, a reação química encontra-se representada abaixo:



A referida avaliação pode ser realizada de forma volumétrica ou colométrica, neste trabalho utilizou-se o método volumétrico, o qual é baseado na adição de uma solução contendo iodo até que o primeiro traço de excesso de iodo seja visto. A quantidade de iodo convertida se determina a partir do volume de dissolução na bureta do Karl Fischer e a partir da referida quantidade de iodo convertido se calcula o teor de água da amostra. Para realizar tal avaliação utilizou-se um Karl Fischer automático modelo V20 da empresa Mettler Toledo.

- **Análise Elementar CHNS/O:** Esta análise baseia-se na volatilização de uma amostra por combustão completa em atmosfera de oxigênio puro, liberando os elementos a serem medidos em forma de CO_2 , H_2O , NO_x e SO_x respectivamente. Um processo de redução subsequente transforma o NO_x e SO_x em N_2 e SO_2 , respectivamente. Todos os gases assim formados (CO_2 , H_2O , N_2 e SO_2) são separados por uma coluna cromatográfica e transferidos para um detector de condutividade térmica (TCD). Para realizar esta análise utilizou-se um analisador de CHNS/O da série FLASH 2000 da empresa THERMO SCIENTIFIC. É importante destacar que o teor de oxigênio foi obtido por diferença.

4.5.3 - Análise Termogravimétrica

A quantificação da fase sólida (coque) depositada no catalisador foi realizada por análise termogravimétrica. Para a análise termogravimétrica utilizou-se uma termobalança "Stanton Redcroft STA-780 series". Para isso, cerca de 20 mg de amostra foram depositadas em um cadinho de alumina. Em seguida, o material foi aquecido a 800 °C com uma rampa de 10 °C.min⁻¹, utilizando uma corrente de He de 20 mL.min⁻¹. O monitoramento dos gases produzidos foi realizado utilizando um espectrômetro de massa ONMISTAR Pfeiffer Vacuum.

4.5.4 – Micro Cromatógrafo a Gás

Os gases permanentes e os hidrocarbonetos leves (C₁-C₄) são finalmente coletados em uma bolsa de amostragem para análise posterior em um Micro Cromatógrafo a Gás Agilent® CP-4900 (Micro-CG), que é equipado com peneira molecular (Molsieve 5 Å) e colunas *HayeSep A* e um detector de condutividade térmica (TCD), usando Hélio como gás de arraste. O TCD é periodicamente calibrado com uma mistura de gás padrão contendo N₂ (padrão interno), O₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ e C₃H₈. Assim, o rendimento de massa de gás e sua composição elementar (C, H e O) podem ser calculadas.

Capítulo V

Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos nesta pesquisa. Foram avaliados a influência dos parâmetros operacionais, a variação das propriedades físico-químicas e estruturais dos catalisadores. Verificando assim, como certos fatores afetam a seletividade dos produtos da co-pirólise catalítica utilizando as zeólitas Beta com diferentes razões Si/Al (Si/Al= 18 e 80). A zeólita beta é um material microporoso ácido com uma área específica maior do que outras zeólitas, como exemplo a ZSM-5, bem como apresenta um sistema de canais zeolíticos maiores [7,1 x 6,6 Å] [5,6 x 5,6 Å]. Como consequência dessas características, espera-se obter um bio-óleo de melhor qualidade com seu uso. Este tipo de zeólita tem sido amplamente estudado em reações de transformação de hidrocarbonetos, particularmente no campo da eliminação de ceras em compostos de petróleo (BORADE e CLEARFIELD, 1992).

5.1 - Técnicas de Caracterização

As caracterizações estruturais, químicas e espectroscópicas dos catalisadores comerciais e da biomassa foram descritas nos subitens (5.1.1 ao 5.1.3).

5.1.1 - Biomassa Lignocelulósica

A serragem de eucalipto que passou pelo pré-tratamento ácido foi usada como matéria-prima de biomassa para os testes de co-pirólise. A Tabela 5.1 resume as análises imediata e elementar da serragem, bem como a composição dos biopolímero (celulose, hemicelulose e lignina), antes e após o pré-tratamento da remoção de cinza. O procedimento de remoção de cinzas da biomassa modificou visivelmente a análise

aproximada, aumentando os voláteis em 10% e tornando-se mais pobre em carbono fixo. Além disso, a composição em biopolímeros muda um pouco com o aumento do material de holocelulose em detrimento do teor de lignina (EOM et al., 2013). A eficácia global deste pré-tratamento foi moderada, com um valor total de 26% de remoção. No entanto, esse percentual atingiu 98-99% para muitos dos elementos suscetíveis de interferir no processo de pirólise, como metais alcalinos e alcalino-terrosos (WANG et al, 2015; WIGLEY e PANG, 2015): K, Ca, Mg e Na, como está resumido na Tabela 5.2. A remoção dessas impurezas inorgânicas é uma maneira eficaz de maximizar o rendimento do bio-óleo, uma vez que elas são conhecidas por catalisar reações de carbonização (EOM et al, 2013). Além disso, o K promove a produção de gases catalisando reações de descarbonilação e descarboxilação dos vapores primários da pirólise (LIU et al., 2014). Por outro lado, outros elementos, onde se espera que não sejam cataliticamente ativos, como Si, foram pouco eliminados.

Tabela 5.1. Análises imediata e elementar da amostra de biomassa de serragem de eucalipto cru e lavada com ácido.

Amostra	Análise Próxima, bs (Wt%)			Análise Elementar, bslc				HHV (Mj/Kg _{bs})	Distribuição de Biopolímeros (wt%)		
	Cinza	Material Volátil	Carbono Fixo	C	H	N	O		Celulose	Hemicelulose	Lignina
Euc Cru	4,7	75,3	20,0	47,80	5,86	0,48	45,86	17,86	37,8	27,5	34,7
Euc pre-tratado	3,5	83,1	13,4	49,08	6,05	0,50	44,37	18,91	42,3	29,9	27,8

bs: Base seca

bslc: Base seca livre de cinzas

Fonte: Hernando, 2016.

Tabela 5.2. Análises de biopolímeros das amostras de biomassa de serragem de eucalipto cru e lavada com ácido.

Elementos de cinzas (wt% . 10 ⁻²)														
Amostra	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Sn	Sr	Ti	Zn
Euc Cru	1,01	0,34	17,28	0,55	28,03	5,02	0,27	4,42	4,69	89,06	0,56	0,25	0,06	0,06
Euc pre-tratado	0,62	0,05	0,19	0,30	0,59	0,08	0,01	0,12	0,55	87,20	0,29	0,01	0,04	0,01

Fonte: Hernando, 2016.

5.1.2 - Materiais Catalíticos

5. 1. 2.1 - Difração De raio X (DRX)

Os difratogramas de raios X a alto ângulo ($2\theta = 5 - 60^\circ$) dos catalisadores Beta empregados neste trabalho foram de duas amostras mostrando diferentes teores de Al (relações Si/Al de 18 e 80, respectivamente). A partir dos padrões de difração de raios X resultantes, ilustrados na Figura 5.1, verifica-se que ambos as zeólitas exibem as difrações típicas da topologia da estrutura BEA com seus índices característicos de Miller (HIGGINS et al, 1988), picos estreitos de reflexões presentes nos padrões e ausência de qualquer fundo amorfo. A faixa de 2θ a 20-25°, indica a alta cristalinidade e ordenamento pertinente para as amostras deste tipo.

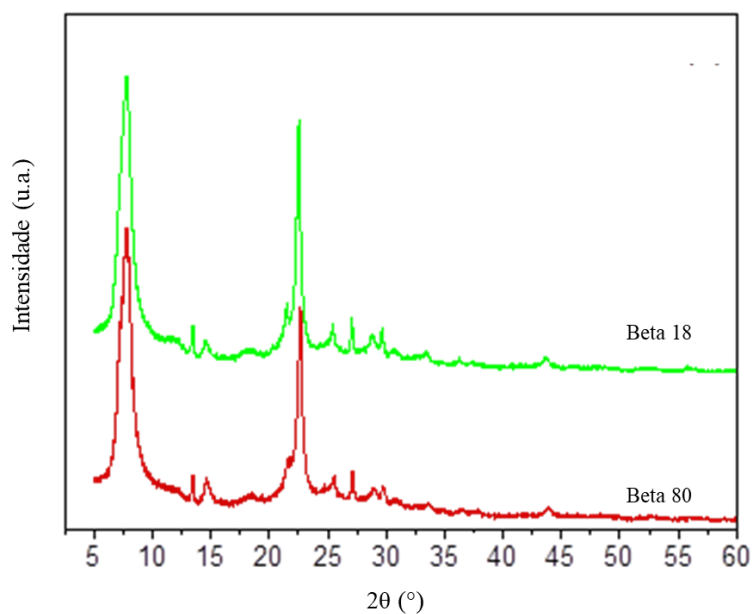


Figura 5.1. Difratogramas de raio X das amostras de zeólita Beta 18 e 80.

Fonte: Próprio autor.

O índice de Miller do plano cristalográfico (101) tem um pico médio em $2\theta \approx 6,5$ a $8,5^\circ$ indicando a formação isomórfica do material como é descrito na literatura (NEWSAM et al., 1988; SIMON-MASSERON et al., 2007). Isso se dá devido ao intercrescimento desordenado de dois polimorfos distintos, mas que estão diretamente relacionados. Um deles (polimorfo A) é quiral e, portanto, consiste de um par enantiomórfico (Newsam et al. 1988). É interessante notar que praticamente todas as amostras de zeólita beta preparadas até hoje e também o mineral análogo conhecido como tchemichita (Smith et al., 1991), consistem em aproximadamente um intercrescimento aleatório de 1:1 do polimorfo A e polimorfo B. Já o pico intenso em $22,4^\circ$ com plano em (302) exibe a alta cristalinidade do material, também pode ser observado a ausência de reflexão característica dos materiais amorfos. Todos os picos estão conforme os indexados no banco de dados encontrados no *IZA (International Zeolite Association)* (OLSON et al., 1981). Outro ponto a ser discutido seria a intensidade dos picos, já que a estrutura Beta 18 apresentaram picos mais intensos e definidos comparados aos picos da estrutura Beta 80, isso está relacionado às

porcentagens de alumínio presentes na estrutura, já que a estrutura Beta 18 apresenta maior quantidade de alumínio, como pode ser visto no TPD-NH₃.

