

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Estudo da conversão térmica e termocatalítica para pirólise de óleo de licuri
(*Syagrus Coronata*) utilizando KIT-6 funcionalizado com níquel e
molibdênio

Gabriela da Silva Lemos

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, outubro de 2023

Gabriela da Silva Lemos

**ESTUDO DA CONVERSÃO TÉRMICA E TERMOCATALÍTICA PARA PIRÓLISE
DE ÓLEO DE LICURI (*Syagrus Coronata*) UTILIZANDO KIT-6 FUNCIONALIZADO
COM NÍQUEL E MOLIBDÊNIO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Amanda Duarte Gondim

NATAL/RN

2023

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco Gurgel de Azevedo - Instituto Química - IQ

Lemos, Gabriela da Silva.

Estudo da conversão térmica e termocatalítica para pirólise de óleo de licuri (*Syagrus Coronata*) utilizando KIT-6 funcionalizado com níquel e molibidênio / Gabriela da Silva Lemos. - Natal: UFRN, 2024.

93 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).
Orientação: Profa. Dra. Amanda Duarte Gondim.

1. Química - Dissertação. 2. Hidrocarbonetos Renováveis - Dissertação. 3. *Syagrus Coronata* - Dissertação. 4. KIT-6 - Dissertação. 5. Estudo Cinético - Dissertação. I. Gondim, Amanda Duarte. II. Título.

RN/UF/BSIQ

CDU 54(043.3)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS Nº 35920/2023 - PPGQ/CCET (12.88.00.05)

Nº do Protocolo: 23077.152454/2023-71

Natal-RN, 23 de outubro de 2023.

GABRIELA DA SILVA LEMOS

Estudo da conversão térmica e termocatalítica do óleo de licuri (*Syagrus Coronata*) utilizando KIT-6 para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química

Aprovada em: 19 de outubro de 2023

Comissão Examinadora:

Dra. AMANDA DUARTE GONDIM - UFRN (Orientadora)

Dr. ANTONIO SOUZA DE ARAUJO - UFRN - Interno

Dra. EDJANE FABIULA BURITI DA SILVA - Estácio - Externa à Instituição

Dra. FABÍOLA CORREIA DE CARVALHO - ISI-ER - Externa à Instituição

Documento não acessível publicamente

(Assinado digitalmente em 23/10/2023 10:38)

AMANDA DUARTE GONDIM
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: ###408#8

(Assinado digitalmente em 23/10/2023 09:02)

ANTONIO SOUZA DE ARAUJO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: ###05#9

(Assinado digitalmente em 23/10/2023 14:40)

EDJANE FABIULA BURITI DA SILVA

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.344-##

(Assinado digitalmente em 23/10/2023 08:39)

FABÍOLA CORREIA DE CARVALHO

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.134-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrn.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **35920**, ano: **2023**, tipo: **DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS**, data de emissão: **23/10/2023** e o código de verificação: **f16bbac472**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus pelo dom da vida. A Ele, toda a gratidão por ser o caminho nos momentos de incertezas e por ser o refúgio nos momentos necessários.

Aos meus pais, Antonio (*in memoriam*) e Eliane, pelos valores, ensinamentos e amor que transmitiram ao longo da vida. À minha irmã, Thamires, pelo carinho singular e por todos os momentos que compartilhamos juntas. A vocês três sou grata por todo incentivo e apoio diante das minhas conquistas e, também, por terem me dado força para continuar diante dos momentos difíceis.

Aos grandes amigos que a vida me proporcionou, Franklyn, Idiamara, Tatyane e Gabriel. Obrigada por serem os melhores que eu poderia ter.

À minha orientadora, Amanda Gondim pela oportunidade, ensinamentos e confiança. És fonte de admiração e inspiração.

À minha amiga de curso, de laboratório e da vida, Alyxandra. Não há palavras que possam expressar o quão grata eu sou por você ter me ajudado a chegar até aqui.

A todos os colegas que fazem ou fizeram parte da comunidade do LABPROBIO/NUPPRAR. Obrigada pelos momentos de convivência, contribuição, amizade e carinho trocados durante esses anos. Com vocês a rotina se tornou mais leve e vou ter sempre um pouquinho de cada um guardado comigo.

Ao Laboratório de Peneiras Moleculares, ao Departamento de Materiais e ao Instituto de Química por parte das análises realizadas.

À fonte financiadora CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

A utilização de combustíveis derivados de fontes fósseis tem ocasionado grandes desafios globais, sendo relevante o desenvolvimento de pesquisas em busca de recursos energéticos renováveis. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a potencialidade do óleo de licuri (*Syagrus Coronata*) para pirólise a partir da sua conversão térmica e termocatalítica utilizando catalisadores de níquel e molibdênio suportados em KIT-6. Os catalisadores foram caracterizados por Difractometria de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Fluorescência de Raios-X (FRX). A partir da caracterização dos materiais, constatou-se que o KIT-6 apresentou estrutura bem ordenada e que se manteve estável após a impregnação dos metais ao suporte. Um estudo térmico e termocatalítico foi realizado através dos dados termogravimétricos obtidos nas razões de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C/min, onde notou-se uma maior conversão quando a amostra é aquecida mais lentamente. Através do estudo cinético aplicando o modelo de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), verificou-se com base nos valores do coeficiente de correlação (R^2) que o modelo KAS melhor se adequa ao processo de degradação térmica e termocatalítica do óleo de licuri. Os ensaios foram rotulados no formato OLKX, onde “OL” é o acrônimo do óleo de licuri, “K” faz referência ao material KIT-6 e “X” representa os metais que foram enxertados no suporte. Dessa maneira, OL, OLK, OLKNi, OLKMo e OLKNiMo exibiram, respectivamente, médias de energia de ativação aparente (E_a) de 75.63; 102.49; 78.11; 85.57 e 122.11 kJ/mol. Esses resultados sugerem que reações complexas ocorreram na presença dos catalisadores, levando a um aumento dos valores de E_a em relação ao ensaio térmico do óleo. Ao analisar os parâmetros termodinâmicos, observou-se que ΔH e ΔG apresentaram valores positivos, indicando que o processo de degradação térmica e termocatalítica do óleo de licuri é endotérmico e não ocorre espontaneamente. Além disso, valores negativos de ΔS apontam que a biomassa está próxima ao seu equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, os resultados deste estudo sugerem que o óleo de licuri tem potencial para ser utilizado como matéria prima para pirólise.

Palavras-chave: hidrocarbonetos renováveis; *Syagrus Coronata*; KIT-6; estudo cinético.

ABSTRACT

The use of fuels derived from fossil sources has caused major global challenges, and the development of research in search of renewable energy resources is relevant. Therefore, the present work aims to evaluate the potential of licuri oil (*Syagrus Coronata*) for pyrolysis based on its thermal and thermocatalytic conversion using nickel and molybdenum catalysts supported on KIT-6. The catalysts were characterized by X-Ray Diffractometry (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS) and X-Ray Fluorescence (XRF). From the characterization of the materials, it was verified that the KIT-6 presented a well-ordered structure and that it remained unchanged after the impregnation of the metals to the support. A thermal and thermocatalytic study was carried out using thermogravimetric data obtained at heating rates of 10, 20, 30 and 40 °C/min, where a greater conversion was noted when the sample was heated more slowly. Through the kinetic study applying the Ozawa-Flynn-Wall (OFW) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) model, it was verified based on the values of the correlation coefficient (R^2) that the KAS model best suits the process of thermal and thermocatalytic degradation of licuri oil. The assays were labeled in the OLKX format, where "OL" is the acronym for licuri oil, "K" refers to the KIT-6 material, and "X" represents the metals that were grafted onto the support. Thus, OL, OLK, OLKNi, OLKMo, and OLKNiMo exhibited average apparent activation energies (E_a) of 75.63; 102.49; 78.11; 85.57; and 122.11 kJ/mol, respectively. These results suggest that complex reactions occurred in the presence of the catalysts, leading to an increase in E_a values compared to the thermal assay of the oil. When analyzing the thermodynamic parameters, it was observed that ΔH and ΔG presented positive values, indicating that the thermal and thermocatalytic degradation process of licuri oil is endothermic and does not occur spontaneously. Furthermore, negative values of ΔS suggest that the biomass is close to its thermodynamic equilibrium. Therefore, the results of this study suggest that licuri oil has the potential to be used as a raw material for pyrolysis.

Keywords: renewable hydrocarbons; *Syagrus Coronata*; KIT-6; kinetic study.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação internacional da participação das fontes renováveis na Oferta Interna de Energia.....	17
Figura 2 - Fontes de biomassa.....	18
Figura 3 - Características morfológicas da palmeira de licuri. (a) Florescência, (b) Cacho de frutos e (c) Frutos abertos.....	20
Figura 4 - Corte vertical do fruto de licuri.	20
Figura 5 - Processos de conversão de biomassa em bioenergia.....	23
Figura 6 - Esquema das reações de remoção de oxigênio.....	26
Figura 7 - Estrutura do material tipo KIT-6 (lado esquerdo) e sistema de poros característicos (lado direito).	29
Figura 8 - Esquema ilustrativo da interconexão dos mesoporos de KIT-6.	29
Figura 9 - Etapas do procedimento de síntese do KIT-6.....	30
Figura 10 - Representação da estrutura do P123.....	31
Figura 11 - Esquema de hidrólise, condensação e formação da rede 3D.....	32
Figura 12 - Esquema estrutural das espécies (a1)(a2) Mo, (b1)(b2) Ni e (c1)(c2) NiMo.....	34
Figura 13 - Esquema de reação na transformação de ácidos graxos em biocombustíveis.....	34
Figura 14 - Difratoograma do KIT-6.....	43
Figura 15 - Difratoogramas em baixo ângulo do KIT-6 e suas formas impregnadas.....	44
Figura 16 - Difratoogramas em alto ângulo do KIT-6 em suas formas impregnadas.....	44
Figura 17 - Curvas TGA/DTG de KIT-6 não calcinado.....	46
Figura 18 - Curvas TGA/DTG de KIT-6 calcinado.....	47
Figura 19 - Espectros de infravermelho dos catalisadores KIT-6, Ni/KIT-6, Mo/KIT-6 e NiMo/KIT-6.....	48
Figura 20 - Ampliação dos espectros de infravermelho dos catalisadores.....	49
Figura 21 - Micrografias das amostras (a) KIT-6, (b) Ni/KIT-6, (c) Mo/KIT-6 e (d) NiMo/KIT-6.....	50
Figura 22 - Espectroscopia de energia dispersiva para (a) KIT-6, (b) Ni/KIT-6, (c) Mo/KIT-6 e (d) NiMo/KIT-6.....	51
Figura 23 - Mapeamento do elemento (a) níquel na amostra Ni/KIT-6, (b) molibdênio na amostra Mo/KIT-6 e (c) níquel e molibdênio na amostra NiMo/KIT-6.....	52
Figura 24 - Curvas de TGA/DTG de (a) OL e em suas misturas físicas com os catalisadores (b) OLK, (c) OLK _{Ni} , (d) OLK _{Mo} e (e) OLK _{NiMo}	54

Figura 25 - Curvas de conversão em função da temperatura para (a) OL, (b) OLK, (c) OLK _{Ni} , (d) OLK _{Mo} e (e) OLK _{NiMo}	57
Figura 26 - Curvas de regressão linear obtidas a partir do modelo OFW.	58
Figura 27 - Curvas de regressão linear obtidas a partir do modelo KAS.	59
Figura 28 - Coeficientes de correlação em função da conversão para (a) OL, (b) OLK, (c) OLK _{Ni} , (d) OLK _{Mo} e (e) OLK _{NiMo}	60
Figura 29 - Energia de ativação aparente do processo de conversão térmica e termocatalítica do OL obtidas pelo modelo OFW.	62
Figura 30 - Energia de ativação aparente do processo de conversão térmica e termocatalítica do OL obtidas pelo modelo KAS.	62
Figura 31 - Variação da entalpia em função da conversão para o método (a) OFW e (b) KAS (10 °C/min).....	66
Figura 32 - Variação da energia de Gibbs em função da conversão calculada pelo método (a) OFW e (b) KAS (10 °C/min).....	67
Figura 33 - Variação da entalpia em função da conversão para o método (a) OFW e (b) KAS (10 °C/min).....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos ácidos graxos do óleo de licuri.....	22
Tabela 2 - Tipos de pirólise, condições de reação e produtos.	24
Tabela 3 - Classificação dos poros de acordo com o tamanho, segundo a IUPAC.....	28
Tabela 4 - Valores das distâncias interplanares e dos parâmetros das células unitárias dos catalisadores.....	45
Tabela 5 - Eventos de perda de massa das amostras de KIT-6 calcinadas e não calcinadas...47	
Tabela 6 - Dados relativos às frequências vibracionais e suas respectivas atribuições.....	49
Tabela 7 - Composição química das amostras.....	52
Tabela 8 - Testes de densidade e viscosidade do óleo de licuri.....	53
Tabela 9 - Identificação das faixas de temperatura e perdas de massa da degradação do óleo de licuri.....	56
Tabela 10 - Valores de Coeficiente de Correlação das conversões utilizando o modelo OFW.	61
Tabela 11 - Valores de Coeficiente de Correlação das conversões utilizando o modelo KAS.	61
Tabela 12 - Valores de energia de ativação aparente das conversões utilizando o modelo OFW.	63
Tabela 13 - Valores de energia de ativação aparente das conversões utilizando o modelo KAS.	63
Tabela 14 - Valores médios dos parâmetros termodinâmicos utilizando os modelos OFW e KAS.	65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AKTS	<i>Advanced Kinetics and Technology Solution</i> -
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CH₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO₂	Dióxido de carbono
COV	Compostos orgânicos voláteis
DRX	Difratometria de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GEE	Gases do efeito estufa
HFCs	Hidrofluorcarbonetos
IEA	<i>International Energy Agency</i> - Agência Internacional de Energia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - União Internacional de Química Pura e Aplicada
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
KIT-6	<i>Korea Advanced Institute of Science and Technology-6</i> - Instituto Avançado de Ciência e Tecnologia da Coreia do Sul-6
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N₂O	Óxido nitroso
NO_x	Óxidos de nitrogênio
OFW	Ozawa Flynn-Wall
OL	Óleo de licuri
P123	Poli-(óxido de etileno)-poli-(óxido de propileno)-poli-(óxido de etileno)
PFCs	Perfluorocarbonetos
SC	<i>Syagrus Coronata</i>
Si-OH	Grupo silanol
Si-O-Si	Grupo siloxana
SO_x	Óxidos de enxofre
TEOS	Tetraetoxisilano
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 ENERGIA.....	16
3.1.1 Biomassa	18
3.1.1.1. Licuri (<i>Syagrus Coronata</i>)	19
3.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA	22
3.2.1 Pirólise térmica	24
3.2.2 Pirólise termocatalítica	25
3.3 CATÁLISE.....	26
3.4 MATERIAIS POROSOS E PENEIRAS MOLECULARES	27
3.4.1 KIT-6	28
3.4.1.1 Adição de metais na estrutura.....	33
3.5 ESTUDO CINÉTICO	35
3.5.1 Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	37
3.5.2 Modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall (OFW)	37
4 METODOLOGIA	38
4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	38
4.1.1 Síntese do KIT-6	38
4.1.2 Impregnação dos metais	38
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	39
4.2.1 Difractometria de Raios-X	39
4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)	40
4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	40
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
4.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	40
4.2.6 Fluorescência de Raios-X (FRX)	41
4.3 OBTENÇÃO DO ÓLEO	41
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	41