5.1.2.2 - Dessorção Térmica Programada de Amônia (TPD-NH₃)

A acidez associada com a acessibilidade aos sítios ativos é um dos fatores essenciais no desempenho de um catalisador diante de uma reação. Assim foram avaliadas as amostras usando a temperatura máxima de dessorção com uso da técnica de Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD-NH₃) para a quantificação dos sítios ácidos.

A técnica de TPD utilizando a amônia como molécula sonda foi escolhida já que esta molécula é suficientemente pequena (área de seção transversal de 0,141 nm²) para entrar nos poros das zeólitas e adsorvê-las tanto nos centros ácidos de Lewis como nos de Brønsted (PAWELEC et al., 2004). Embora este teste não possa distinguir os diferentes tipos de centros ácidos, a zeólita Beta tem uma alta concentração de defeitos estruturais internos, bem como alumínio extra-rede (coordenação octaédrica). Por esta razão, três tipos de alumínio podem ser encontrados nesse tipo de catalisador: o localizado em posições estruturais (responsável pela acidez de Brønsted, pontes entre o grupo hidroxila AlOHSi), os parcialmente coordenados (defeitos estruturais, centros ácidos de Lewis) e espécies alumínio extra-rede neutras ou catiônicas (atuam como centros de Lewis) (SIMON-MASSERON et al., 2007).

Na Tabela 5.3 são apresentados os valores de acidez obtidos, bem como a temperatura máxima de dessorção.

Tabela 5.3. Propriedade ácida e química da zeólita Beta.

Catalisador	Razão Si/Al ^a	Al (%) ^a	Acidez (meqNH ₃ .g ⁻¹) ^b	T _{max} (°C) ^b
Beta 18	16,41	0,67	0,497	306
Beta 80	71,73	0,23	0,179	310

^a Calculado por ICP-OES^b Calculado por TPD-NH₃

Fonte: Próprio autor.

Essa Tabela 5.3 mostra os valores das razões molares de Si/Al. Desta maneira, pode-se observar que a Zeólita Beta 18 possui uma maior acidez que o suporte Beta 80 devido a diferente relação molar do Si/Al, estando de acordo com a quantidade de Alumínio presente na amostra. Essa acidez da zeólita influencia diretamente na isomerização e craqueamento (SIMON-MASSERON et al., 2007).

A Figura 5.2 representa as curvas de TPD obtidas com os materiais zeolíticos Beta 18 e 80. A área sob a curva TPD da amostra Beta 18 é superior à Beta 80, indicando que este último possui menor número de centros ácidos. Assim, a zeólita Beta 18 apresenta uma acidez de 0,497 meq NH₃.g⁻¹, em comparação com 0,179 meq NH₃.g⁻¹ correspondente à Beta 80. A explicação para este fato pode estar relacionada à menor relação Si/Al da zeólita Beta 18 (BIODIESEL MAGAZINE, 2010), em comparação com a Beta 80.

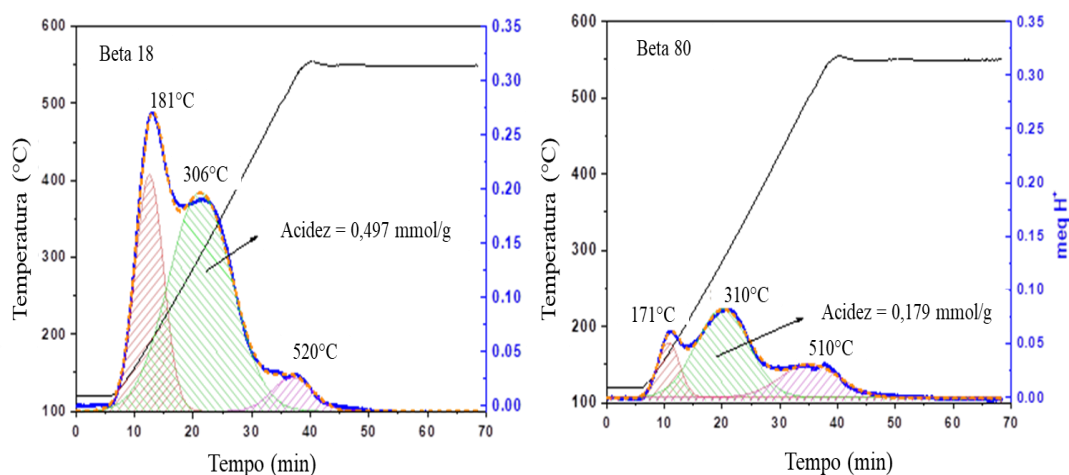


Figura 5.2. Perfis TPD-NH₃ correlatos aos catalisadores Beta 18 e 80.

Fonte: Próprio autor.

Como pode ser visto três picos sobrepostos podem ser distinguidos correspondendo a diferentes fenômenos que ocorreram durante o aquecimento da amostra:

- dessorção de NH₃ adsorvido fracamente por fissorção ou quimissorvido nos sítios de ácido de Lewis a cerca de 170-180 °C;
- liberação de NH₃ quimissorvido mais fortemente a cerca de 300 °C, principalmente nos sítios ácidos de Brönsted;
- liberação de água a cerca de 500 °C pela ocorrência de reações de desidroxilação.

A acidez resultante correspondendo aos sítios ácidos de moderado-forte (segundo pico) para os materiais Beta 18 e Beta 80 foi de 0,497 e 0,179 mmol / g, respectivamente. Estes valores são proporcionais ao teor de Al das amostras, embora um pouco inferiores aos teóricos correspondentes às respectivas razões Si/Al (0,67 e 0,23 mmol / g, respectivamente), indicando que nem todas as espécies de Al estão ligadas ao sítio ácido de Brönsted. Algumas pequenas diferenças podem ser observadas entre as Beta em relação à temperatura deste pico máximo, com valores de 306 a 310 °C para Beta 18 e Beta 80, respectivamente, mostrando que este último possui uma acidez Brönsted mais forte.

5.1.2.3 – Propriedades Texturais

As propriedades texturais das zeólitas foram determinadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de argônio a 87 K (Figura 5.3), como já mencionado no Procedimento experimental o argônio possibilita a obtenção de isotermas de alta resolução em materiais microporosos devido à baixa interação com as paredes dos poros (THOMMES et al., 2007).

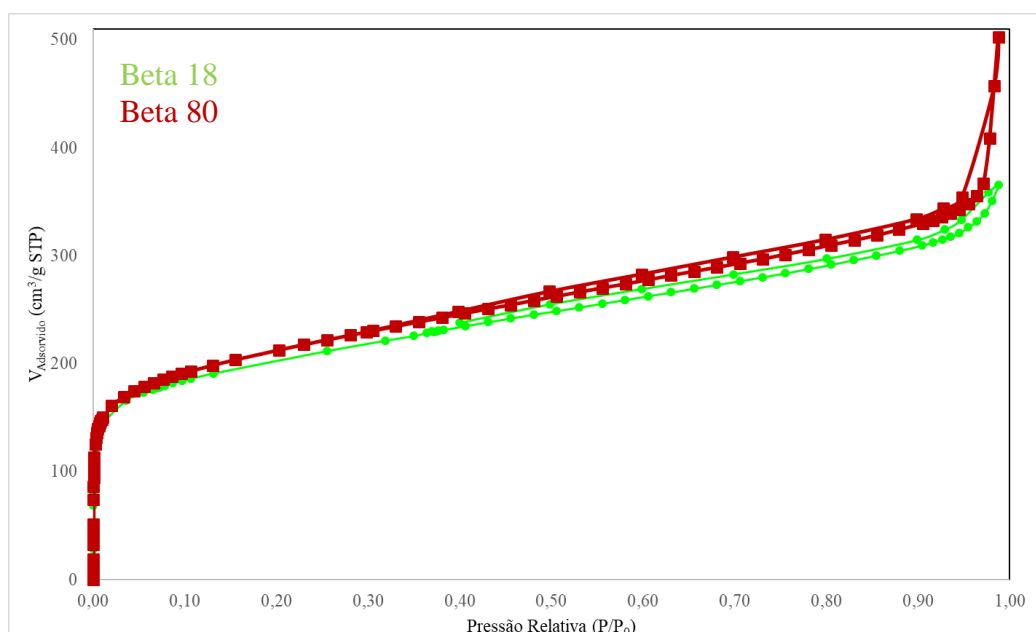


Figura 5.3. Isotermas de Adsorção-dessorção de argônio em escala linear nas amostras de zeólita Beta.

Fonte: Próprio autor.

Os materiais apresentaram perfis com superfícies externas relativamente pequenas. As isotermas obtidas foram do tipo I de acordo com a classificação da IUPAC, mostrando a existência de duas zonas importantes de adsorção de Argônio. A primeira a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$), correspondente ao preenchimento da

zona de microporos. Já a segunda encontra-se a altas pressões relativas ($P/P_0 > 0,9$) associadas à adsorção de argônio em orifícios interparticulares. Existem também, diferenças notáveis nos perfis das respectivas isotermas. As amostras possuem características semelhantes no intervalo de $P/P_0 < 0,2$, porém quando se observa a isoterma da Beta 80 o loop de histerese a altas pressões ($P/P_0 > 0,9$) é bem mais intenso. Essa diferença pode estar relacionada a maior cristalinidade vista no difratograma do Beta 18 (Figura 5.1), o que favorece a adsorção nos espaços interparticulares.

Os valores da área específica (S_{BET}) das amostras foram de $598 \text{ m}^2/\text{g}$ para a Beta 18 e $648 \text{ m}^2/\text{g}$ para a Beta 80. A pequena diferença entre os dois materiais pode estar relacionada ao tamanho dos cristais, isso porque cristais que apresentam maiores áreas superficiais possuem menores tamanhos. Quando é discutido sobre o tamanho dos cristais e sua influência sobre as propriedades texturais deve-se considerar que os tetraedros $\text{SiO}_{4/2}$ na porção interna dos cristalitos constituem efetivamente as paredes do canal, enquanto aqueles na superfície externa contribuem principalmente para a superfície externa, dando a ideia de que, à medida que o tamanho do cristal diminui, a proporção de átomos tanto na superfície externa quanto dentro do cristalito diminui proporcionalmente, isso leva tanto a menores áreas da superfície externa, quanto menores volumes de microporo (CAMBLOR et al., 1998). Quando ocorre um aumento da quantidade de alumínio na estrutura, a quantidade desses tetraedros diminui e, com isso, ocorre à diminuição das propriedades texturais. Esses resultados corroboram com as análises de DRX e ICP. As propriedades texturais estão resumidos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Propriedade textural do catalisador Beta.

AMOSTRAS	S_{BET}^a (m^2/g)	$S_{MESO+EXT}^b$ (m^2/g)	S_{MICRO}^c (m^2/g)	V_{TOTAL}^d (cm^3/g)	V_{MICRO}^e (cm^3/g)
BETA 18	598	150	448	0,45	0,27
BETA 80	648	190	458	0,52	0,28

^a Área de Superfície BET

^b Mesoporo + área de superfície externa

^c Área de Superfície Microporosa calculada por t-plot

^d Volume Total de poro $P/P_0 \approx 0.98$

^e Volume de Microporo. Todas as propriedades texturais são expressas por grama de catalisador na amostra.

O pequeno desvio no volume de mesoporosos para as amostra com o maior teor de Al pode ser devido a uma ligeira diminuição no tamanho do cristal. O aumento da mesoporosidade é evidente nas isotermas para a amostra Beta 80, onde é visto um aumento no loop da histerese. A diminuição da pressão relativa na qual a histerese é formada vai aparecendo à medida que o conteúdo de Al aumenta indicando um tamanho reduzido do espaço vazio interparticular, o que é consistente com o tamanho reduzido do cristal.

Para a catálise estas características podem ser bastante vantajosas, já que o aumento na área superficial exerce uma grande importância, pois expressa o aumento de energia livre e de sítios catalíticos disponíveis para a reação, aumentando assim a velocidade de reação e a conversão (CARDOSO 1987).

5.1.2.4. Microscopia Eletrônica por Transmissão

As imagens MET das amostras Beta são ilustradas na Figura 5.4, mostrando que elas são formadas por partículas na faixa de 0,5 - 1 μm . Uma inspeção mais detalhada dessas partículas indica que elas realmente consistem em agregados de nanocristais com tamanhos de 30 a 50 nm. A superfície externa destes nanocristais, bem como os vazios existentes entre eles, confirmam a ocorrência de mesoporosidade em ambas as amostras, explicando a significativa adsorção anteriormente denotada nas isotermas de Argônio a pressões relativas intermediárias. Nenhuma diferença significativa pode ser observada nas imagens da MET entre as duas amostras em termos de tamanhos de partículas e nanocristais.

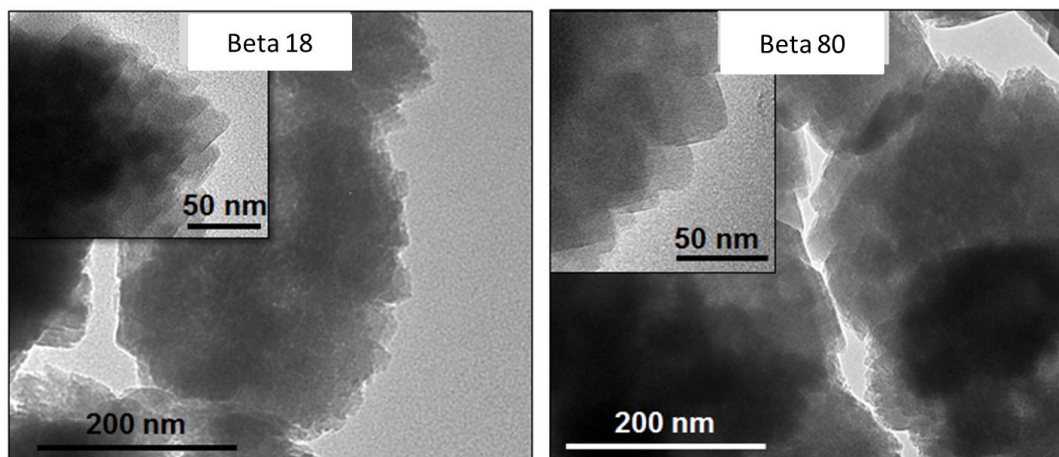


Figura 5.4. Imagens de MET da amostra de Beta (Si/Al= 18 e 80).

5.2 – Co-pirólise Catalítica da Mistura Eucalipto : PEBD

A matéria-prima empregada nos testes de co-pirólise catalítica consistiu em uma mistura de 60% em peso de biomassa lignocelulósica seca (Euc) e 40% em peso de plástico poliolefínico (PEBD). As reações de co-pirólise catalítica foram conduzidas usando um sistema de reação de duas etapas fixando 550 °C na zona de pirólise térmica e 500 °C na catalítica. Diferentes massas de catalisadores (0,8g; 1,6g; 2,0g e 3,0g) foram empregadas na mistura (60% Euc/40% PEBD). Conseqüentemente, os produtos primários gerados na zona térmica foram, subsequentemente, passados através do leito de catalisador para melhoramento adicional. Esta configuração evita o contato direto entre a mistura e o catalisador, atenuando sua desativação e facilitando sua recuperação, além de permitir operar com diferentes temperaturas para as zonas térmicas e catalíticas.

A co-pirólise da mistura de biomassa/plástico produz as seguintes frações: carvão (resíduo carbonáceo acumulado na zona de pirólise térmica), coque (resíduo carbonáceo depositado sobre o catalisador), cera (sólido ceroso recuperado na saída do reator), gases não condensáveis e líquidos condensado que consiste, na verdade, em duas frações: fases ricas em orgânicos e rica em água. Nomeia-se fração “bio-óleo*”

aquela que é calculada livre de água. Com relação ao carvão, sua massa de rendimento foi muito semelhante em todos os experimentos (cerca de 20% em peso), uma vez que este sólido carbonáceo é formado na zona de reação não catalítica e, portanto, independente do catalisador utilizado.

A Figura 5.5 representa os resultados obtidos em termos de rendimentos em massa das diferentes frações, excluindo o carvão, nos testes catalíticos com ambas as amostras Beta (Si/Al = 18 e 80) realizadas variando a massa de catalisador na mistura. Além disso, os resultados correspondentes a co-pirólise convencional, realizada sem qualquer catalisador no reator, são incluídos no gráfico como referência. Neste último teste, o maior rendimento (43,5% em peso) corresponde à fração de cera, que é formada principalmente por hidrocarbonetos de cadeia longa ($> C_{18}$) provenientes da poliolefina contida na mistura, de acordo com o mecanismo de craqueamento aleatório que ocorre em qualquer ponto na cadeia polimérica (SERRANO et al., 2012). A próxima fração é o líquido orgânico (bio-óleo*), embora com um rendimento relativamente baixo (cerca de 15% em peso), seguido de água e gases.

Algumas diferenças também são observadas entre as duas amostras de Beta em relação à deposição de coque, principalmente quando se trabalha com baixas relações C/M. Nessas condições, o Beta 18 sofre a formação de maiores quantidades de coque, que podem ser atribuídas à sua maior concentração de sítios ácidos e/ou ao volume de poros menor em relação ao Beta 80, embora essa diferença seja progressivamente atenuada ao aumentar a relação C/M.

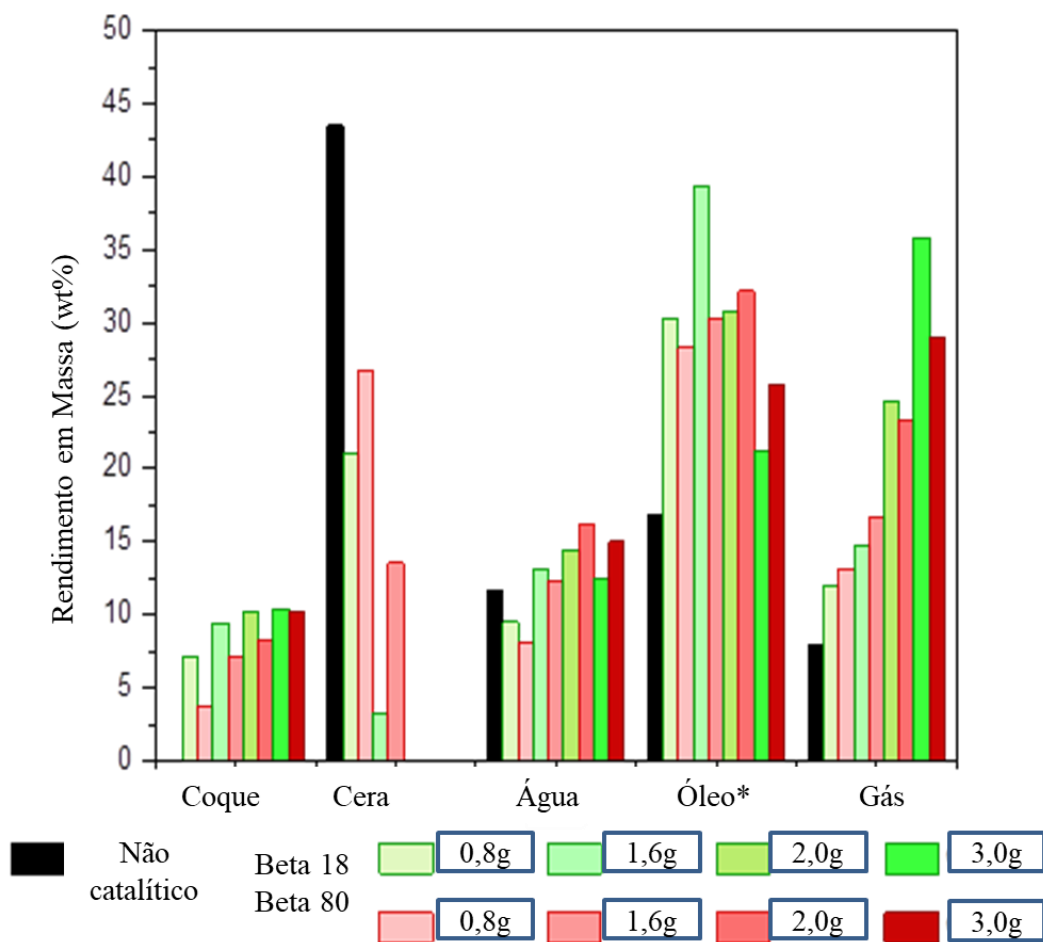


Figura 5.5. Rendimentos em massa das frações obtidas na co-pirólise catalítica de Euc/PEBD em diferentes massas de catalisadores na mistura.