4.4.1 Densidade e Viscosidade	41
4.5 ESTUDO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO	41
4.6 ESTUDO CINÉTICO.....	42
4.6.1 Parâmetros termodinâmicos.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	43
5.1.1 Difratomia de Raios-X (DRX)	43
5.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).....	45
5.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	48
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
5.1.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	50
5.1.6 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	52
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	53
5.2.1 Densidade e Viscosidade	53
5.3 ESTUDO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO	53
5.4 ESTUDO CINÉTICO.....	57
5.4.1 Parâmetros termodinâmicos.....	65
6 CONCLUSÕES.....	69
REFERÊNCIAS	70
APÊNDICE A – VALORES DO FATOR PRÉ-EXPONENCIAL	83
APÊNDICE B – VALORES DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS NAS DIFERENTES TAXAS DE CONVERSÃO E AQUECIMENTO	84

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico tem sido acompanhado pelo uso intensivo de energia, resultando em um aumento significativo das emissões de gases de efeito estufa a nível mundial. Esse fato intensificou problemas relacionados às mudanças climáticas globais e levou ao estabelecimento de diversos protocolos e acordos entre as autoridades mundiais visando a mitigação das questões ambientais. Além disso, preocupações sobre o esgotamento futuro de energia não renovável, instabilidade dos preços de energia e disputas geopolíticas associadas à exploração de combustíveis fósseis têm promovido o incentivo ao uso de fontes de energia renováveis (NGUYEN; KAKINAKA, 2019).

O setor de transporte é uma das principais fontes responsáveis pela emissão dos gases do efeito estufa. Segundo dados reportados pela Agência Internacional de Energia, em 2020, as emissões no setor de transporte correspondiam a 25% das emissões globais (IEA, 2021). Apesar dessa contribuição ter declinado nos anos em que o mundo foi atingido pela pandemia do coronavírus (Covid-19), em 2022, a recuperação da atividade de transporte de passageiros e de carga levou a um aumento de 3% nas emissões de CO₂ provocada pelos transportes em relação ao ano anterior (IEA, 2021; IEA, 2023).

Nesse cenário, os biocombustíveis obtidos do processamento de biomassa emergem como uma alternativa promissora aos combustíveis líquidos derivados do petróleo. Eles desempenham um papel importante na descarbonização do setor de transporte, fornecendo uma solução de baixo carbono compatível com as tecnologias existentes. Além disso, os biocombustíveis possibilitam a transformação e diversificação da matriz energética mundial, sinalizando um caminho viável para uma transição energética mais sustentável.

Das diversas fontes de biomassa disponíveis, as de origem vegetal têm atraído considerável interesse devido a sua composição diversificada e aos altos percentuais de ácidos graxos. O óleo de licuri apresenta grande potencial devido sua composição ter como ácido majoritário o láurico, que apresenta cadeia carbônica C12. Essa característica o torna promissor para a obtenção de combustíveis leves na faixa do querosene (OLIVEIRA et al., 2021).

Várias tecnologias podem ser utilizadas visando a obtenção de biocombustíveis através da conversão de biomassa. Dentre elas, a pirólise se tornou de grande interesse devido à flexibilidade na operação, versatilidade da tecnologia e adaptabilidade a uma ampla variedade de matérias-primas e produtos (ADAMS et al., 2018). O principal produto obtido na decomposição térmica da biomassa através da pirólise é o bio-óleo, uma mistura complexa de vários compostos orgânicos. Entretanto, alguns desses compostos apresentam oxigênio em sua

estrutura, conferindo propriedades indesejáveis ao bio-óleo e limitando sua aplicação na substituição dos combustíveis de origem fóssil (XIU; SHAHBAZI, 2012).

Na tentativa de resolver essa problemática, estudos têm investigado a aplicação de diversos catalisadores com a finalidade de se aprimorar as reações de atualização dos produtos obtidos da pirólise de biomassa. O objetivo é melhorar suas propriedades e alcançar altas taxas de conversão dos ácidos graxos livres em hidrocarbonetos (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015; SILVA et al., 2016).

Os materiais mesoporosos do tipo KIT-6 se apresentam como potenciais catalisadores devido as suas características intrínsecas, como elevada área superficial, grande volume de poros e paredes de poros espessas que proporcionam uma maior estabilidade hidrotérmica (KLEITZ et al., 2003; SCHWANKE et al., 2016). Contudo, a estrutura mesoporosa KIT-6, quando puramente siliciosa, não possui acidez significativa, sendo necessário introduzir metais para a criação de sítios ativos acessíveis. Nesse sentido, elementos de transição como níquel e molibdênio têm sido utilizados com esse propósito, sendo bastante relatados na produção de bicomcombustíveis devido sua alta atividade desoxigenante (LUP et al., 2017).

A biomassa submetida à pirólise representa um fenômeno complexo e heterogêneo, caracterizado por alterações físicas e químicas simultâneas resultantes das reações que ocorrem na degradação dos seus constituintes. Dessa forma, o estudo cinético da pirólise torna-se indispensável para compreender o comportamento das reações e aprimorar os parâmetros do processo, visando a obtenção dos produtos desejados (VARMA et al., 2020).

Diante do que foi exposto, o presente trabalho se propõe investigar a potencialidade do óleo de licuri para pirólise aplicando catalisadores mesoporosos do tipo KIT-6 impregnados com níquel e molibdênio através do estudo da degradação térmica e termocatalítica da biomassa, bem como dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos envolvidos no processo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a conversão térmica e termocatalítica do óleo de licuri utilizando catalisadores de níquel e molibdênio suportados em estrutura mesoporosa do tipo KIT-6 e avaliar o potencial desses materiais para aplicação em pirólise.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o suporte catalítico mesoporoso KIT-6 e impregná-lo com níquel e molibdênio a fim de se obter catalisadores monometálicos e bimetálico;
- Determinar a estrutura, morfologia e composição química dos catalisadores obtidos segundo as técnicas de caracterização: DRX, TGA/DTG, FTIR, MEV, EDS e FRX;
- Realizar o estudo da degradação térmica e termocatalítica do óleo de licuri;
- Desenvolver o estudo cinético da conversão térmica e termocatalítica do óleo de licuri através dos métodos de Ozawa Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) para quantificar a energia de ativação da degradação dos seus constituintes e avaliar o melhor método para a reação;
- Estimar os parâmetros termodinâmicos como entalpia, energia livre de Gibbs e entropia.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção serão descritos os principais fundamentos teóricos que darão suporte para um melhor entendimento do assunto a ser tratado neste trabalho.

3.1 ENERGIA

A energia constitui a base para a satisfação de todas as necessidades humanas. Prova disso é que, ao longo da história da civilização humana, o avanço da sociedade sempre esteve intrinsecamente ligado à evolução na exploração e controle das diversas fontes energéticas disponíveis na natureza.

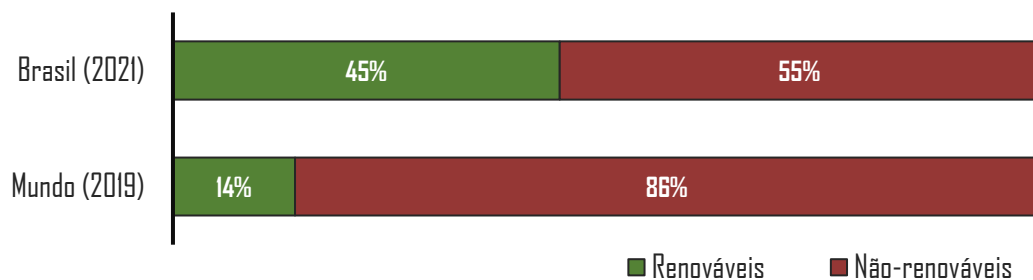
O domínio da geração de energia baseada em combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás), atrelado ao desenvolvimento econômico e ao aumento exponencial da população nas últimas décadas, têm levado ao consumo de uma enorme quantidade de energia. Essa crescente demanda por energia tem resultado em desafios globais, sobretudo associados a preocupações sobre o esgotamento futuro de energia não renovável e o aumento das emissões de gases de efeito estufa (OWUSU; ASUMADU-SARKODIE, 2016; NGUYEN; KAKINAKA, 2019).

A emissão contínua dos gases do efeito estufa (GEE), como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorcarbonetos (HFCs) e perfluorcarbonetos (PFCs), tem causado mudanças e riscos climáticos que podem impactar a vida da humanidade. Diversos setores contribuem com as emissões atmosféricas, sendo o setor de transporte um dos maiores contribuintes, tanto dos GEE, quanto dos poluentes atmosféricos, como monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos voláteis (COV), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x) e contaminantes (VAN FAN et al., 2018; MORA et al., 2018).

É notório que a energia desenvolve um papel fundamental para os sistemas produtivos, sendo imprescindível sua disponibilidade e uso para a economia mundial (DESTOUNI; FRANK, 2010). Com a crise energética global ocasionada pela invasão russa na Ucrânia, preocupações acerca da segurança energética atreladas a criação de novas políticas, têm impulsionado de forma vertiginosa a implementação das energias renováveis. Segundo a Agência Internacional de Energia (em inglês, *International Energy Agency* – IEA), as previsões sobre o cenário futuro da matriz energética renovável mundial são promissoras. De acordo com o relatório Renováveis 2022 (IEA, 2022), a expansão da capacidade renovável ao longo de 2022-2027 representa uma aceleração de 85% em relação aos cinco anos anteriores.

No Brasil, as políticas de energia têm acompanhado bem aos desafios energéticos mais urgentes do mundo. O acesso à eletricidade em todo o país é quase universal e as energias renováveis atendem a quase 45% da demanda de energia primária, tornando o setor de energia brasileiro um dos menos intensivos em carbono do mundo (IEA, 2020). A Figura 1 mostra o gráfico que compara a participação das fontes renováveis na Oferta Interna de Energia (OIE) da matriz energética brasileira com o mundo.

Figura 1 - Comparação internacional da participação das fontes renováveis na Oferta Interna de Energia.



Fonte: Adaptado de Atlas da Eficiência Energética do Brasil (2022).

Numerosos estudos têm enfatizado os papéis indispensáveis e cruciais das fontes de energia renováveis na diversificação das fontes de suprimento de energia, bem como na mitigação de questões ambientais e energéticas. Nesse cenário, as energias do tipo solar, eólica e a bioenergia têm recebido a atenção da comunidade científica. Dentre as alternativas renováveis, a bioenergia, cujo termo é utilizado para descrever a energia derivada de matérias-primas de biomassa, apresenta-se como uma importante fonte de energia que pode ser usada no transporte, geração de eletricidade, cozimento e aquecimento (OWUSU; ASUMADU-SARKODIE, 2016; NGUYEN; KAKINAKA, 2019; ADAMS et al., 2018).

A biomassa, como fonte de energia alternativa, apresenta um grande potencial, dado a sua abundância e a vasta diversidade de matérias-primas disponíveis na natureza. Adicionalmente, o processo de conversão de biomassa pode resultar na produção de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, o que representa uma vantagem em relação a outras fontes de energia, devido à flexibilidade de adaptação tecnológica de acordo com as necessidades específicas (OLIVEIRA, 2019; FERREIRA et al., 2018).

3.1.1 Biomassa

Desde os tempos mais remotos, a biomassa tem sido utilizada pela sociedade como fonte de energia, sendo disposta em aplicações tradicionais como culinária e iluminação. No entanto, essa produção de energia obtinha baixa eficiência energética e era realizada de forma não sustentável, resultando em enormes desperdícios e impactos ambientais negativos significativos. Somente no século XX teve início a modernização do uso e aplicações de energia de biomassa (ROSILLO-CALLE, 2016; BORGES et al., 2016).