A distribuição do produto é fortemente modificada na presença dos catalisadores zeólita Beta, pois provocam uma forte redução da cera, sendo completamente transformada ao aumentar a massa de catalisador na mistura, enquanto a produção de gases e coque é aumentada. O rendimento do bio-óleo* mostra um máximo em relação à massa de 1,6g do catalisador Beta 18, quando comparado ao teste térmico, este é significativamente melhorado na presença dos catalisadores. Estes resultados denotam a eficácia da zeólita Beta para catalisar a conversão da cera em gases e componentes líquidos, embora os últimos possam sofrer também reações subsequentes de craqueamento em altas massas de catalisador na mistura. Em relação à

produção de água, não se observa uma tendência clara nas baixas e intermediárias quantidades de zeólita Beta, mostrando que os catalisadores não são particularmente seletivos para promover reações de desidratação dos componentes derivados da biomassa. No entanto, o aumento da produção de água pode ser apreciado em altas proporções de Beta 80.

A Figura 5.6 ilustra os rendimentos correspondentes aos diferentes compostos presentes nos gases. No teste térmico puro, a fração gasosa é formada principalmente por CO₂ e CO, produzidos por descarboxilação e descarbonilação, respectivamente, de fragmentos derivados de biomassa, enquanto parafinas e olefinas leves são detectadas apenas em pequenas concentrações. A incorporação das zeólitas Beta ao sistema de reação leva a grandes mudanças na produção de gases, aumentando significativamente os rendimentos de CO e CO₂, e em particular de parafinas e olefinas leves.

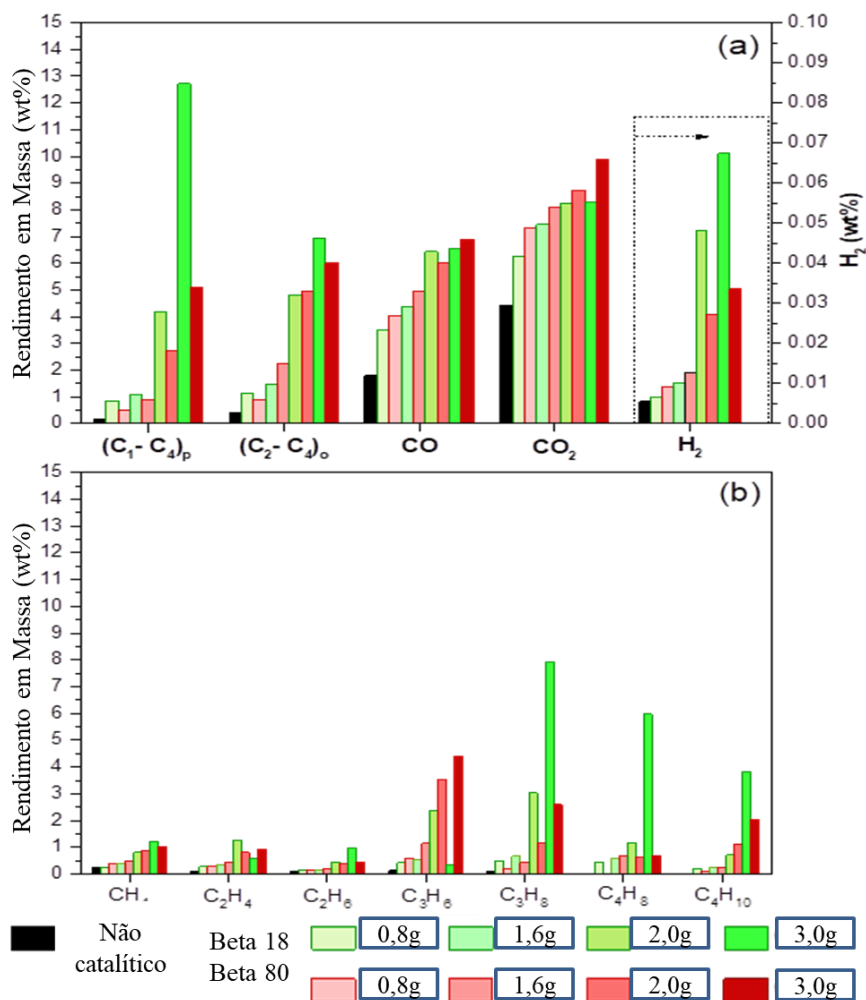


Figura 5.6. Rendimento em massa dos componentes gasosos obtidos na co-pirólise catalítica Euc/PEBD em diferentes proporções de catalisador/mistura (C/M): a) (C₁-C₄) p (parafinas), (C₂-C₄) o (olefinas), CO, CO₂ e H₂; b) rendimento de hidrocarbonetos gasosos individuais.

Para as massas de 2,0 e 3,0g não foi identificado cera como produto da co-pirólise. Entende-se que ela foi convertida sobre a superfície do catalisador gerando como produto gás, uma vez que, o rendimento do gás aumentou para as massas citadas, sugerindo que eles são formados a partir dos hidrocarbonetos alifáticos presentes no bio-óleo* de acordo com um mecanismo de cisão da cadeia final (SERRANO et al., 2012; AGUADO et al., 2009).

Por outro lado, apesar de ser obtido com baixos rendimentos, a produção de hidrogênio é significativamente aumentada na presença dos catalisadores, especialmente quando se trabalha com altas massas de catalisadores, sendo este efeito mais pronunciado para o catalisador Beta 18. Esse achado é uma indicação da ocorrência de desidrogenação e reações de transferência de H nessas condições.

Como mostrado na Figura 5.7, a relação CO_2/CO , que é indicativa da extensão das reações de descarboxilação/descarbonilação, tendem a diminuir com a relação C/M de maneira similar para ambas as amostras de Beta. Este achado indica que o aumento das massas de catalisador favorece a remoção de oxigênio através da descarbonilação, provavelmente devido ao consumo em baixas relações C/M dos grupos funcionais que levam ao CO_2 .

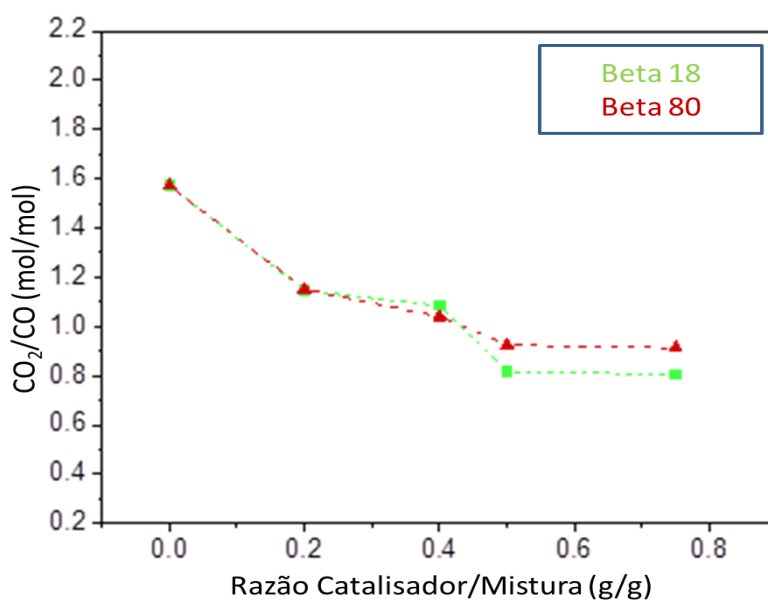


Figura 5.7. Evolução da razão molar CO_2/CO em função da relação catalisador/mistura para ambas amostras Beta na co-pirólise catalítica de Euc/PEBD.

Em termos qualitativos, ambas as amostras de Beta se comportam de forma semelhante quando se varia a massa dos catalisadores. No entanto, algumas diferenças relevantes são observadas entre eles ao avaliar os resultados em detalhes. Assim,

ocorre mais conversão da cera sobre a amostra Beta 18 do que sobre a Beta 80, o que é consistente com a maior concentração de sítios ácidos da primeira. Curiosamente, em baixas e intermediárias proporções de catalisador na mistura, é refletido uma maior produção de bio-óleo* ao invés de maior formação de hidrocarbonetos gasosos sobre o catalisador Beta 18. Assim, para este último material, obtém-se um valor mais alto do rendimento máximo de bio-óleo*, ocorrendo em uma menor relação de catalisador em comparação a Beta 80. Esses resultados podem ser atribuídos à acidez maior, presente na amostra de Beta 18 comparada a Beta 80, conforme anteriormente evidenciado pelos testes TPD de NH_3 , que resultou em uma maior atividade de craqueamento de produção de hidrocarbonetos líquidos.

Os rendimentos globais gasosos são muito semelhantes para ambas as amostras de zeólita (ver Figura 5.5), com exceção dos testes realizados com a maior relação C/M, para os quais a amostra Beta 18 mostra maior produção de gás, em particular de parafinas gasosas e H_2 , denotando que as reações de transferência de hidrogênio ocorrem extensivamente sob essas condições em relação ao catalisador com o teor mais alto de Al. Desta forma, observam-se diferenças notáveis entre as duas amostras de Beta em relação à evolução de hidrocarbonetos gasosos específicos (Figura 5.6 b). Enquanto para o Beta 80 o rendimento dos hidrocarbonetos gasosos aumenta continuamente com a relação catalisador/mistura, um máximo no rendimento de propileno é observado quando se utiliza Beta 18. Este achado evidencia que esta olefina leve é consumida e participa como reagente em alguma transformação química mais relevante que ocorre no sistema, de acordo com o esquema resumido na Figura 5.8: i) saturação por transferência de -H; ii) oligomerização/ciclização/aromatização (SERRANO et al., 2012) e iii) formação de hidrocarbonetos aromáticos através de reações de Diels-Alder com furanos (ZHANG et al., 2016; SETTLE et al., 2017). As rotas i) e ii) foram propostas para ocorrer na conversão de plásticos poliolefínicos sobre catalisadores zeolíticos (SERRANO et al., 2012), não sendo completamente independentes, já que a etapa final de aromatização em ii) é esperada para fornecer a maior parte do hidrogênio necessário para reações de transferência de H em i). Este esquema está de acordo com o fato de que a produção aumentada de hidrocarbonetos aromáticos observada em altas ocorrências de C/M simultaneamente com um forte aumento no rendimento de parafinas e H_2 na fração de gás. Da mesma forma, a via iii)

é de grande interesse no sistema aqui investigado, pois envolve a reação entre compostos provenientes da transformação dos dois tipos de materiais presentes na alimentação: poliolefina (PEBD) e lignocelulose (Eucalipto). A presença de uma maior concentração de sítios ácidos em Beta 18, em comparação com Beta 80, concorda bem com a sua atividade aumentada para a conversão das olefinas leves em altas relações C/M, resultando assim no máximo observado para o propileno em relação ao primeiro.