Atualmente, conforme a Resolução nº 23 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) de 13 de agosto de 2012, o termo biomassa é definido como qualquer matéria orgânica de origem vegetal, animal ou de micro-organismos, que possui características passíveis de transformá-la em energia. A biomassa pode ser obtida a partir de quatro fontes: vegetais lenhosos, vegetais não-lenhosos, resíduos orgânicos e biofluidos (SCALET, 2015). A seguir, a Figura 2 apresenta um esquema com as fontes de biomassa.

Figura 2 - Fontes de biomassa.



Fonte: Adaptado de Scalet (2015).

São várias as formas utilizáveis da biomassa em energia, podendo assim, ser empregada na geração de diversas fontes de energia, entre elas os biocombustíveis. A ANP classifica os biocombustíveis como sendo combustíveis derivados da biomassa que podem substituir, total ou parcialmente, os derivados do petróleo e do gás natural na geração de energia.

Para incentivar o uso de fontes renováveis, políticas públicas têm sido implementadas visando diversificar a matriz energética brasileira. O Renovabio, Política Nacional criada pela Lei nº 13.576 de 2017, tem como principal instrumento a definição de metas anuais de descarbonização para o setor de combustíveis. Esta estratégia busca incentivar o crescimento

tanto na produção quanto na inclusão de biocombustíveis na matriz energética do setor de transportes do país (BRASIL, 2017).

Diante dos incentivos governamentais e das características territoriais, pode-se inferir que, no Brasil, a utilização de biomassa para aproveitamento energético apresenta um enorme potencial. As condições naturais e geográficas favoráveis, aliadas à extensa área de terra agricultável com características adequadas de solo e condições climáticas, fazem do Brasil um dos países mais cotados para liderar a agricultura de energia, sobretudo, utilizando os óleos vegetais como matéria prima de fonte de energia (MELO, 2018).

Os óleos vegetais têm atraído bastante atenção como fontes potenciais de biomassa, uma vez que são ricos em triglicerídeos e contêm cadeias carbônicas na faixa daquelas encontradas nos combustíveis líquidos derivados de fontes fósseis. Esses triglicerídeos podem ser convertidos em hidrocarbonetos para a produção de biocombustíveis líquidos. Além disso, aproveitar essas fontes de biomassa não só permite uma geração de energia de forma descentralizada, como também possibilita apoiar a agricultura familiar, especialmente quando oleaginosas específicas são cultivadas para esse propósito (ZHAO et al., 2017; BORGES et al., 2016).

Neste contexto, constata-se que a flora brasileira apresenta uma grande diversidade de oleaginosas, incluindo a soja, o girassol, o amendoim, o algodão e o licuri, entre outros. Das oleaginosas citadas, um exemplo particularmente interessante é o licuri. Segundo Harand e colaboradores (2015), o licuri emerge como uma alternativa de biomassa de grande potencial para a produção de biocombustíveis, devido ao expressivo teor de óleo encontrado em suas sementes. Esta convergência entre a potencialidade do licuri e a riqueza de óleos vegetais para a produção de biocombustíveis ressaltam a importância e o potencial da diversificação energética.

3.1.1.1. Licuri (*Syagrus Coronata*)

Pertencente à família Arecaceae, a espécie *Syagrus Coronata* (SC), é conhecida popularmente no Brasil como licuri. Trata-se de uma das principais palmeiras nativas do semiárido brasileiro, de ocorrência predominante nas regiões secas e áridas da caatinga, com uma área de distribuição que vai desde o norte de Minas Gerais, ocupando a porção oriental e central da Bahia, até o sul de Pernambuco, compreendendo ainda os estados de Sergipe e Alagoas (DRUMOND, 2007; SALLES et al., 2010).

Os licuzereiros apresentam altura mediana, podendo atingir até 10 metros, com folhas que variam de 2 a 3 metros de comprimento. As flores pequenas de coloração amarela se apresentam reunidas em cachos. Os frutos contêm amêndoas, que podem crescer até 2,5 cm de diâmetro. O alto valor do teor de óleo presente nas nozes de licuri indica que o processamento das castanhas para obter o óleo seria econômico (DRUMOND, 2007; IHA et al., 2014; SALLES et al., 2010; CREPALDI et al., 2001). A seguir, na Figura 3, estão dispostas as imagens referentes à palmeira de licuri.

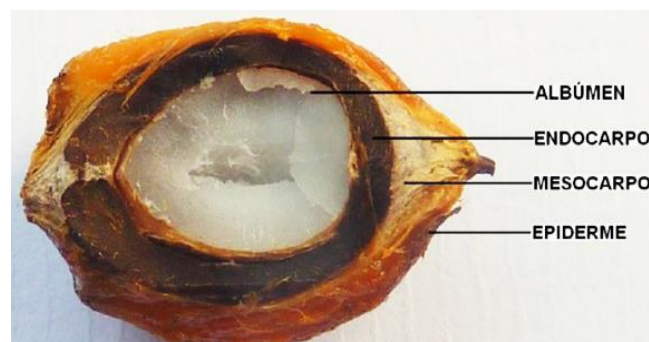
Figura 3 - Características morfológicas da palmeira de licuri. (a) Florescência, (b) Cacho de frutos e (c) Frutos abertos.



Fonte: Adaptado de Drumond (2007); Lins e Aroucha (2013); Júnior (2012).

Na Figura 4, é possível identificar as diferentes partes que compoem o fruto de licuri. A epiderme ou exocarpo é a superfície externa que envolve o fruto e sua cor varia dependendo da maturidade. O mesocarpo ou cairo é considerado a parte intermediária, caracterizado como uma polpa fibrosa geralmente de cor castanha. O endocarpo, também chamado de cáscara ou casca, refere-se ao envoltório da amêndoa, de coloração escura, apresenta-se duro, espesso e resistente. Já o albúmen ou amêndoa possui geralmente cor branca brilhante revestido por uma espécie de película chamada de tegumento (GUIMARÃES; SHIOSAKI; MENDES, 2021).

Figura 4 - Corte vertical do fruto de licuri.



Fonte: Guimarães, Shiosaki e Mendes (2021).

A floração e produção de cachos de frutos acontece anualmente, durante quase o ano todo, sendo os meses de março, junho e julho os mais favoráveis para uma melhor produção. Essa amplitude quanto a frutificação se deve a diversos fatores, como as diferenças na qualidade de solo e condições climáticas de cada região, a idade dos licuzeiros e a presença de outras plantas nativas (DRUMOND, 2007; SALLES et al., 2010; GUIMARÃES; SHIOSAKI; MENDES, 2021).

Em áreas de bons solos, em condições medianas de chuvas e sem o emprego de técnicas de manejo, a produção anual média chega a 2.000 kg de frutos por hectare, com densidade variando entre 20 a 40 pés de licuzeiros adultos e produtivos. Entretanto, por meio de práticas adequadas de manejo, é possível melhorar e manter médias produtivas mais altas, podendo-se chegar à produção de 4.000 kg de frutos por hectare (LINS; AROUCHA, 2013).

O licuri é também conhecido como a “árvore salvadora da vida” por ser totalmente aproveitável, desenvolvendo um importante papel sócio-econômico, cultural e ambiental para a subsistência do sertanejo. Entretanto, apesar de sua importância, os licurizais encontram-se ameaçados devido ao desmatamento, queimadas e exploração realizada de forma extrativista. Diante disso, vale ressaltar um importante marco regulatório, a Instrução Normativa Ibama nº 191, de 24 de Setembro de 2008, que proíbe o corte das palmeiras nas suas áreas de ocorrência natural, até que sejam estabelecidas normas de manejo da espécie no estado. Também dá diretrizes e recomendações técnicas para adoção de boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável e orgânico da espécie (LINS; AROUCHA, 2013; GUIMARÃES; SHIOSAKI; MENDES, 2021).

São diversas as potencialidades de uso dessa palmeira: as folhas são usadas para construção e confecção de artesanatos variados (sacolas, chapéus, vassouras e espanadores), e delas também se retira a cera, utilizada na fabricação de papel carbono e graxa; os frutos são usados na alimentação humana e animal e para fabricação de artesanatos, saponáceos e óleos. Entre suas mais diversas utilidades, com o advento da agricultura de energia, despertou-se o interesse em manejar os licurizais para fins de produção de biodiesel (GUIMARÃES; SHIOSAKI; MENDES, 2021; DRUMOND, 2007; BELTRÃO; OLIVEIRA, 2007).

O óleo de licuri (OL) é adquirido a partir da extração das amêndoas, que contêm cerca de 39% em massa de óleo. O óleo obtido apresenta um elevado teor de lipídios e uma composição variada de ácidos graxos, como mostra a Tabela 1 (SALLES et al., 2010). Devido sua composição ter o ácido láurico (C12) como majoritário, o óleo de licuri se apresenta como uma alternativa promissora para a obtenção de combustíveis leves na faixa do querosene (OLIVEIRA et al., 2021).

Tabela 1 - Composição dos ácidos graxos do óleo de licuri.

Ácidos graxos	Porcentagem (%)
C8:0 (caprílico)	9.0
C10:0 (cáprico)	6.0
C12:0 (láurico)	42.0
C14:0 (mirístico)	16.0
C16:0 (palmítico)	8.0
C18:0 (esteárico)	4.0
C18:1 (oleico)	12.0
C18:2 (linoleico)	3.0

Fonte: Salles et al. (2010).

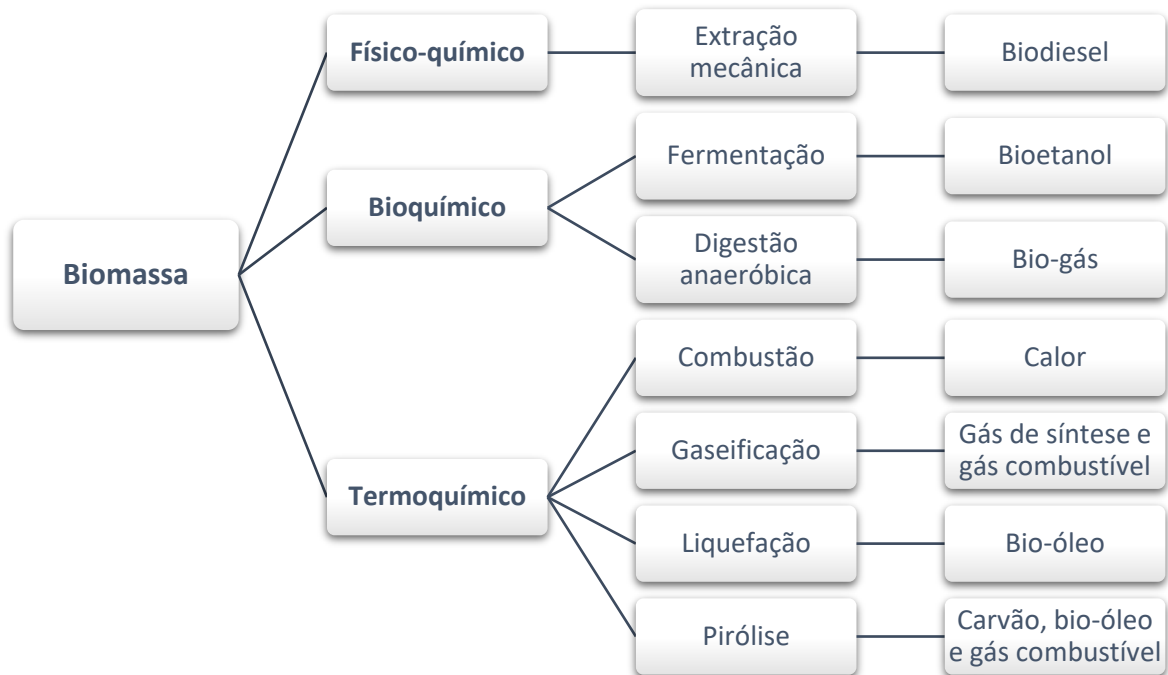
Trabalhos vêm sendo relatados na literatura utilizando a transformação desses ácidos graxos na produção de biocombustíveis. Salles e colaboradores (2010) avaliaram algumas propriedades e composição química do óleo de licuri, além de explorar sua potencial aplicação na produção de biodiesel. Santos (2011), ao avaliar as propriedades físico-químicas, fluidodinâmicas e oxidativas do biodiesel de licuri, concluiu que este apresentou ótimo perfil como biocombustível, sendo capaz de ser usado diretamente em motor diesel ou como mistura para outro tipo de biodiesel. Bergmann et al. (2013) trazem em seu estudo matérias-primas alternativas de biomassa para a produção de biodiesel, destacando a potencialidade do licuri.

Existem diversos processos pelos quais as diferentes matérias-primas de biomassa, incluindo o licuri, podem passar para que haja a transformação em biocombustíveis. No tópico a seguir serão descritos estes processos.

3.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

A biomassa pode ser convertida em formas úteis de energia utilizando vários processos de conversão diferentes. As tecnologias de conversão podem ser separadas em três categorias básicas: processos físico-químicos, bioquímicos e termoquímicos. A escolha do processo de conversão é influenciada por diversos fatores, a citar: o tipo e a quantidade de matéria-prima de biomassa; a forma desejada de energia, ou seja, requisitos de uso final; padrões ambientais; e condições econômicas (ADAMS et al., 2018; MCKENDRY, 2002). A seguir, a Figura 5 traz os principais processos de conversão e seus respectivos produtos.

Figura 5 - Processos de conversão de biomassa em bioenergia.



Fonte: Adaptado de Adams et al. (2018); Ong et al. (2019).

A conversão físico-química é um processo usado para produzir óleo a partir da extração de sementes de várias culturas de biomassa. Esse processo fornece um combustível líquido que pode passar por uma etapa posterior, conhecida como esterificação, que transforma o óleo em éster metílico de ácido graxo, mais conhecido como biodiesel. Já os processos de conversão bioquímicos fazem uso de enzimas e micro-organismos para converter biomassa em produtos energéticos desejáveis. No caso dos métodos termoquímicos, a biomassa é convertida termicamente em intermediários densos em energia que podem, por sua vez, ser transformados em bioenergia. (ADAMS et al., 2018; SHARMA et al., 2015; LIU et al., 2017).

Dentre as tecnologias citadas, destacam-se os processos termoquímicos. A vantagem dessa conversão em relação as outras se deve à maior produtividade e compatibilidade com as instalações de infraestrutura existentes. Além disso, os biocombustíveis podem ser produzidos a partir de praticamente todos os tipos de biomassa disponíveis em um prazo razoável, sem modificações significativas no processo geral (VERMA et al., 2012).

As rotas de conversão termoquímicas envolvem quatro principais processos, sendo eles: combustão, gaseificação, liquefação e pirólise. Na combustão, a biomassa passa por uma queima na presença de ar com temperaturas em torno de 800-1000 °C, convertendo a energia química armazenada em calor, potência mecânica ou eletricidade. Na gaseificação, a biomassa é convertida em uma mistura de gás combustível através da sua oxidação parcial a altas

temperaturas (800 a 900 °C). Já na liquefação, produz-se um produto líquido comercializável por um processo a baixa temperatura e alta pressão, na presença de catalisador e hidrogênio. Por fim, na pirólise, a biomassa é convertida em carvão, bio-óleo e gases não-condensáveis por meio de um processo de decomposição térmica que ocorre a temperaturas elevadas e na ausência de oxigênio (MCKENDRY, 2002; DEMIRBAS, 2001; ZHANG et al., 2010).

Entre as conversões termoquímicas citadas anteriormente, a pirólise é considerada uma tecnologia simples e econômica para converter óleo vegetal em biocombustível, oferecendo as vantagens de se obter um alto rendimento de biocombustível, que pode ser facilmente armazenado e transportado (ZHAO et al., 2017; ABDELFATTAH et al., 2018).

3.2.1 Pirólise térmica

Os processos de pirólise têm recebido atenção devido ao seu potencial de conversão de praticamente todos os tipos de biomassa em biocombustíveis comercialmente viáveis e valiosas matérias-primas químicas para o setor industrial. O termo pirólise de biomassa está associado aos processos em que a biomassa é termicamente degradada na ausência de oxigênio. Os produtos pirolíticos obtidos após a decomposição térmica incluem carvão, bio-óleo e gases não condensáveis (H_2 , CH_4 , CO e CO_2) (VERMA et al., 2012; ONG et al., 2019).

Dependendo da temperatura da reação, do tempo de permanência e da taxa de aquecimento, a pirólise pode ser dividida em três categorias: pirólise lenta, intermediária e rápida. As proporções das frações produzidas podem variar dependendo de cada categoria de pirólise, apresentando sempre um produto majoritário (ZHANG et al., 2010; DHYANI; BHASKAR, 2018; ADAMS et al., 2018). A Tabela 2 lista as condições da reação e o rendimento dos produtos dos diferentes processos de pirólise.

Tabela 2 - Tipos de pirólise, condições de reação e produtos.

Pirólise	Condições de reação			Produto majoritário
	Tempo de permanência	Temperatura	Taxa de aquecimento	
Lenta	Horas/Dias	225 – 300 °C	Baixa	Carvão
Intermediária	10 – 20s	300 – 500 °C	Média	Bio-óleo
Rápida	<2s	450 – 600 °C	Alta	Bio-óleo

Fonte: Zhang et al. (2010); Dhyani, Bhaskar (2018); Adams et al. (2018).

Normalmente, durante o processo de pirólise o produto desejado para se obter encontra-se na fração líquida, denominada de bio-óleo. Esse produto se caracteriza, geralmente, como sendo um líquido marrom escuro e de fluxo livre, com um odor típico de fumaça. Sua composição é resultado de uma mistura complexa de diferentes compostos orgânicos, que resultam em propriedades indesejáveis para a aplicação do bio-óleo no âmbito dos combustíveis (XIU; SHAHBAZI, 2012).

Visando a melhoria da qualidade do bio-óleo, vários estudos vêm sendo realizados utilizando catalisadores para adequar as propriedades do líquido pirolítico. No tópico a seguir, será descrito um dos processos para o melhoramento do bio-óleo.

3.2.2 Pirólise termocatalítica

Há uma ampla gama de compostos orgânicos oxigenados presentes no bio-óleo, como ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas e fenóis, que são responsáveis por inconvenientes características, a citar: alto teor de água, alta viscosidade, alto teor de cinzas, alto teor de oxigênio, alta corrosividade (acidez) e, instabilidade química e térmica. Apesar dessas deficiências nas propriedades dos combustíveis, os bio-óleos apresentam algumas propriedades promissoras, como menor toxicidade, boa lubrificação e maior biodegradação que os combustíveis de petróleo. Portanto, é necessário atualizar o bio-óleo para melhorar suas propriedades para sua aplicação prática como combustível líquido (ZHANG et al., 2013).

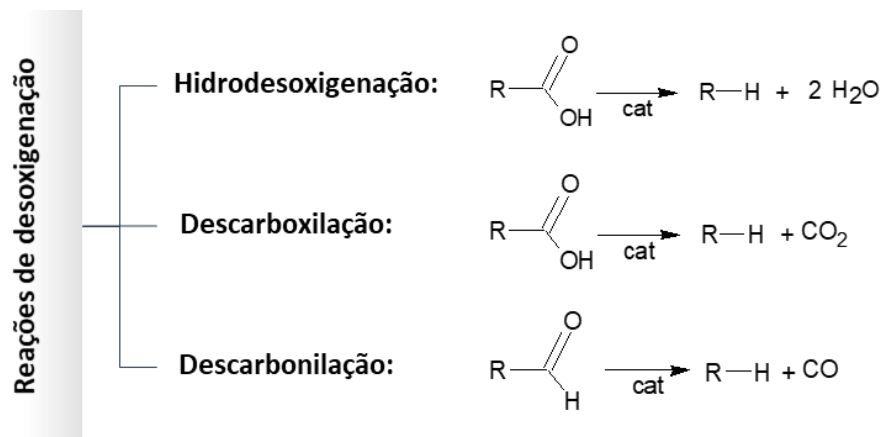
Diante desse cenário, a presença de catalisador durante o processo de pirólise resulta em reações de atualização dos produtos de biomassa. Existem duas razões principais pelas quais os catalisadores são importantes na modificação dos processos de pirólise (SHARMA et al., 2015):

- i. A temperatura de decomposição dos componentes da biomassa pode diminuir significativamente com o catalisador adequado;
- ii. Os catalisadores afetam a rede de reação, ou seja, podem ocorrer reações de desoxigenação, que permite a redução dos compostos orgânicos oxigenados. Além disso, a presença de catalisadores também reduz precursores de polimerização, promovendo uma maior estabilidade ao bio-óleo.

As reações de desoxigenação são processos pelos quais os compostos oxigenados podem passar para que haja a remoção de oxigênio. Os possíveis mecanismos envolvem: hidredesoxigenação, descarboxilação e descarbonilação. Nas reações de descarboxilação e

descarbonilação, o oxigênio é removido na forma de CO₂ e CO, respectivamente, através da clivagem direta da ligação C-C. Por outro lado, na hidrodeseoxigenação, o craqueamento da ligação C-C é realizado na presença de hidrogênio, tendo o oxigênio removido sob a forma de H₂O. Tais reações irão ocorrer a depender do catalisador e das condições de reação empregadas (ONG et al., 2019; OOI et al., 2019; KUMAR et al., 2019). Um esquema dessas reações está detalhado a seguir, na Figura 6.

Figura 6 - Esquema das reações de remoção de oxigênio.



Fonte: Adaptado de Ooi et al. (2019).

Dada a importância, o desenvolvimento de catalisadores avançados para a produção e melhoria de biocombustíveis tem se tornado objeto de investigação e interesse da comunidade científica.

3.3 CATÁLISE

A catálise é caracterizada como uma tecnologia que permite que as reações químicas se processem de forma mais rápida na presença de substâncias que não são consumidas durante o processo de reação. Tais substâncias são denominadas de catalisadores e são responsáveis por promoverem uma redução da energia de ativação e um melhor controle de seletividade, sem afetar no equilíbrio químico da reação (WACIAWEK et al., 2018; RANADE; JOSHI, 2016).

Os processos catalíticos são comumente classificados de acordo com as fases em que o catalisador e os reagentes se apresentam. Ou seja, numa catálise homogênea, os componentes da reação estão na mesma fase; já na catálise heterogênea, o catalisador e o substrato estão em fases diferentes.

Em um sistema catalítico homogêneo, cada molécula do catalisador é distribuída na mistura de reação, resultando em uma maior disponibilidade para interagir com o substrato e, portanto, um maior rendimento da reação. Em contrapartida, tem-se como desvantagem a difícil recuperação do catalisador ao fim do processo. Já no sistema catalítico heterogêneo, as reações ocorrem em pontos específicos, conhecidos como "sítios ativos". Uma vez adsorvido (fisicamente ou quimicamente), o substrato sofre uma reação e o produto é desorvido subsequentemente, deixando a superfície do catalisador livre para atividade posterior. Como o catalisador não está na mesma fase que as moléculas reagentes, ele permite uma maior possibilidade de recuperação e reciclagem (RANADE; JOSHI, 2016; DAWES et al., 2015).

Nos últimos anos, catalisadores heterogêneos ganharam enorme consideração científica e industrial, devido sobretudo à sua vantagem em termos econômicos e ambientais, que possibilitou o desenvolvimento e avanço na obtenção de energia e produtos químicos sustentáveis (AVHAD; MARCHETTI, 2016; WACŁAWEK et al., 2018).

Diversos materiais têm despertado o interesse de estudos para aplicação como catalisadores, com destaque para as peneiras moleculares. Tais materiais possuem poros que permitem a seleção dos ingressantes em sua estrutura e suas restrições geométricas os tornam altamente seletivos para obtenção do produto desejado (FERREIRA, 2018). Estudos têm indicado que essas estruturas favorecem a formação de hidrocarbonetos e melhoram as propriedades do bio-óleo em comparação com outros catalisadores devido as características intrínsecas desses materiais (KO et al., 2012; IMRAN et al., 2018), como pode ser visto mais detalhadamente a seguir.

3.4 MATERIAIS POROSOS E PENEIRAS MOLECULARES

Os sólidos porosos têm sido vastamente estudados por possuírem grande utilidade como catalisadores e adsorventes. A presença de poros e suas características, como tamanho, formato e posição, concedem propriedades diferenciadas aos materiais porosos, possibilitando inúmeras aplicações nas mais diversas áreas. Em 1932, McBain introduziu o conceito de peneiras moleculares, definindo-as como sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas, cujo tamanho permite sua entrada nos canais (BECK et al., 1992; SANTOS et al., 2016).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC) propõe a classificação desses materiais com base na faixa de diâmetro de poros (dp) em microporos, mesoporos e macroporos, conforme representado na Tabela 3.

Tabela 3 - Classificação dos poros de acordo com o tamanho, segundo a IUPAC.

Classificação	Tamanho do poro
Microporos	$dp < 2\text{nm}$
Mesoporos	$2\text{ nm} < dp < 50\text{ nm}$
Macroporos	$dp > 50\text{ nm}$

Fonte: Santos et al. (2016).

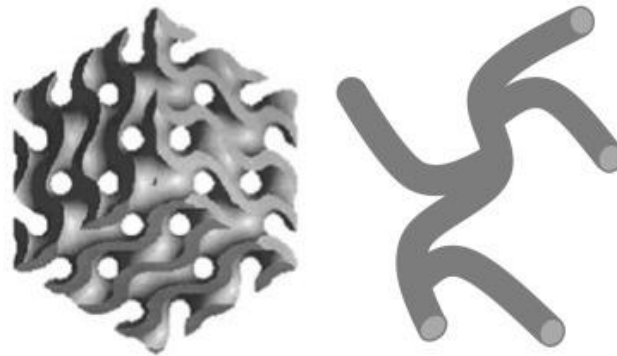
Dos sólidos microporosos, as zeólitas se destacam e têm sido largamente utilizadas como catalisadores, principalmente nas indústrias de refino de petróleo e petroquímica. Apesar de terem demonstrado bons resultados em uma ampla variedade de reações, notou-se limitações quanto a sua utilização em reações envolvendo moléculas maiores, uma vez que o tamanho dos poros das zeólitas restringe a difusão dessas moléculas nas suas estruturas microporosas (KOOHSARYAN; ANBIA, 2016). Diante dessa limitação, surgiu a necessidade de desenvolver materiais com poros de maior diâmetro, a fim de acomodar as moléculas mais volumosas.

A síntese de sólidos mesoporosos representaram uma grande inovação no âmbito dos materiais estruturados por possibilitarem uma grande variedade de aplicações. Dentre os sólidos mesoporosos, o KIT-6, considerado um material recente quanto a sua descoberta, tem se mostrado uma estrutura interessante a ser explorada (SOARES, 2022). Devido à alta área superficial e grande volume de poros, sua aplicabilidade tem sido relatada em vários processos. Por exemplo, na obtenção de gás de síntese (COSTA et al., 2019), produção de diesel verde (GOPINATH et al., 2017), adsorção de CO₂ (KISHOR; GHOSHAL, 2015), liberação controlada de fármacos (MONTIEL-CENTENO et al., 2022), dessulfurização (ASLAM et al., 2016), armazenamento de energia (KISHOR et al., 2018), entre outras aplicações. No tópico a seguir, serão detalhadas mais informações e características desse material.