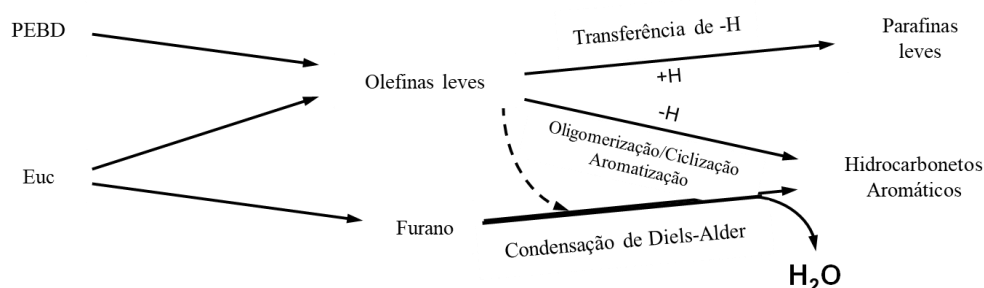


Figura 5.8. Principais vias de reação envolvendo olefinas leves durante a copirólise catalítica Euc/PEBD sobre a zeólita Beta.

Como mostrado na Tabela 5.5, além do carbono e do hidrogênio, o coque depositado sobre os dois catalisadores zeolíticos possui relativamente pouco oxigênio e uma pequena quantidade de nitrogênio. Algumas modificações na composição do coque ocorrem quando se varia a relação C/M, com aumento do teor de carbono e redução da proporção de oxigênio, enquanto os teores de hidrogênio e nitrogênio são menos afetados. Estes resultados podem estar diretamente relacionados com a menor concentração de compostos orgânicos oxigenados presentes no sistema reacional à medida que a porcentagem do catalisador é aumentada, o que por sua vez reflete-se na composição do coque depositado sobre as zeólitas Beta.

Tabela 5.5. Quantidade e composição elementar do coque depositado sobre as amostras de Beta em função da relação catalisador/mistura (C/M) na co-pirólise catalítica Euc/PEBD.

Amostra	Massa de catal. (g)	Coque (g/g cat.) ^a	C (wt%) ^b	H (wt%) ^b	N (wt%) ^b	O (wt%) ^b
Beta 18	0,8	0,353	79,70	10,08	0,48	9,09
Beta 80	0,8	0,188	80,57	10,41	0,39	8,63
Beta 18	1,6	0,237	82,17	9,59	1,22	7,02
Beta 80	1,6	0,179	84,51	9,50	1,03	4,96
Beta 18	2,0	0,203	84,39	9,62	1,04	4,95
Beta 80	2,0	0,165	87,14	9,43	1,10	2,33
Beta 18	3,0	0,139	86,93	9,46	1,36	2,25
Beta 80	3,0	0,137	87,73	9,06	1,20	2,01

^a Termogravimetria

^b Análise Elementar

Fonte: Próprio autor.

Como ilustrado na Figura 5.9, mudanças importantes ocorrem na composição elementar da fração de bio-óleo* ao aumentar a relação C/M. Este gráfico representa a evolução da composição do produto obtido em termos da chamada “relação H/C efetiva” (CHEN, KOENING, e DEGNAN, 1986), definida como $(H - 2O) / C$, versus a relação O/C. Ao aumentar a massa do catalisador, a fração orgânica líquida contém progressivamente menos oxigênio e mais hidrogênio, com uma diminuição da relação O/C e um aumento da relação H/C efetiva, aproximando-se dos valores típicos dos combustíveis derivados de fósseis. A maioria dos pontos está alinhada na mesma linha, mostrando que ambos catalisadores Beta provocam variações muito similares na composição elementar do bio-óleo*.

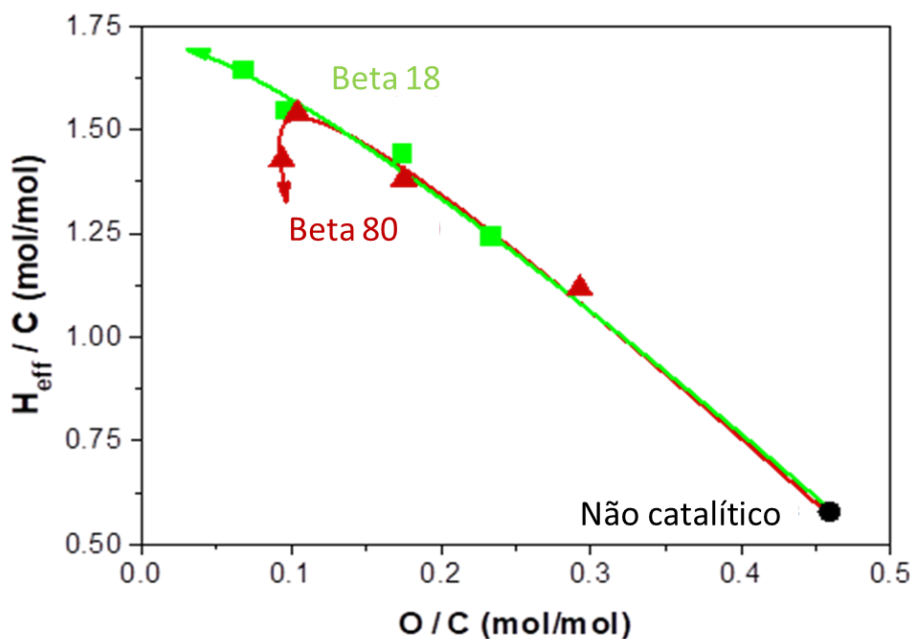


Figura 5.9. Diagrama de Van-Krevelen obtido na co-pirólise catalítica de Euc/PEBD em diferentes proporções de catalisador/mistura (C/M) sobre as amostras de Beta.

Por outro lado, deve-se levar em conta que o processo de melhoramento da fração de bio-óleo* é acompanhado por mudanças significativas no rendimento líquido. Desta forma, a relação entre o teor de oxigênio desta fração e sua massa e rendimento de energia química (referente à mistura Euc/PEBD) é mostrada na Figura 5.10. Para ambos os catalisadores é observado um máximo na produção de bio-óleo*. Isto significa que o aumento da relação C/M tem inicialmente um efeito positivo notável na fração do bio-óleo*, uma vez que provoca uma diminuição do seu teor de oxigênio e um aumento do seu rendimento de massa e energia. No entanto, quando esse máximo é ultrapassado, o aumento da relação C/M leva a uma redução acentuada no rendimento da fase orgânica, enquanto o processo de desoxigenação é atenuado. Esses achados podem ser parcialmente racionalizados em termos da extensão das reações de craqueamento: em baixas quantidades de catalisador na mistura se produz mais cera, enquanto que em altas relações C/M se produz mais gases e nenhuma cera. Consequentemente, existe uma razão C/M ótima para cada zeólita com valores de 1,6g

e 2,0 para Beta 18 e Beta 80, respectivamente. Comparando ambos os catalisadores, o maior rendimento de fase orgânica para a relação C/M ótima corresponde à amostra Beta 18, que pode ser atribuída à sua maior concentração de sítios ácidos que promovem reações de craqueamento em hidrocarbonetos líquidos, bem como conversão das olefinas leves através da via de oligomerização/ciclização/aromatização. Em contraste, a condensação de Diels-Alder entre furanos e olefinas leves parece ser uma via mais preferida em relação à amostra Beta 80, como denotado pelo maior grau de desoxigenação do bio-óleo* obtido em altas relações C/M com este catalisador, que possivelmente é atribuído à acidez de Brønsted mais forte. De qualquer forma, deve-se salientar que ambas as amostras de Beta são capazes de produzir fases orgânicas com altos níveis de desoxigenação, atingindo valores do teor de oxigênio abaixo de 10%, mantendo rendimentos de massa e energia relativamente elevados.

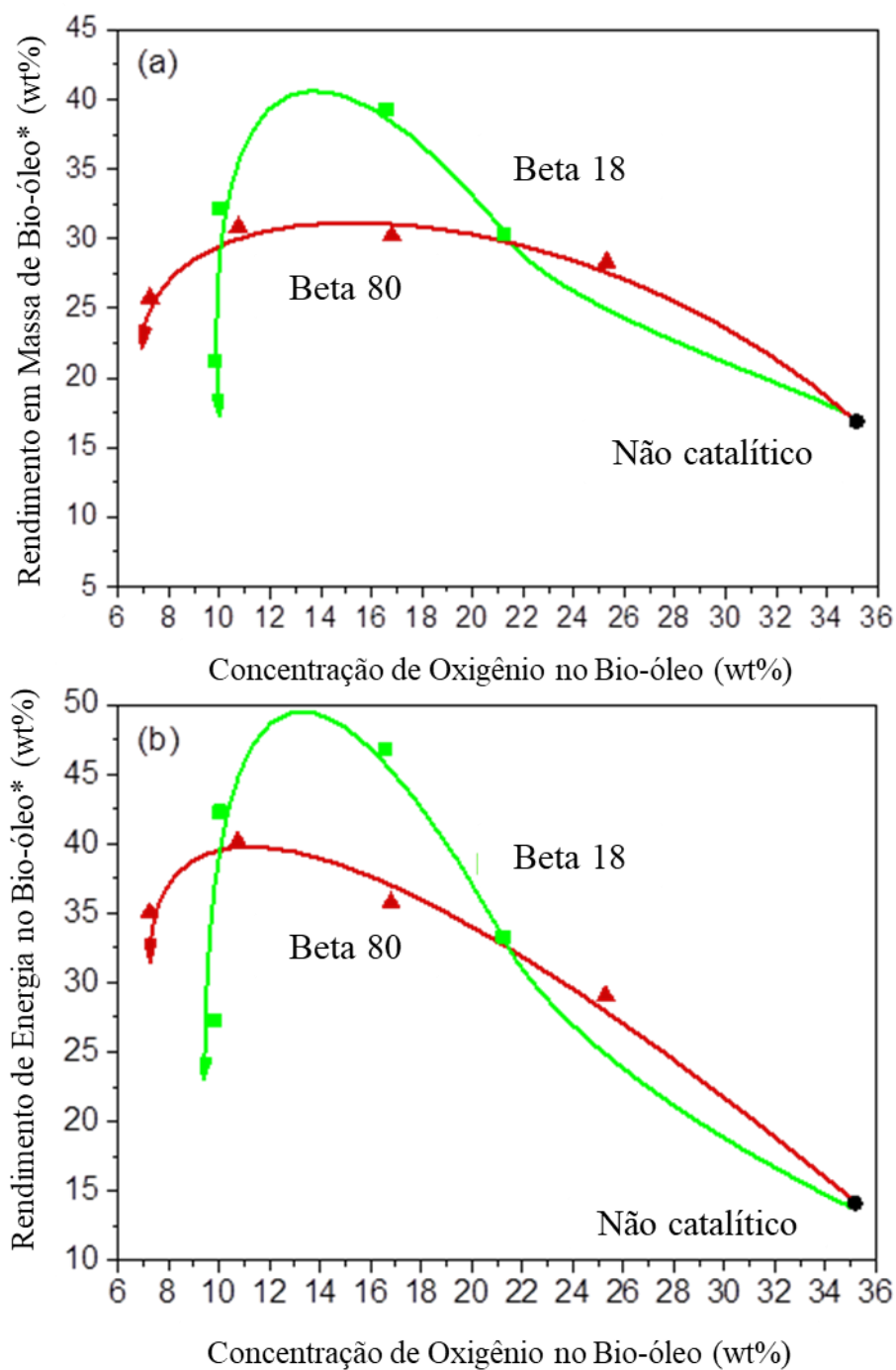


Figura 5.10. Concentração de oxigênio versus massa de Bio-óleo* massa (a) energia (b) rendimentos obtidos em diferentes razões de catalisador/mistura (C/M) na co-pirólise catalítica de Euc/PEBD em ambas amostras Beta.

A Figura 5.11 ilustra como a energia química inicialmente contida na matéria-prima é distribuída entre as diferentes frações, comparando os resultados obtidos com as duas amostras de Beta para $C/M = 0,4$ com as do teste térmico. Para os três experimentos, o rendimento energético do carvão foi muito semelhante, sendo cerca de 20%, pois esta fração é formada na zona térmica do reator. No teste térmico, a cera é responsável pelo maior rendimento energético, seguida de longe pela fração de bio-óleo* e com uma contribuição quase desprezível para os gases. Este quadro muda drasticamente nos testes catalíticos, sendo a fase orgânica a mais importante em termos de rendimento de energia química devido à conversão catalítica da cera em hidrocarbonetos líquidos. No entanto, deve ser levado em conta que nos testes catalíticos aproximadamente 20% da energia química está contida tanto na corrente gasosa quanto no coque depositado sobre o catalisador. Comparando as duas amostras de Beta, o melhor desempenho de Beta 18 é evidenciado a partir deste gráfico, mostrando um rendimento de energia química da fração de bio-óleo* que representa cerca de 48% do que na biomassa/plástico.

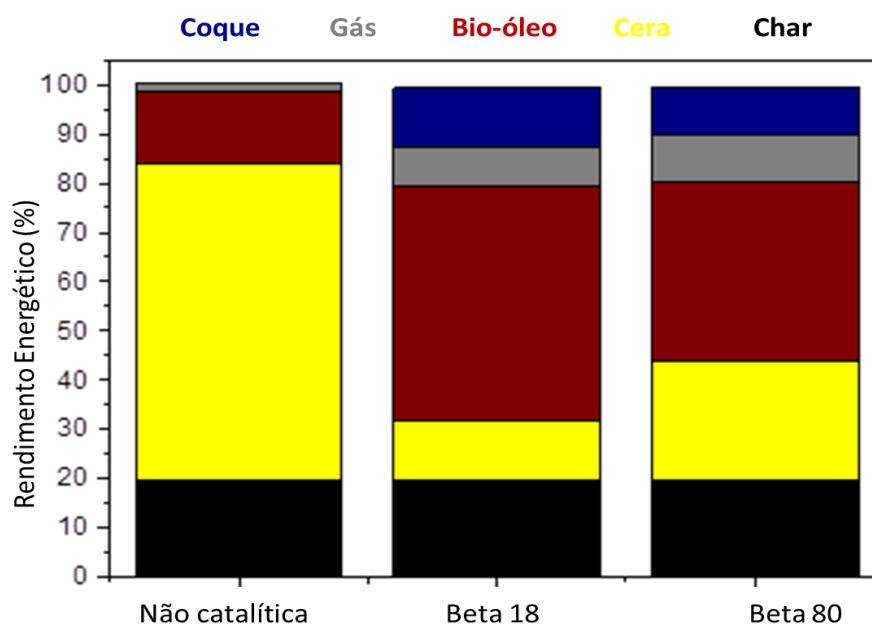


Figura 5.11. Distribuição do rendimento dos produtos químicos entre as diferentes frações obtidas na co-pirólise catalítica Euc/PEBD em ambas amostras de Beta ($C/M = 0,4$).

Os principais tipos de componentes presentes na fase orgânica foram determinados por GC-MS, estando os resultados ilustrados na Figura 5.12 agrupados por famílias: ácidos carboxílicos (AC), oxigenados leves (Ox. leves), furanos, açúcares, aromáticos oxigenados (Ar.-Ox.) e hidrocarbonetos aromáticos (HC-Ar.), alifáticos (Alif.) e desconhecidos (Desc.). Deve-se notar que estes resultados devem ser interpretados em termos semi-quantitativos, porque o gráfico é expresso como % da área de CG-MS, enquanto é sabido que uma parte dos componentes no bio-óleo*, principalmente oligômeros da conversão de lignocelulose, não pode ser detectado por esta técnica.

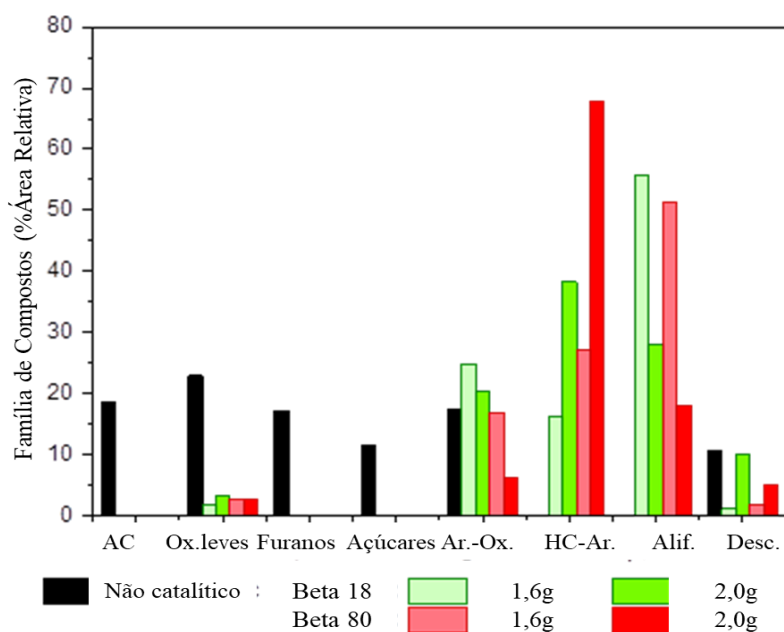


Figura 5.12. Componentes, agrupados por famílias, presentes na fração de bio-óleo* (análise CG-MS) obtidos na co-pirólise catalítica Euc/PEBD em ambas as amostras de Beta (C/M = 0,4 e 0,5). Como referência, a composição do bio-óleo* térmico também está incluída.

Uma ampla distribuição de produto é obtida no caso do experimento térmico, com quantidades significativas das diferentes famílias de compostos oxigenados presentes, enquanto quase nenhum hidrocarboneto foi detectado no bio-óleo térmico. Uma mudança acentuada na composição da fração líquida orgânica ocorre ao incorporar as amostras de Beta no sistema de reação. Neste caso, os hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos tornam-se os principais componentes, enquanto várias das outras famílias estão ausentes, mostrando a alta atividade catalítica da zeólita Beta para a conversão de compostos oxigenados. Em particular, AC, Furanos e açúcares foram quase completamente transformados pelos catalisadores Beta. O aumento da relação C/M leva a uma maior concentração de hidrocarbonetos aromáticos, em detrimento dos alifáticos, o que é um resultado esperado, uma vez que os primeiros são produtos finais das vias de oligomerização/ciclização/aromatização e Diels-Alder.

Curiosamente, algumas diferenças podem ser apreciadas na distribuição do produto de ambas as amostras de catalisador, principalmente no que diz respeito à proporção relativa de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Assim, o Beta 80 é mais seletivo para a produção de aromáticos, enquanto o bio-óleo* obtido sobre o Beta 18 contém mais hidrocarbonetos alifáticos. Estes resultados podem ser atribuídos às diferenças existentes entre a concentração no local ácido e a força ácida de ambas as amostras. A acidez mais forte de Beta 80 leva a uma maior atividade de aromatização, enquanto a maior concentração de sítios ácidos leves em Beta 18 favorece reações de oligomerização de olefinas leves em maior extensão do que as de aromatização.

Capítulo VI

Conclusões

6. Conclusões

Diante dos resultados discutidos é visto que a caracterização das amostras de zeólita Beta (Beta 18 e Beta 80) mostrou que elas possuem propriedades convenientes para o processamento de compostos volumosos, como é o caso daqueles derivados da conversão térmica de lignocelulose e poliolefinas.