3.4.1 KIT-6

Em 2003, uma nova estrutura de sílica mesoporosa foi desenvolvida por Kleitz e seus colaboradores, e denominada de KIT-6, acrônimo da identificação do laboratório a qual sua síntese foi realizada pela primeira vez: *Korea Advanced Institute of Science and Technology-6* (Instituto Avançado de Ciência e Tecnologia da Coreia do Sul). O KIT-6 é notável por sua estrutura cúbica tridimensionalmente ordenada com uma simetria do tipo *Ia3d* (Figura 7), com uma rede bicontínua de canais interpenetrantes (KLEITZ et al., 2003).

Figura 7 - Estrutura do material tipo KIT-6 (lado esquerdo) e sistema de poros característicos (lado direito).

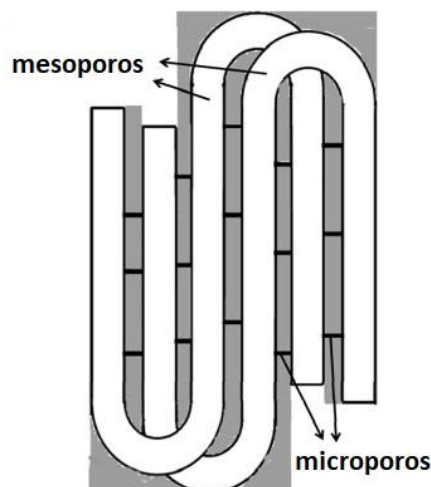


Fonte: Wawrzyńczak et al. (2022).

Esse material apresenta como principais características: elevada área superficial, diâmetro de poro que pode variar entre 5 a 12 nm, grande volume de poros, alta estabilidade hidrotérmica devido a espessura das paredes e ainda uma superfície quimicamente modificável por meio de funcionalizações (SCHWANKE et al., 2016; WAWRZYŃCZAK et al., 2022).

A forma tridimensional como os poros estão interligados na estrutura do KIT-6 é o que o torna um material superior aos mesoporosos bidimensionais, uma vez que essa configuração facilita a difusão dos reagentes e a dispersão dos produtos durante as reações químicas. Os dois principais sistemas de poros do KIT-6 são interconectados por microporos complementares em determinados pontos, como pode ser visto na Figura 8 (XU et al., 2014; QIAN et al., 2012).

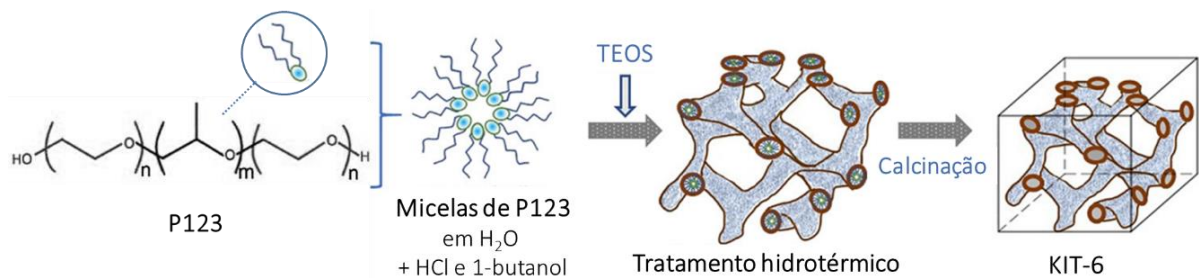
Figura 8 - Esquema ilustrativo da interconexão dos mesoporos de KIT-6.



Fonte: Adaptado de Qian et al. (2012).

A metodologia de síntese para a preparação do KIT-6, assim como em outros materiais mesoporosos a base de sílica, envolve a presença de certos reagentes essenciais: direcionador de estrutura, água, ácido, álcool e uma fonte de sílica. Para essa síntese, é utilizado o surfactante P123 como molde na presença de HCl, o TEOS como fonte de sílica e o 1-butanol como codirecionador de estrutura, segundo a proporção molar de 1 TEOS : 0,017 P123 : 1,83 HCl : 195 H₂O : 1,31 BuOH. A reação é realizada sob agitação a 35 °C e tem duração de 24h. O tratamento hidrotérmico é feito em um sistema de autoclave a 100°C durante 24h. O material obtido é filtrado, lavado e seco a temperatura ambiente. Posteriormente, é calcinado a 550 °C para a completa remoção do direcionador orgânico (KLEITZ et al., 2003). As etapas do procedimento de síntese do KIT-6 estão representadas a seguir, na Figura 9.

Figura 9 - Etapas do procedimento de síntese do KIT-6.



Fonte: Adaptado de Koyuncu (2021) e Khan et al. (2020).

Como mencionado anteriormente, o processo de síntese desse material é influenciado diretamente pelos reagentes utilizados, que desempenham um papel crucial na formação da estrutura desejada. Portanto, é relevante abordar como esses principais reagentes atuam e como eles influenciam as propriedades e características do material resultante:

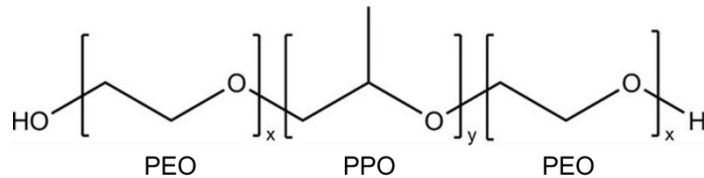
- **Direcionador de estrutura**

O uso de direcionadores de estrutura é uma das várias técnicas disponíveis para a criação de poros em materiais. As moléculas dos surfactantes em solução aquosa formam micelas ou cristais líquidos, com formato e tamanho bem definidos. Dessa maneira, eles atuam como moldes para a obtenção dos mais diversos materiais mesoestruturados ordenados existentes (SCHWANKE et al., 2016; BLIN et al., 2012).

O agente direcionador utilizado na síntese da KIT-6 é o copolímero tribloco P123, cuja nomenclatura oficial é poli-(óxido de etileno)-poli-(óxido de propileno)-poli-(óxido de etileno).

De natureza neutra (não iônica), sua estrutura é mostrada na Figura 10, onde os índices subscritos x e y correspondem, respectivamente, ao número de unidades de repetição do PEO e do PPO, sendo mais comumente utilizado na síntese do KIT-6 $x = 20$ e $y = 70$ (SCHWANKE et al., 2016).

Figura 10 - Representação da estrutura do P123



Fonte: Adaptado de Abou-Shamat et al. (2019).

Conforme relatado por Zhuang et al. (2015), o uso de surfactantes não iônicos é imprescindível na síntese dos materiais mesoporosos. Isso se deve ao fato de que um surfactante neutro favorece a formação de ligações de hidrogênio fracas entre os silícios, o que promove a formação de mesoporos. Por outro lado, caso o surfactante fosse iônico, ocorreriam interações eletrostáticas muito forte, desfavorecendo a formação de poros de tamanho médio.

O uso do agente direcionador P123 oferece vários benefícios em comparação com outros surfactantes. Entre essas vantagens, destacam-se: seu caráter anfifílico, baixo custo, baixa toxicidade, biodegradabilidade e ampla disponibilidade no mercado (WAN et al., 2007; SCHWANKE et al., 2016).

- **Álcool**

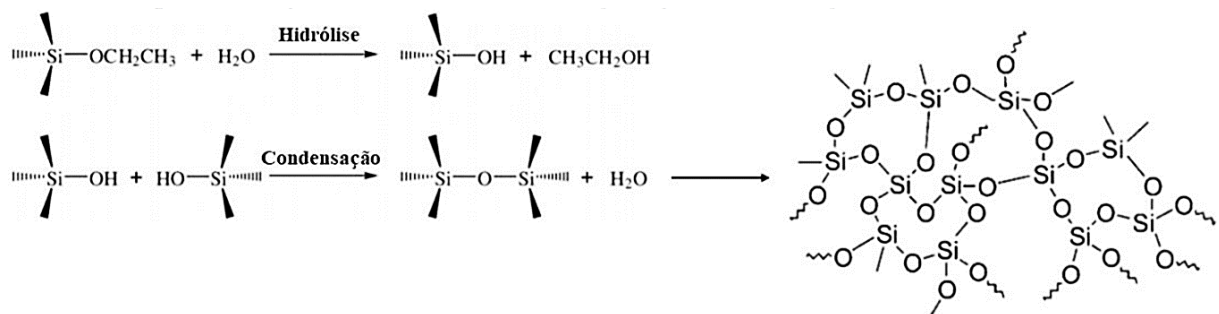
A presença do álcool na síntese tem a função influenciar o comportamento das micelas do surfactante, sendo de fundamental importância na formação da estrutura a ser obtida. O butanol é o álcool utilizado na composição molar do gel de síntese do KIT-6, possui cadeia carbônica média e comporta-se como um cotensoativo modificando a curvatura da superfície das micelas (SCHWANKE et al., 2016). Ruthstein e seus colaboradores (2008) demonstram que na formação da mesofase cúbica $Ia3d$, ao interpenetrarem nas micelas do P123, as moléculas de butanol diminuem os volumes hidrofílicos em relação aos volumes hidrofóbicos, induzindo a transformação das mesoestruturas de simetria $P6mm$ para a simetria $Ia3d$.

- **Fonte de sílica**

O precursor ou fonte de sílica tem a função de ser o material de estruturação básica do produto a ser formado. Normalmente, o tetraetoxisilano (TEOS) de fórmula molecular $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ é o mais utilizado na síntese do KIT-6. Quando comparado a outras fontes de silício, o TEOS apresenta como principais vantagens o baixo custo e menor toxicidade. A hidrólise do TEOS e sua condensação para a formação do material mesoporoso podem ser feitas em meio fortemente ácido ou em meio fortemente básico, ocorrendo de forma otimizada, ou seja, em maior velocidade, em pH de síntese igual a 2. Entretanto, no meio alcalino, os precursores de silicato gerados são maiores (SCHWANKE et al., 2016; CAO et al., 2011; JIN et al., 2008).

Como pode ser visto na Figura 11, no processo de hidrólise, os grupos silanóis (Si-OH) são formados e, em seguida, sofrem condensação por meio da reação de desidratação ou desalcoalização, gerando os grupos siloxanas (Si-O-Si) e posterior formação da rede 3D da sílica (URAGAMI et al., 2012).

Figura 11 - Esquema de hidrólise, condensação e formação da rede 3D.



Fonte: Alves (2023).

Assim como outros materiais a base de sílica, o KIT-6 possui uma estrutura eletricamente neutra, apresentando baixa atividade catalítica e adsorptiva. Por esse motivo, muitos trabalhos têm se destinado a incorporação de metais em sua estrutura visando alterar as propriedades físico-químicas do material, especialmente em aprimorar as características ácidas, gerando sítios ativos acessíveis na rede mesoporosa (XU et al., 2014; SCHWANKE et al., 2016; IMRAN et al., 2018). No tópico a seguir serão detalhados os aspectos referentes a introdução de metais na estrutura do KIT-6.

3.4.1.1 Adição de metais na estrutura

A estrutura mesoporosa KIT-6 puramente siliciosa não possui acidez apreciável para algumas aplicações, entretanto, a acidez pode ser introduzida através da adição de íons metálicos na sua estrutura. Essa inserção possibilita um considerável aumento na reatividade do material devido a obtenção de sítios ativos acessíveis. A acidez gerada pela introdução de metais é geralmente associada à natureza das ligações químicas produzidas pelos íons metálicos na estrutura da sílica (NAIK et al., 2010; SCHWANKE et al., 2016; IMRAN et al., 2018).

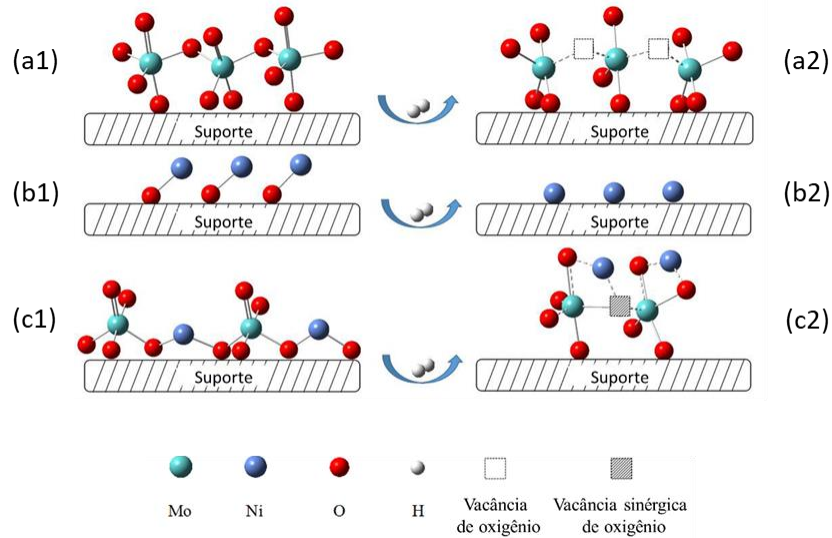
A introdução de heteroátomos em uma estrutura mesoporosa pode ser realizada através da incorporação direta, no qual o metal é inserido durante o processo de síntese do suporte; pelo método de impregnação, onde o metal é introduzido a partir de uma solução após a síntese do suporte; e pelo método de troca iônica (ALVES, 2023).

O método de impregnação geralmente envolve o contato da solução precursora do metal com o suporte para a deposição do metal nos poros do material, em concentração suficiente para se atingir um determinado teor. Esse método pode ser classificado em impregnação por via úmida (utiliza volume excessivo de solução metálica) e via seca (utiliza volume de solução metálica equivalente ao volume total de poros de suporte). O processo de secagem deve ser acoplado ao método de impregnação para a remoção do solvente e a deposição eficaz do metal nos poros de suporte (LUP et al., 2017; SCHMAL, 2011).

Elementos de transição como níquel e molibdênio têm sido utilizados com o propósito de se aprimorar as características ácidas dos materiais mesoporosos. Os catalisadores a base de molibdênio são bastante relatados no processamento e produção de bicombustível devido sua alta atividade de desoxigenação. No caso do níquel, este apresenta uma menor eletrofilicidade quando comparado com outros metais, tornando-o menos favorável para a cisão direta das ligações C-O presentes no bio-óleo. No entanto, isso pode ser contornado pela sinergia do níquel com outro metal eletrofilico, como o molibdênio, a fim de melhorar sua atividade desoxigenante (LUP et al., 2017).

O efeito sinérgico intrínseco ao níquel e molibdênio é atribuído à sua estrutura, conforme mostrado na Figura 12. As espécies de molibdênio podem se coordenar de forma octaédrica na configuração monometálica (a1) com a formação de vacância de oxigênio (a2). O cristal do precursor monometálico de níquel é mostrado no esquema (b1) e (b2). No caso dos precursores bimetálicos de NiMo, a estrutura apresenta espécies de Ni-O-Mo (c1) e, em seguida, a formação da vacância de oxigênio sinérgica (c2), exibindo estrutura tetraédrica distorcida, devido a transferência de elétrons do níquel para molibdênio (DU et al., 2019).

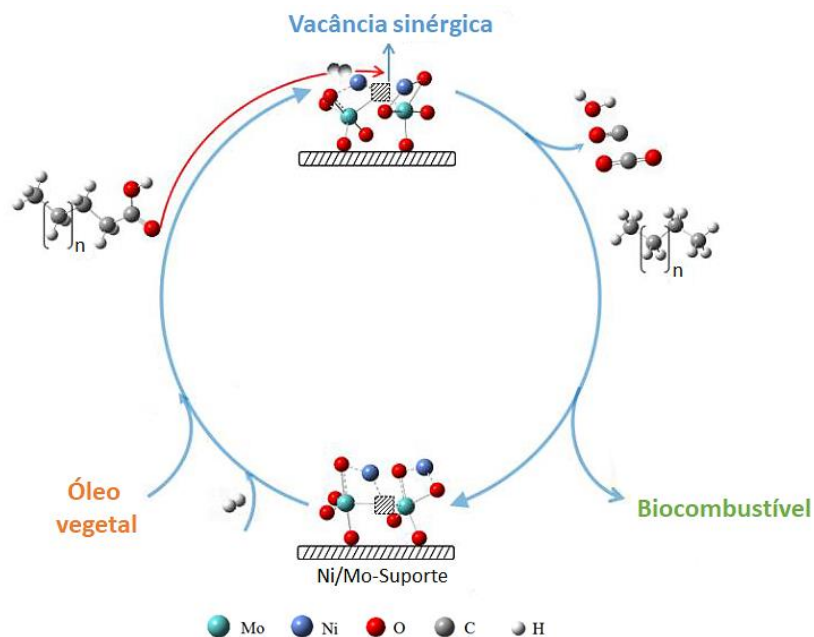
Figura 12 - Esquema estrutural das espécies (a1)(a2) Mo, (b1)(b2) Ni e (c1)(c2) NiMo.



Fonte: Adaptado de Du et al. (2019).

Du e colaboradores (2019) avaliaram em seu trabalho os efeitos sinérgicos entre Ni e Mo na conversão de óleo vegetal em biocombustível. O mecanismo de reação proposto, mostrado na Figura 13, sugere que a vacância gerada pela sinergia dos metais na estrutura do catalisador bimetálico permite a adsorção de oxigênio do grupo carboxila dos ácidos graxos presentes no óleo vegetal, gerando hidrocarbonetos desoxigenados.

Figura 13 - Esquema de reação na transformação de ácidos graxos em biocombustíveis.



Fonte: Adaptado de Du et al. (2019).

3.5 ESTUDO CINÉTICO

A análise cinética é um método eficiente para prever como uma matéria-prima vai se comportar durante o seu processo de degradação térmica. Uma ferramenta frequentemente utilizada nesta análise é a termogravimetria, que permite entender o mecanismo de reação da matéria-prima, além de determinar os parâmetros cinéticos e fornecer informações sobre a decomposição térmica. Essas informações são úteis para avaliar as propriedades termodinâmicas da matéria-prima. Assim, essa análise é fundamental para auxiliar na determinação dos parâmetros que serão utilizados na conversão de biomassa, como as condições ideais de temperatura e o tempo necessário para a transformação (CHONG et al., 2019; KONGKAEW et al, 2015).

Existem dois tipos de métodos matemáticos amplamente utilizados no estudo cinético da conversão de biomassa: os Métodos Livres e os Métodos de Ajuste. Os Métodos Livres permitem prever a energia de ativação do processo independentemente do modelo da reação. Eles são úteis para obter dados cinéticos sob diferentes taxas de aquecimento. Por outro lado, os Métodos de Ajuste levam em conta mais parâmetros cinéticos, como o fator pré-exponencial e a função mais adequada para representar o mecanismo da reação. Normalmente, os Métodos Livres são preferidos devido à sua flexibilidade em relação a mudança do mecanismo reacional. Além disso, o uso de diversas taxas de aquecimento com esses métodos diminui as restrições associadas à transferência de massa (XU et al., 2018; CHONG et al., 2019; KONGKAEW et al, 2015).

Estudos empregando os métodos livres Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) têm comprovado a eficácia destes na previsão da cinética em altos níveis de conversão. Eles geram resultados relativamente precisos, principalmente quando comparados aos obtidos através do software *Advanced Kinetics and Technology Solution* (AKTS), que utiliza o método ASTM E698. Esses modelos são amplamente aplicados em processos heterogêneos sob condições não-isotérmicas, especialmente nos estudos que envolvem processos de conversão de biomassa, tendo sido muito utilizados devido sua confiabilidade e simplicidade. (CHONG et al., 2019; MA et al., 2019).

De acordo com Ma e seus colaboradores, a cinética da decomposição da biomassa é baseada em uma única etapa e pode ser expressa sob condições isotérmicas pela Equação 1:

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

Onde $d\alpha/dt$ representa a taxa de conversão; $k(T)$ é o coeficiente de velocidade de conversão e $f(\alpha)$ a função que representa o modelo da reação.

O grau de conversão (α) pode ser obtido segundo a Equação 2, onde m_i , m_t , m_f indicam os valores relativos à amostra no início, no tempo t e no final, respectivamente:

$$\alpha = \frac{(m_i - m_t)}{(m_i - m_f)} \quad (2)$$

O coeficiente de velocidade de conversão, $k(T)$, é descrito segundo a lei de Arrhenius, conforme mostrado na Equação 3, em que Ea é a energia de ativação, A é o pré-exponencial, T é a temperatura e R é a constante universal dos gases:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (3)$$

Substituindo a Equação 3 na Equação 1, podemos obter:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Considerando que a análise está se processando a uma taxa de aquecimento constante definida por $\beta = dT/dt$, então:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (5)$$

Substituindo a Equação 5 na Equação 4, temos:

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

Em que β é representa a razão de aquecimento em °C/min.

Integrando a Equação 6, obtém-se a Equação 7, onde $g(\alpha)$ é a função que representa o mecanismo reacional.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f\alpha} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \cdot dT \quad (7)$$

A integral não possui uma solução final analítica, necessitando então de uma aproximação que pode ser feita por diferentes modelos matemáticos. A seguir, serão apresentados os modelos que serão aplicados no presente estudo para a obtenção dos parâmetros cinéticos.

3.5.1 Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

O método KAS é derivado do método de isoconversão integral e utiliza a aproximação de Coats-Redfern como segue:

$$p\left(\frac{Ea}{RT}\right) = \frac{\exp(-Ea/RT)}{(Ea/RT)^2} \quad (8)$$

Substituindo a Equação 8 na Equação 7, se obtém a equação que representa o modelo proposto por KAS, de forma que, para um dado α , o gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ contra $1/T$ deve ser uma linha reta, e Ea é estimada a partir da inclinação obtida.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AEa}{Rg(\alpha)}\right] - \frac{Ea}{RT} \quad (9)$$

3.5.2 Modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

O método de OFW também é derivado do método isoconversional integral e se baseia na aproximação de Doyle, dada pela equação a seguir:

$$p\left(\frac{Ea}{RT}\right) = -5,331 - 1,052\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (10)$$

Utilizando essa aproximação, é possível obter a equação que representa o método (Equação 11). A inclinação obtida do gráfico $\ln(\beta)$ versus $1/T$ em diferentes taxas de aquecimento determina o valor da energia de ativação.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AEa}{Rg(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (11)$$

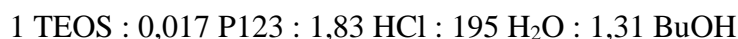
4 METODOLOGIA

A seguir, serão descritas as metodologias de síntese utilizadas para obtenção dos catalisadores, bem como as técnicas empregadas para a caracterização destes. Além disso, serão relatados os métodos utilizados para a avaliação do estudo térmico, termocatalítico e cinético da conversão do óleo de licuri.

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Síntese do KIT-6

A síntese para a obtenção do KIT-6 foi realizada como proposta por Kleitz e colaboradores (2003), seguindo a razão molar:



A metodologia de síntese consistiu-se em primeiramente, adicionar o direcionador de estrutura P123-[(EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀], à água e ácido clorídrico (HCl) concentrado. Em seguida, submeteu-se a mistura obtida a agitação magnética por 6h a 35 °C. Após esse período, adicionou-se o butanol à mistura e manteve-se o sistema sob as mesmas condições por mais 1h. Logo após, adicionou-se a fonte de sílica (TEOS), permanecendo o conjunto por mais 24h sob as mesmas condições. Posteriormente, transferiu-se a mistura reacional para um recipiente de teflon e levou-se à estufa a 100 °C por um período de 24h para o tratamento hidrotérmico. Por fim, o material foi resfriado e prontamente lavado com uma solução alcoólica a 2% de HCl. Depois de seco a temperatura ambiente, o material foi submetido a calcinação em forno mufla por 6h a 550 °C, com rampa de aquecimento de 1 °C/min (KLEITZ, et al., 2003).

4.1.2 Impregnação dos metais

Depois de sintetizado, o KIT-6 foi utilizado como suporte para a preparação de catalisadores impregnados com níquel e molibdênio pelo método de excesso de solvente. Os materiais foram rotulados como X/KIT-6, onde “X” representa os metais que foram enxertados no suporte. Para os catalisadores monometálicos, calculou-se a massa do sal precursor de molibdênio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O] e níquel [Ni(NO₃)₂.6H₂O] correspondente a 5% em relação

a massa do suporte. Já para o catalisador bimetálico, a porcentagem foi de 2,5% em massa de cada sal precursor dos metais.

A metodologia utilizada foi adaptada de Wang et al. (2021) e consistiu-se em adicionar os sais precursores em água destilada e, logo após, incorporar o suporte nessas soluções aquosas. Os sistemas ficaram em agitação à temperatura ambiente durante 2h e posteriormente foram secas em estufa a 105 °C por 4h. Por fim, as amostras secas foram calcinadas em forno mufla por 2h a 550°C.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Difratometria de Raios-X

A técnica de Difração de Raios-X é bastante utilizada para identificar a formação da fase correspondente à estrutura característica de cada material, bem como determinar o espaçamento basal e parâmetro de rede. As análises foram feitas por um difratômetro da BRUKER, modelo D2 Phaser, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) com um filtro de níquel, corrente de 10 mA, potencial de 30 KV e detector Lynxeye. Os difratogramas dos catalisadores sintetizados foram obtidos com medições em baixo e alto ângulo. Para as análises em baixo ângulo, a varredura foi feita na faixa (2θ) de 0,5 a 10 graus, com fenda divergente 0,1 mm, central 0,5 mm e convergente 3 mm, passo $0,01^\circ$ e 0,3 segundos de tempo de aquisição. Já os padrões para as análises em alto ângulo foram: 2θ variando de 5 a 70 graus, com fenda divergente 0,6 mm e central 1 mm, passo $0,01^\circ$ e 0,1 segundos de tempo de aquisição.

Através do pico mais intenso (211), é possível calcular a distância interplanar e o parâmetro mesoporoso para a estrutura cúbica do KIT-6 e suas formas impregnadas. A distância interplanar é dada através da Lei de Bragg, descrita na Equação 12:

$$\lambda\text{CuK}\alpha = 2d(211)\text{sen}\theta \quad (12)$$

Onde o comprimento de onda (λ) para $\text{CuK}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$. A partir das distâncias interplanares, $d(211)$, pode-se calcular o parâmetro do arranjo cúbico da estrutura mesoporosa (a_0), utilizando-se a Equação 13:

$$a_0 = d(211)\sqrt{6} \quad (13)$$

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica foi utilizada para determinar a temperatura ideal para se realizar a calcinação do suporte catalítico a fim de remover o direcionador de estrutura dos mesoporos do material. Para isso, as amostras de KIT-6 não calcinada e calcinada foram submetidas a análise térmica TGA/DTG utilizando uma termobalança da Shimadzu, modelo DTG-60H. Para este ensaio, foi utilizado aproximadamente 7 mg do material, sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 mL/min, aplicando uma razão de aquecimento de 10 °C/min até se atingir a temperatura final de 900 °C.