As diferentes razões Si/Al dos catalisadores auxiliaram na eficiência para a co-pirólise catalítica de misturas de lignocelulose (Eucaliptos) e poliolefina (polietileno de baixa densidade, PEBD) em uma fração líquida (bio-óleo*) rica em hidrocarbonetos. A variação da concentração do sítio ácido Beta, bem como da relação catalisador/mistura (C/M), permitiu maximizar o rendimento da fração bio-óleo*, enquanto diminuiu seu conteúdo de oxigênio e, portanto, aproximou-se da composição elementar dos combustíveis fósseis.

Os produtos obtidos pela co-pirólise da mistura Euc/PEBD foram os seguintes: carvão (formado na seção térmica do reator), coque (depositado sobre o catalisador), cera, bio-óleo*, água e gases. Enquanto o rendimento do carvão foi similar em todas as experiências (incluindo um teste térmico puro), uma vez que é formado na zona não catalítica, o rendimento do coque aumentou com o carregamento do catalisador. Ao trabalhar com baixa quantidade de catalisador na mistura, a fração de cera representou o produto principal, mas foi rapidamente convertida em hidrocarbonetos líquidos e gasosos ao aumentar a massa do catalisador. O rendimento da fração de bio-óleo* apresentou um máximo quando se utilizou 1,6g (40%) de Beta 18 e sua concentração de oxigênio foi progressivamente diminuída. Consequentemente, ajustando o valor da porcentagem do catalisador, foi possível aumentar tanto a quantidade como a qualidade do bio-óleo* produzido em comparação com o teste térmico de referência.

Comparando as duas amostras de zeólita, o material com menor relação Si/Al (Beta 18) levou a um valor mais alto do rendimento máximo do bio-óleo*. Curiosamente, diferenças importantes podem ser apreciadas na composição do bio-óleo em função do teor de Alumínio e, portanto, da acidez das amostras de zeólita, principalmente em relação à proporção relativa de hidrocarbonetos aromáticos e

alifáticos. Assim, a acidez mais forte de Beta 80 leva a uma maior atividade de aromatização, enquanto a maior concentração de sítios ácidos leves em Beta 18 favorece reações de oligomerização de olefinas leves em hidrocarbonetos alifáticos em maior extensão do que as de aromatização.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. A review on co-pyrolysis of biomass: a optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, v.87, p.71-85, 2014.

ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire. *Energy Convers. Manage*, v.99, p.334-345, 2015.

AGÊNCIA BRASIL: Aumento para 10% do percentual de biodiesel no diesel entra em vigor. Brasil, março de 2018. Base de dados. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2018-03/aumento-para-10-do-percentual-de-biodiesel-no-diesel-entra-em-vigor>>. Acessado em: 13 de setembro de 2018.

AGUADO, J.; et al. Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v.85, p.352–358, 2009. doi:10.1016/j.jaap.2008.10.009.

AHTIKOSKI, A.; et al. Economic viability of utilizing biomass energy from young stands-The case of Finland, *Biomass and Bioenergy*, v.32, p. 988–996, 2008. doi:10.1016/j.biombioe.2008.01.022.

ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews*, v.41, p.8075-8098, 2012.

ALVAREZ, J.; et al. Hydrogen production from biomass and plastic mixtures by pyrolysis-gasification, *Int. J. Hydrogen Energy*, v.39, p.10883–10891, 2014. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.04.189.

AMUTIO, M.; et al. Fast pyrolysis of eucalyptus waste in a conical spouted bed reactor. *Bioresource Technology*, v.194, p. 225-232, 2015.

ANUÁRIO estatístico da ABRAF 2013: ano base 2012. Brasília, DF: ABRAF, 2013. Disponível em: www.abraflor.org.br

AYSU, T.; et al. Bio-oil proction via catalytic pyrolysis of anchusa azurea: effects of operating conditions on product yields and chromatographic characterization. *Bioresour Technol*, v.205, p.7-14, 2016.

AYSU, T.; SANNA, A. Nannochloropsis algae pyrolysis with caria-based catalysts for production of high-quality bio-oils. *Bioresource Technology*, v.194, p.108-116, 2015.

BEREENGUER, A. et al. Catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol over Ni2P/hierarchical ZSM-5, *Catalysis Today*, v.304, p.72-79, 2018.

BEZERRA, F. A; et al. Catalytic pyrolysis of LDPE using modified vermiculite as a catalyst. *Polímeros*, v.26, p.55-59, 2016.

BI, Y.; et al. Catalytic Fast Pyrolysis of Kraft Lignin over Hierarchical HZSM-5 and H β Zeolites, *Catalysts*, v.8, p. 82, 2018.

BILDIRICI, M.E., Economic growth and biomass energy, *Biomass and Bioenergy*, v.50, p.19–24, 2013. doi:10.1016/j.biombioe.2012.09.055.

BIODIESEL MAGAZINE, “Report: 12 billion gallons of biodiesel by 2020”, <http://www.biodieselmagazine.com/articles/4080/report-12-billion-gallons-of-biodiesel-by-2020>, 2010.

BORADE, R. B., CLEARFIELD, A., “Characterization of acid sites in Beta and ZSM-20 zeolites”, *The Journal of Physical Chemistry* 96, 6729, 1992.

BOZKURT, P. A.; TOSUN, O.; CANEL, M. The synergistic effect of co-pyrolysis of oil shale and low density polyethylene mixtures and characterization of pyrolysis liquid. *Journal of the Energy Institute*, v.90, p.355-362, 2017.

BOZSO F., et al. Interaction of nitrogen with iron surfaces: I. Fe (100) and Fe (111). *Journal of Catalysis* v.49, p.18-41, 1977.

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae - a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v.14, p.557, 2010.

BRIDGWATER A. V., MEIER D., RADLEIN D., An overview of fast pyrolysis of biomass, *Org. Geochem.* v.30, p. 1479–1493, 1999. doi:10.1016/S0146-6380(99)00120-5.

BRIDGWATER A.V., Biomass for energy, *Sci. Food Agric.* v.86, p. 1755–1768, 2006.

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

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309, 1938.

BU, Q.; et al. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresour. Technol*, v.124, p.470-477, 2012.

BULUSHEV, D.A.; ROSS, J.R.H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review, *Catal. Today*, v.171, p.1–13, 2011.

CALDEIRA, V. P. S. *Síntese e caracterização de zeólita beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD*. 2013. 143f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal/RN.

CALVO-FLORES, F. G.; DOBADO, J. A. Lignin as renewable raw material. *ChemSusChem*, v.3, p.1227-1235, 2010.

CAMBLOR, M. A.; et al. Synthesis of nanocrystalline zeolite beta in the absence of alkali metal cations. *Microporous Mater.*, v.105, p.341-348, 1997.

CAMBLOR, M. A; CORMA, A.; VALENCIA, S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Microp. Mesop. Mater.*, v. 25, p. 59–74, 1998.

CARDOSO, D. *Introdução à catálise heterogênea*. 1ª Edição. Editora São Carlos: Gráfica da Universidade de São Carlos, 1987.

CHEN, W.; et al. Co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene: synergistic effect and oil characterization. *Energy Convers. Manage.* v.112, p.41-48, 2016.

CHEN, N.Y.; KOENING, L.R.; DEGNAN, T. Liquid fuel from carbohydrates, *Chem. Tech.*, v.16, p.506–511, 1986.

CORMA, A., et al. A new continuous laboratory reactor for the study of catalytic cracking, *Appl. Catal. A*, 232, 247, 2002.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros. Ciência e Tecnologia*, v.13, n.1, p.1-13, 2003.

COUTO, L.; MULLER, M. D. *Biomassa para energia: Florestas Energéticas no Brasil*. São Paulo: Editora Unicamp, cap.4, p. 93, 2009.

DIEBOLD, J. P. *A review of the chemical and phisycal mechanism of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils*. Colorado: NREL, 2000.

EASTERLY, J.L.; BURNHAM, M.. Overview of Biomass and Waste Fuel for Power Production, *Biomass and Bioenergy*. v.10, p.79–92, 1996.

EMBRAPA: Transferência de tecnologia florestal: cultivo de eucalipto em propriedades rurais: diversificação da produção e renda. Emiliano Santarosa, Joel Ferreira Penteadó Júnior, Ives Clayton Gomes dos Reis Goulart, editores técnicos, 2014. Brasília, DF. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/121607/1/Apostila-Serie-TT-Eucalipto.pdf>>. Acesso em: 18 de junho de 2018.

EOM, I.-Y.; et al. Comparison of pyrolytic products produced from inorganic-rich and demineralized rice straw (*oryza sativa* L.) by fluidized bed pyrolyzer for future biorefinery. *Bioresour. Technol.*, v.128, p.664–672, 2013.

FERMOSO, J.; et al. Lamellar zeolites and MgO and ZnO modified ZSM-5 columns for fast catalytic pyrolysis of eucalyptus wood chips. *Catalysis Today*, v.277, p.171-181, 2016.

FERRARA, F.; et al. Pyrolysis of coal, biomass and their blends: performance assessment by thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.*, v.171, p.433-441, 2014.

FRANCO, G. C. P. *Estudo sobre a síntese da zeólita Beta na presença de íons fluoreto*. 2013. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos/SP.

GABRIENKO, A. A.; et al. Strong acidity of silanol groups of zeolite beta: Evidence from the studies by IR spectroscopy of adsorbed CO and ¹H MAS NMR. *Microporous Mesoporous Mater.*, v.131, p.210-216, 2010.

GARCÍA-MUÑOZ, R.A.; et al. Remarkable catalytic properties of hierarchical zeolite-Beta in epoxide rearrangement reactions, *Catal. Today*, v.243, p. 141–152, 2015.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, Research Article, v.3, n.7, e1700782, 2017.

GUAN, Y; et al. Co-pyrolysis behaviors of energy grass and lignite. *Energy Convers. Manage*, v.93, p.132-140, 2015.

GUILLAIN, M. et al. Attrition-free pyrolysis to produce bio-oil and char, *Bioresour. Technol*, v.100, p.6069–6075, 2009. doi:10.1016/j.biortech.2009.06.085.

HASSAN, H.; KIM, J. K.; HAMEED, B. H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. *Bioresource Technology*, v.221, p.645-655, 2016.