4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR foi utilizado com a finalidade de identificar as frequências de vibração característicos dos materiais e interpretá-las como seus respectivos grupos funcionais. As análises espectroscópicas foram realizadas em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier de marca PerkinElmer, modelo Frontier. As medições foram efetuadas no modo MIR, com o acessório coberto por uma pequena quantidade de amostra e os espectros de absorção foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , no modo de 16 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com a finalidade de se identificar as características morfológicas dos materiais. A análise foi feita através de um microscópio eletrônico de varredura da Carl Zeiss, modelo Auriga, onde as amostras foram fixadas ao porta amostras por uma fita de carbono. As micrografias foram obtidas aplicando ampliações de 250, 500, 1000, 2000 e 4000 vezes.

4.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva é uma técnica analítica semiquantitativa feita por uma ferramenta acoplada ao MEV que permite identificar a composição química e elementar das amostras em áreas específicas das micrografias. A análise foi realizada em um equipamento de marca Bruker, modelo XFlash Detector 410-M.

4.2.6 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Fluorescência de Raios-X é uma análise elementar que utiliza uma fonte de radiação de raios-X para ionizar os níveis internos dos átomos constituintes da amostra por efeito fotoelétrico. Tal técnica foi utilizada visando quantificar os óxidos enxertados no suporte através do espectrômetro EDX-720 da marca Shimadzu.

4.3 OBTENÇÃO DO ÓLEO

A fonte de biomassa, o óleo de licuri, foi obtido comercialmente através da Cooperativa de Produção da Região do Piemonte da Diamantina localizado em Capim Grosso, Bahia.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

4.4.1 Densidade e Viscosidade

A densidade e viscosidade cinemática foram medidas através do viscosímetro Stabinger SVM 3000, Anton Paar, conforme a norma ASTM D7042. As análises foram realizadas em duplicata e, posteriormente consolidada a média, seguindo o método padrão M5-Single Point.

4.5 ESTUDO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO

A partir da análise termogravimétrica (TGA/DTG) foi realizado um estudo do comportamento da degradação térmica e termocatalítica do óleo de licuri. O estudo térmico foi realizado na ausência de catalisador e, no termocatalítico utilizou-se um percentual de 10% em massa dos catalisadores em relação ao óleo. Os ensaios foram feitos em termobalança da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, variando a razão de aquecimento (10, 20, 30 e 40 °C/min). As leituras partiram da temperatura ambiente até 600 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 100 mL/min.

4.6 ESTUDO CINÉTICO

A análise cinética foi realizada visando calcular a energia de ativação aparente da conversão térmica e termocatalítica do óleo de licuri por meio dos dados termogravimétricos obtidos como descrito no tópico anterior. Dessa forma, a atividade catalítica dos materiais sintetizados foi explorada utilizando os modelos de cinética livre de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Para isso, os dados das curvas TGA/DTG das amostras foram sobrepostas e escolheu-se a região de perda de massa comum entre elas. Em seguida, desenvolveu-se o estudo aplicando os modelos cinéticos mencionados, cujas equações foram demonstradas anteriormente no referencial teórico

4.6.1 Parâmetros termodinâmicos

Os valores das energias de ativação aparentes avaliadas pelos modelos OFW e KAS foram utilizados para calcular o fator pré-exponencial (A) e os parâmetros termodinâmicos de entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS) usando as seguintes equações (KUMAR; MISHRA; UPADHYAY, 2020):

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

$$\Delta H = E a - RT_\alpha \quad (15)$$

$$\Delta G = E a + RT_m \ln \left(\frac{K_b T_m}{h A} \right) \quad (16)$$

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

Onde K_b é a constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K), h é a constante de Plank ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s) e T_m é a temperatura no pico da curva DTG.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

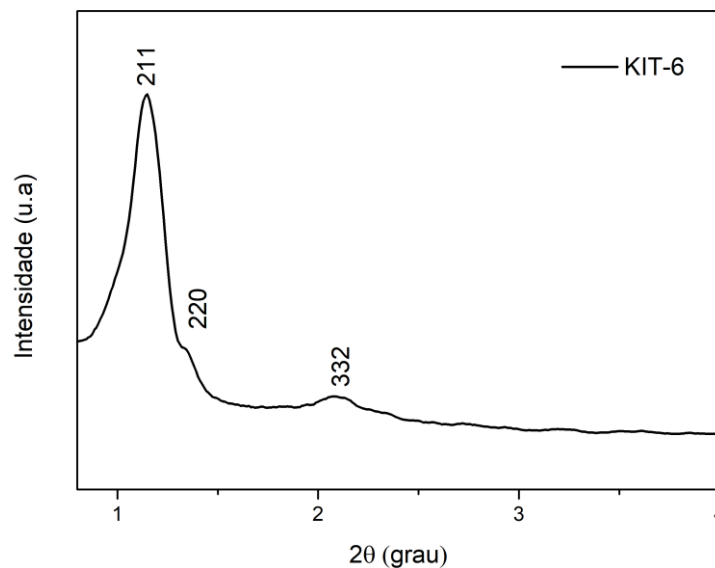
Nesse tópico serão apresentados os resultados obtidos, assim como a discussão dos mesmos. Primeiramente serão expostos os dados obtidos da caracterização dos catalisadores e da biomassa e, por fim, os estudos da degradação térmica e termocatalítica do óleo de licuri.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X foi realizada para verificar a formação da estrutura cúbica característica do KIT-6. No difratograma desse material, apresentado na Figura 14, são observadas três reflexões características: uma mais intensa, com índice de Miller (211) referente a organização estrutural dos grupos de silicato na forma cúbica de corpo centrado $Ia3D$, e outras duas de menor intensidade, cujos índices de Miller são (220) e (332), indicando que o material sintetizado se encontra bem ordenado (DELGADO et al., 2018; SCHWANKE et al., 2016).

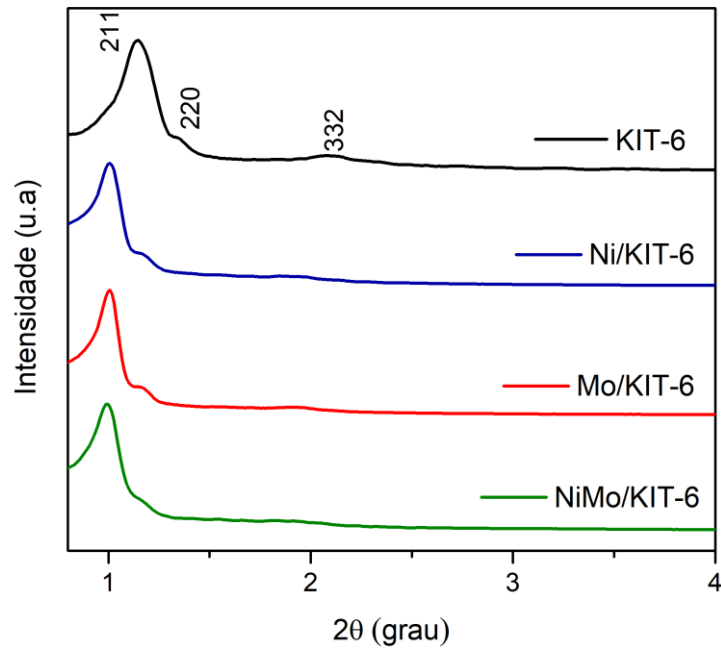
Figura 14 - Difrátograma do KIT-6.



Fonte: A autora.

A seguir, a Figura 15 mostra os padrões de DRX em baixo ângulo do suporte KIT-6 e suas formas impregnadas Ni/KIT-6, Mo/KIT-6 e NiMo/KIT-6. Como pode ser observado, os padrões revelam a presença do principal pico de reflexão (211), indicando que a estrutura cúbica mesoporosa do suporte é mantida após a impregnação.

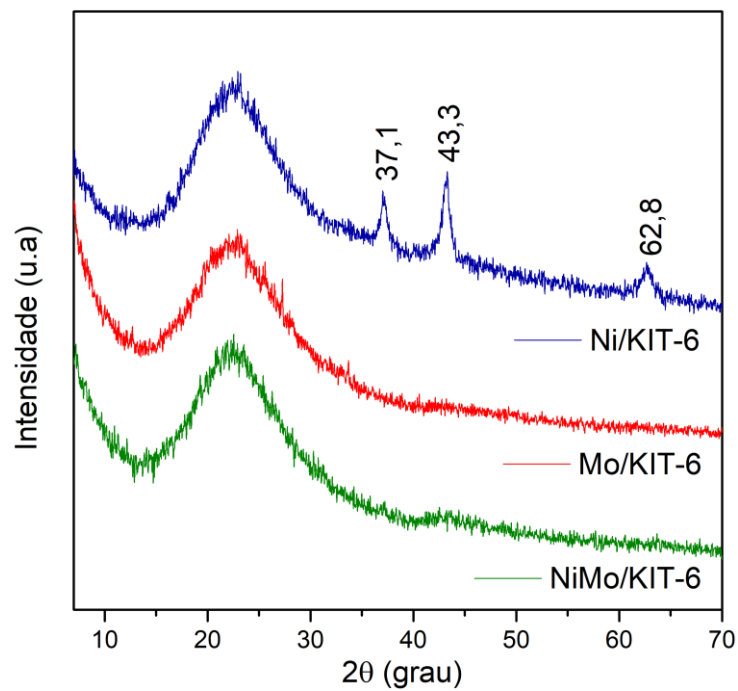
Figura 15 - Difratomogramas em baixo ângulo do KIT-6 e suas formas impregnadas.



Fonte: A autora.

Com o intuito de se observar a presença dos picos referentes aos precursores metálicos, foi realizada a análise de DRX em alto ângulo dos materiais catalíticos impregnados, cujos difratogramas estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Difratomogramas em alto ângulo do KIT-6 em suas formas impregnadas.



Fonte: A autora.

É possível perceber que todas as amostras exibiram um sinal amplo entre $2\theta = 15 - 30^\circ$ típico da região amorfa característica dos materiais a base de sílica (WU et al., 2014). Uma série de três picos em torno de $37,1^\circ$, $43,3^\circ$ e $62,8^\circ$ é observado no catalisador Ni/KIT-6. Tais picos são atribuídos, respectivamente, aos planos cristalinos (111), (200) e (220) da fase cúbica de NiO (JCPDS 44-1159) (WEI et al., 2020). Contrariamente, na amostra de Mo/KIT-6, não são observados picos característicos do sal precursor de molibdênio. A ausência de quaisquer picos das fases de MoO_3 sugere que o metal foi bem disperso na estrutura mesoporosa do suporte. De forma intrigante, o catalisador bimetálico NiMo/KIT-6, não exibiu nenhuma evidência dos planos cristalinos referentes ao NiO. Esse resultado é indicativo de que a carga de níquel é relevante na dispersão do mesmo no suporte (XIA et al., 2018).

Através dos dados obtidos pelo DRX do pico mais intenso (211), pode-se calcular a distância interplanar e o parâmetro mesoporoso para a estrutura cúbica do KIT-6 e suas formas impregnadas. Os parâmetros cristalográficos estão apresentados a seguir, na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores das distâncias interplanares e dos parâmetros das células unitárias dos catalisadores.

Amostra	2θ	$d_{(211)}$ (nm)	a_0 (nm)
KIT-6	1,14	7,74	18,95
Ni/KIT-6	1,00	8,82	21,61
Mo/KIT-6	1,00	8,82	21,61
NiMo/KIT-6	1,00	8,82	21,61

Fonte: A autora.

Como pode ser observado, os picos de difração aparecem deslocados para menores valores de 2θ com a adição dos metais em comparação ao suporte e, por consequência, há um aumento das distâncias interplanares e dos parâmetros das células unitárias. Esse fenômeno indica a difusão dos óxidos metálicos para o interior dos poros do suporte após o processo de calcinação (SILVA et al., 2012).

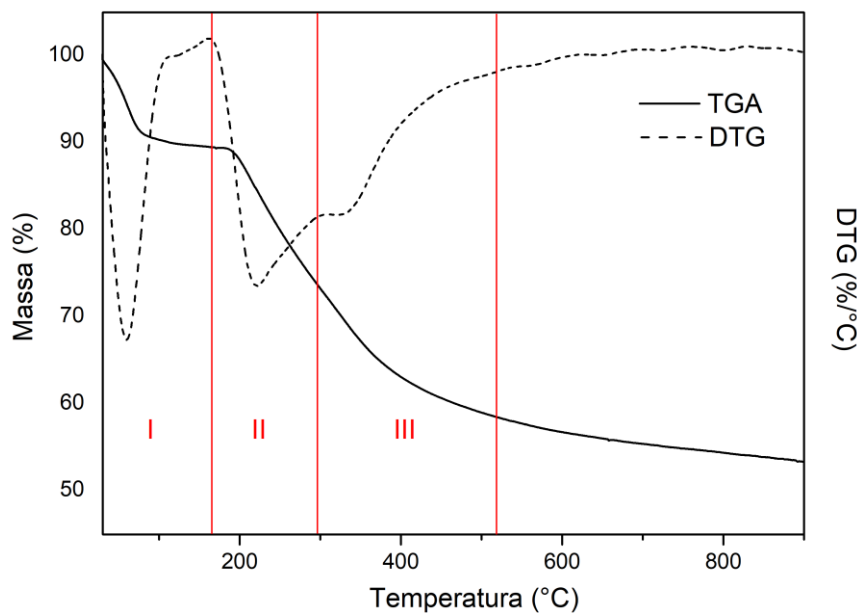
5.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

A termogravimetria foi utilizada para determinar a temperatura ideal para se realizar a calcinação do suporte catalítico, cujo objetivo é promover a remoção do direcionador de estrutura dos mesoporos do material.