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

HERNÁNDEZ, C. O. *Desarrollo de Catalizadores Bifuncionales Selectivos para la Producción de Diésel Renovable Mediante el Proceso de Hidrodesoxigenación de Ésteres Metílicos*. 2015. 325f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Ambiental) - Universidad Rey Juan Carlos, Madrid/Espanha.

HERNANDO, H.; et al. Assessing biomass catalytic pyrolysis in terms of deoxygenation pathways and energy yields for the efficient production of advanced biofuels, *Catal. Sci. Technol.* v.6, p. 2829–2843, 2016. doi:10.1039/C6CY00522E.

HERNANDO, H.; et al. Biomass catalytic fast pyrolysis over hierarchical ZSM-5 and beta zeolites modified with Mg and Zn oxides, biomass convers. *Biorefinery*, 7, p. 289-304, 2017.

HERNANDO, H.; et al. Performance of MCM-22 zeolite for the catalytic fast-pyrolysis of acid- washed wheat straw. *Catalysis Today* v.304, p.30-38, 2018.

HIGGINS J. B.; LA PIERRE; SCHLENKER, R. B. The framework topology of zeolite beta. *Zeolites*, v.8, n.6, p.446-452, 1988. <<https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/gazzoni/quarta-geracao/biocombustiveis-210110.htm>>. Acesso em: 11 de junho de 2018.

HUANG, Y-F; et al. Microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass: Heating performance and reaction kinetics. *Energy*, v.100, p.137-144, 2016.

ISAHAK, W. N. R. W.; et al. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, v.16, p.5910-5923, 2012.

JACOBUS, C. J.; et al. On the remarkable behaviour of zeolite Beta in acid catalysis. *Catalysis Today*, v.38, p.205-212, 1997.

JAGIELLO, J.; THOMMES, M.; Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂ and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon*, 42, 1227, 2004.

JOHANNES, I.; THIKMA, L.; LUIK, H. Synergy in co-pyrolysis of oil shale and pine sawdust in autoclaves. *J. Anal. Appl. Pyrol.* v.104, p.341-352, 2013.

KANAZIREV, V.; PRICE, G. L. The effect of O₂ on the thermal activation of zeolite beta. *Journal of Catalysis*, v.161, p.156-163, 1996.

KIM, J. W.; et al. Preparation and characterization of zeolite catalysts for etherification reaction. *Catal. Today*, v.87, p.195-203, 2003.

KIM, B.S.; et al. Catalytic Copyrolysis of Cellulose and Thermoplastics over HZSM-5 and HY, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, v.4, p.1354–1363, 2016. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01381.

KIM, Y.-M.; et al. *In-Situ* Catalytic Pyrolysis of Dealkaline Lignin Over MMZ-H β , *J. Nanosci. Nanotechnol*, v.17, p.2760–2763, 2017.

KLEMM, D.; et. al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem.*, v.44, p.3358-3393, 2005.

KRERKKAIWAN, S.; et al. Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal. *Fuel Process. Technol.* v.115, p.11-18, 2013.

KUMAR, G.; PANDA, A. K.; SINGHA, R. K. Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v.38, n.2, p.162-167, 2010.

KUNWAR, B.; et al. Plastic to fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.54, p.421-428, 2016.

LEE, H.W.; et al. Production of aromatic hydrocarbons via catalytic co-pyrolysis of torrefied cellulose and polypropylene, *Energy Convers. Manag.*, v.129, p.81–88, 2016.

LI, X., et al. Improving the aromatic production in catalytic fast pyrolysis of cellulose by co-feeding low-density polyethylene. *Applied Catalysis A: General*, v.455, p.114-121, 2013.

LI, X.; et al. Enhancing the production of renewable petrochemicals by co-feeding of biomass with plastics in catalytic fast pyrolysis with ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*. v.81, p.173-182, 2014.

LIU, C.; et al., Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem. Soc. Rev.*, v.43, p.7594–7623, 2014.

LU, P.; et al. Synergistic effects on char and oil produced by the co-pyrolysis of pine wood, polyethylene and polyvinyl chloride, *Fuel*, v.230, p.359–367, 2018. doi:10.1016/j.fuel.2018.05.072.

MAMAEVA A.; et al. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for production of phenolic-rich bio-oil. *Bioresource Technology*, v.211, p.382-389, 2016.

MIHALCIK D.J., MULLEN C.A., BOATENG A.A., Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. v.92, p.224–232, 2011. doi:10.1016/j.jaap.2011.06.001.

MISKOLCZI, N.; ATES, F. Thermo-catalytic co-pyrolysis of recovered heavy oil and municipal plastic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.117, p.273-281, 2016.

MUKARAKATE, C.; et al. Real-time monitoring of the deactivation of HZSM-5 during upgrading of pine pyrolysis vapors, *Green Chem*. v.16, p.1444–1461, 2014. doi:10.1039/C3GC42065E.

MUSHTAQ F.; MAT R.; ANI, F. N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.39, p.555-574, 2014.

NEWSAM, J. M.; et al. Structural characterization of zeolite beta. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v.420, p.375-405, 1988.

OLIVEIRA, J. L.; et al. Characterization and mapping of waste from coffee and eucalyptus production in Brazil for thermochemical conversion of energy via gasification. *Renew Sustain Energy Rev*, v.21, p. 52-58, 2013.

OLIVEIRA, J. L.; et al. Gasification of waste from coffee and eucalyptus production as an alternative source of bioenergy in Brazil. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, v.27, p.159-166, 2018.

OLSON, D. H.; et al. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry*, v.85, p.2238, 1981.

PANDA, A. K.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: a suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective. *Renew Sust Energy Rev*, v.14, p. 233–248, 2010.

PAWELEC, B.; et al. Simultaneous 1-pentene hydroisomerisation and thiophene hydrodesulphurization over sulphided Ni/FAU and Ni/ZSM-5 catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* v.262, p.155-166, 2004.

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. *Talanta*, v.144, p.696-703, 2015.

ROCHMAN, C.M.; et al., Classify plastic waste as hazardous, *Nature*. v.494, p.169–171, 2013. doi:10.1038/494169a.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. *Nature*, v.454, p.841-845, 2008.

SERRANO, D. P. et al. Crystallization mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium. *Microp. Mesop. Mater.* v. 46, p. 35-46, 2001.

SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M. Developing advanced catalysts for the conversion of polyolefinic waste plastics into fuels and chemicals. *ACS Catalysis*, v.2, p.1924-1941, 2012.

SERRANO-RUIZ, J. C.; DUMESIC, J. A. Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. *Energy Environ. Sci.* v.4, p.83-99, 2011.

SETTLE, A. E.; et al. Heterogeneous Diels-Alder catalysis for biomass-derived aromatic compounds, *Green Chem*, v.19, p. 3468–3492, 2017. doi:10.1039/c7gc00992e.

SHANG-BIN LIU; WU, J-F.; MA, L-J. On the thermal stability of zeolite beta. *Journal of Catalysis* v.132, p.423 – 439, 1991.

SHARUDDIN, S. D. A.; et al. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, v.115, p.308-326, 2016.

SIMON-MASSERON, A.; et al. Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites. *Appl. Catal. A: Gen*, v.316, p.75-82, 2007.

STOCKER, M.; Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials. *Angew. Chem.*, v.47, p.9200-9211, 2008.

TAARNING, E.; et al. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals. *Energy Environ. Sci.*, v.4, p.793-804, 2011.

THOMMES, M. Textural characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption. *Introduction to zeolites science and practice*. 3 ed. Reino Unido: Elsevier B.V., 2007, Capítulo 15, p.495-523.

VITOLO S., et al. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites, *Fuel*, v.78, p.1147–1159, 1999.

ZAKZESKI, J.; et al. The catalytic valorization of lidnin for the production of renewable chemicals, *Chemical Review*, v.110, p.3552-3599, 2010.

ZHANG, X; et al. Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors over CaO and Fe(III)/CaO catalysts. *Journal of Analytical. Applied Pyrolysis*, v.108, p.35-40, 2014.

ZHANG, B.; et al. Microwave-assisted catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production using chemical vapor deposition modified HZSM-5 catalyst. *Bioresour. Technol.*, v.197, p.79-84, 2015.

ZHANG, X., et al. Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review. *Green Chemistry*, n.18, p.4145-4169, 2016.

ZHANG, X., et al. Optimizing carbon efficiency of jet fuel range alkanes from cellulose co-fed with polyethylene via catalytically combined processes, *Bioresour. Technol.*, v.214, p.45–54, 2016. doi:10.1016/j.biortech.2016.04.086.

ZHAO, Y.; LV X.; NI, H.; Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review, *Chemosphere*, v.209, p.707–720, 2018. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.06.095.

ZHENG, Y.; et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Prog. Energy Combust. Sci.*, v.42, p.35-53, 2014.

ZHENG, Y.; et al. Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v.133, p.185-197, 2018.

WADLINGER, R. L.; KERR, G. T.; ROSINSKI, E. J. Catalytic composition of a crystalline zeolite. *United States Patent Office*, 1967.

WANG, K.; et al. The deleterious effect of inorganic salts on hydrocarbon yields from catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass and its mitigation. *Applied Energy*, v.148, p.115-120, 2015.

WEBB, P. A.; ORR, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. 1 ed. Austrália: Norcross, Ga.: Micromeritics Instruments Corporation, 1997.

WIGLEY, T.; YIP, A. C. K.; PANG S. The use of demineralisation and torrefaction to improve the properties of biomass intended as a feedstock for fast pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.113, p.296–306, 2015.

YANG, J.; et al. Fast co-pyrolysis of low density polyethylene and biomass residue for oil production. *Energy Convers. Manage*, v.120, p.422-429, 2016.

YILDIZ, G.; et al. Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.168, p.203-211, 2015.

VIVIANE, G. T.; FERNANDA, M. B. C.; AILTON, S. G. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Química Nova*, v. 24, n.6, 2001.

XIONG, B.; et al. Temperature-Microstructure mapping of the initiation of the plastic deformation processes in polyethylene via in situ WAXS and SAXS. *Macromolecules*, v.48, p.5267-5275, 2015.

XUE, Y.; et al. Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor. *Fuel*, v.156, p.40-46, 2015.