As curvas de TGA/DTG da amostra de KIT-6 não calcinada apontaram três eventos distintos de perdas de massa, como mostra a Figura 17. O primeiro deles ocorre entre 27 e 167 °C e está relacionado com a dessorção da água fisissorvida. Já o segundo evento, que ocorre na faixa de temperatura entre 167 e 298 °C, é atribuído à decomposição do agente direcionador de estrutura (P123) e, por fim, o terceiro evento observado entre 298 - 520 °C é devido a saída de água quimissorvida gerada pela condensação de grupos silanóis adjacentes (Si-OH) para formar ligações siloxano (Si-O-Si) (SUBRAMANIYAN; ARUMUGAM, 2016; ASLAM et al., 2015).

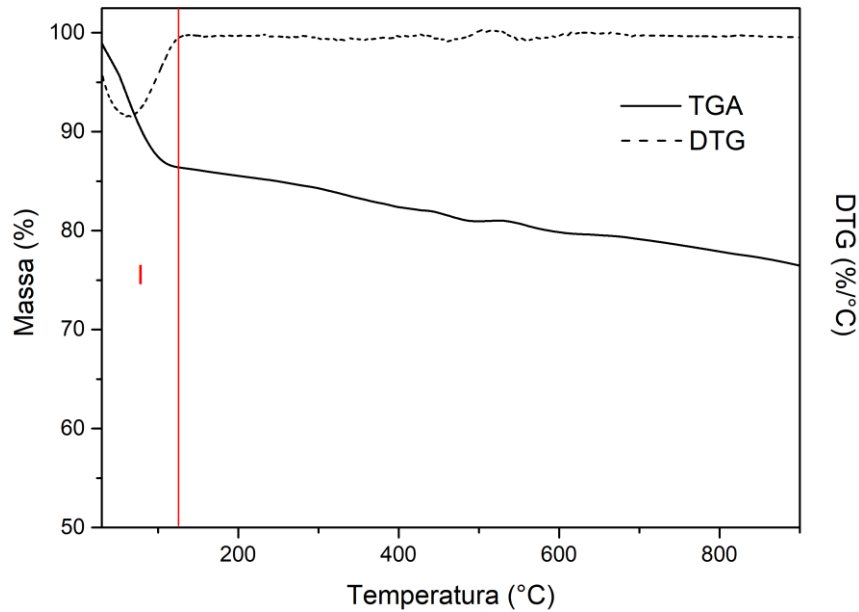
Por meio do ensaio térmico da amostra não calcinada de KIT-6, foi possível constatar que o material deve ser calcinado a uma temperatura acima de 298 °C, de forma a garantir que todo direcionador orgânico seja eliminado.

Figura 17 - Curvas TGA/DTG de KIT-6 não calcinado.



Fonte: A autora.

Na análise termogravimétrica do KIT-6 calcinado, mostrada na Figura 18, observa-se um único evento de perda de massa (27 - 167 °C) associada a saída da água que se encontra ligada fisicamente à estrutura do material (SCHWANKE et al., 2016). Dessa forma, é possível constatar que o direcionador orgânico foi removido de forma eficaz dos mesoporos do material após o processo de calcinação. Além disso, pode-se validar que o material é termicamente estável em altas temperaturas.

Figura 18 - Curvas TGA/DTG de KIT-6 calcinado.

Fonte: A autora.

Através dos ensaios térmicos apresentados anteriormente nas Figuras 17 e 18, pode-se construir a Tabela 5, a qual explana sobre os eventos que suscitam as perdas de massa nas faixas de temperaturas correspondentes.

Tabela 5 - Eventos de perda de massa das amostras de KIT-6 calcinadas e não calcinadas.

Amostras	Faixa de temperatura (°C)	Pico máximo (°C)	Perda de massa (%)	Evento
KIT-6 (NC)*	27 - 167	60	10	Dessorção da água fisissorvida
	167 - 298	222	16	Decomposição do agente direcionador
	298 - 520	330	15	Eliminação da água quimissorvida
KIT-6 (C)**	27 - 125	62	14	Saída da água fisissorvida

*NC = não calcinado

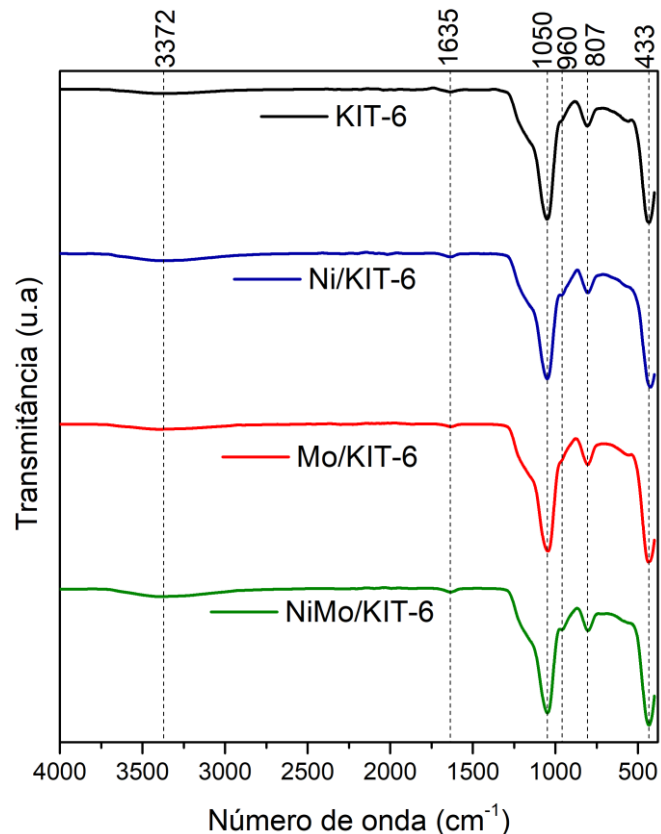
**C = calcinado

Fonte: A autora.

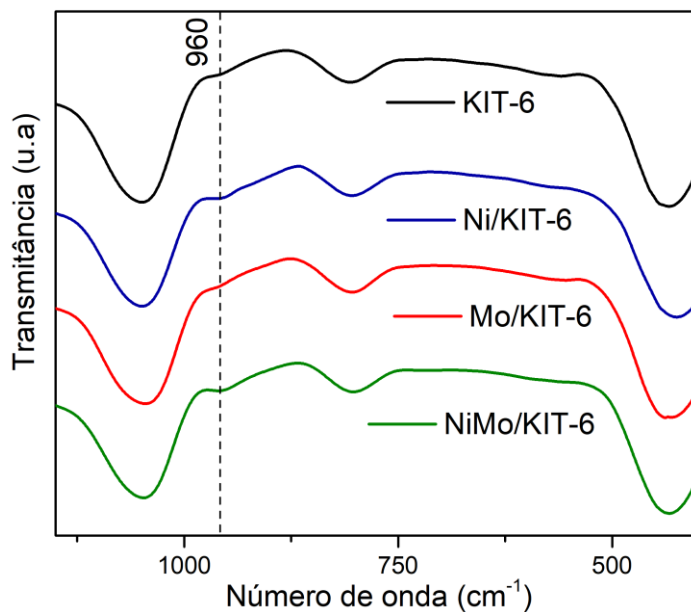
5.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Como pode ser visto na Figura 19, os espectros de FTIR de todas as amostras exibem bandas características do material em torno de 3372, 1635, 1050, 960, 807 e 433 cm^{-1} . A banda pouco intensa e ampla em 3372 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das hidroxilas presentes nos grupos silanóis (Si-OH) e na água adsorvida na superfície do material. A banda em torno de 1635 cm^{-1} é relativa a deformação angular da ligação O-H da água (SANJINI; VELMATHI, 2016). Em 1050, 807 e 433 cm^{-1} , são observadas bandas típicas do grupo siloxano (Si-O-Si) e estão relacionadas a condensação da rede tridimensional de sílica. Tais bandas correspondem, respectivamente, aos estiramentos assimétrico, simétrico e vibrações de deformação das ligações Si-O dos grupos siloxanos (SUBA et al., 2022). Além disso, observa-se uma a banda em torno de 960 cm^{-1} relacionada ao estiramento das ligações dos grupos silanóis. No caso dos catalisadores impregnados, essa banda também é característica das interações entre Si-O-Ni e Si-O-Mo. Tal banda pode ser melhor observada na sequência, na Figura 20 (ASLAM et al., 2015; PARK; LEE, 2010; THANABODEEKIJ; GULARI; WONGKASEMJIT, 2007).

Figura 19 - Espectros de infravermelho dos catalisadores KIT-6, Ni/KIT-6, Mo/KIT-6 e NiMo/KIT-6.



Fonte: A autora.

Figura 20 - Ampliação dos espectros de infravermelho dos catalisadores.

Fonte: A autora.

Na Tabela 6 abaixo, estão descritos os dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para os espectros de infravermelho dos materiais.

Tabela 6 - Dados relativos às frequências vibracionais e suas respectivas atribuições.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3372	Estiramento da ligação O-H dos grupos Si-OH
1635	Deformação angular da ligação O-H da água
1050	Estiramento assimétrico das ligações Si-O dos grupos Si-O-Si
807	Estiramento simétrico das ligações Si-O dos grupos Si-O-Si
960	Estiramento das ligações Si-OH e interações Si-O-Ni e Si-O-Mo
433	Deformação angular da ligação Si-O dos grupos Si-O-Si

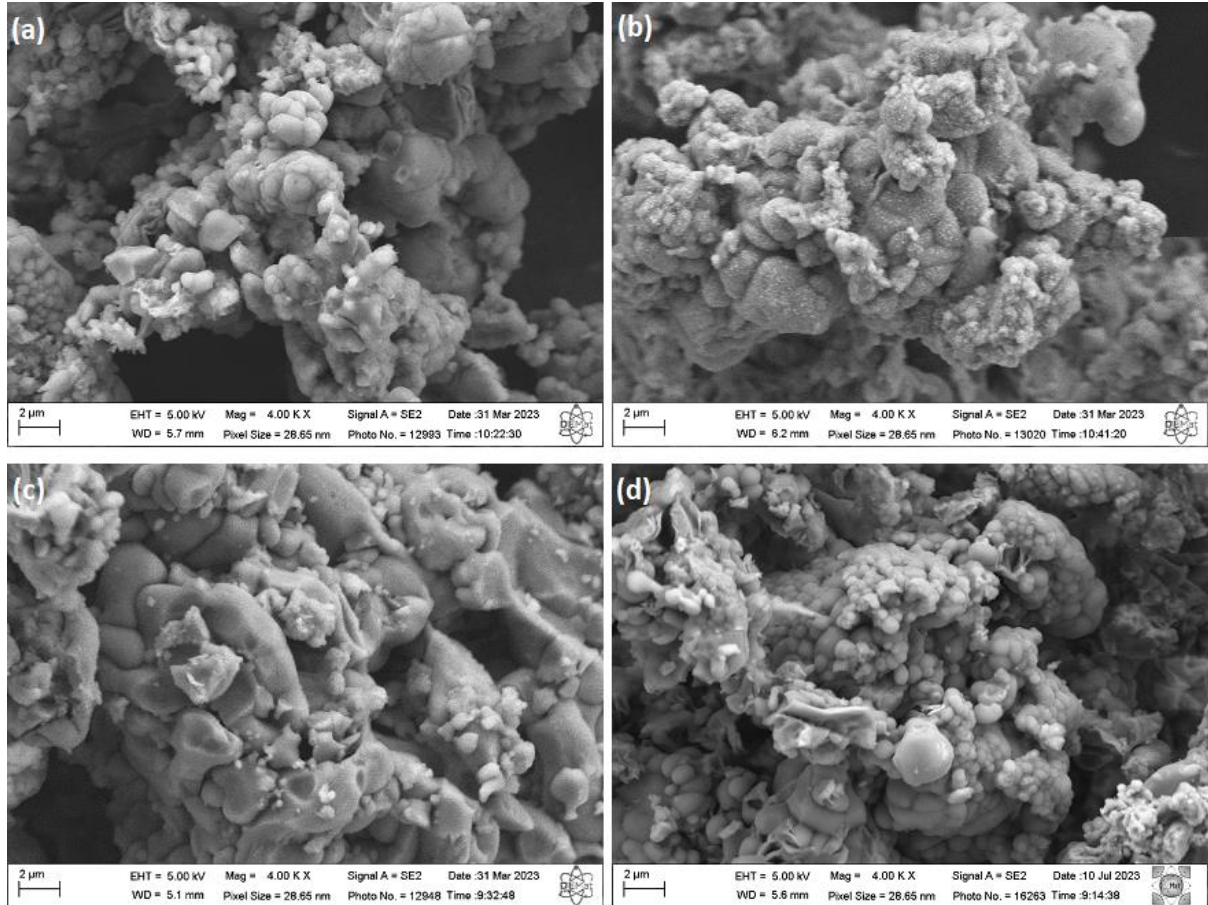
Fonte: A autora.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de micrografia foram usadas para analisar a morfologia dos materiais sintetizados KIT-6, Ni/KIT-6, Mo/KIT-6 e NiMo/KIT-6. Como pode ser observado na Figura 21, há uma aglomeração de estruturas esféricas devido à agregação dos fios finos do KIT-6.

Além disso, pode-se constatar que não houve alteração significativa na morfologia do suporte após o carregamento dos metais (ELEAT; TAGHIZADEH, 2022; SUBA et al., 2022), corroborando com os resultados obtidos da análise de DRX.

Figura 21 - Micrografias das amostras (a) KIT-6, (b) Ni/KIT-6, (c) Mo/KIT-6 e (d) NiMo/KIT-6.

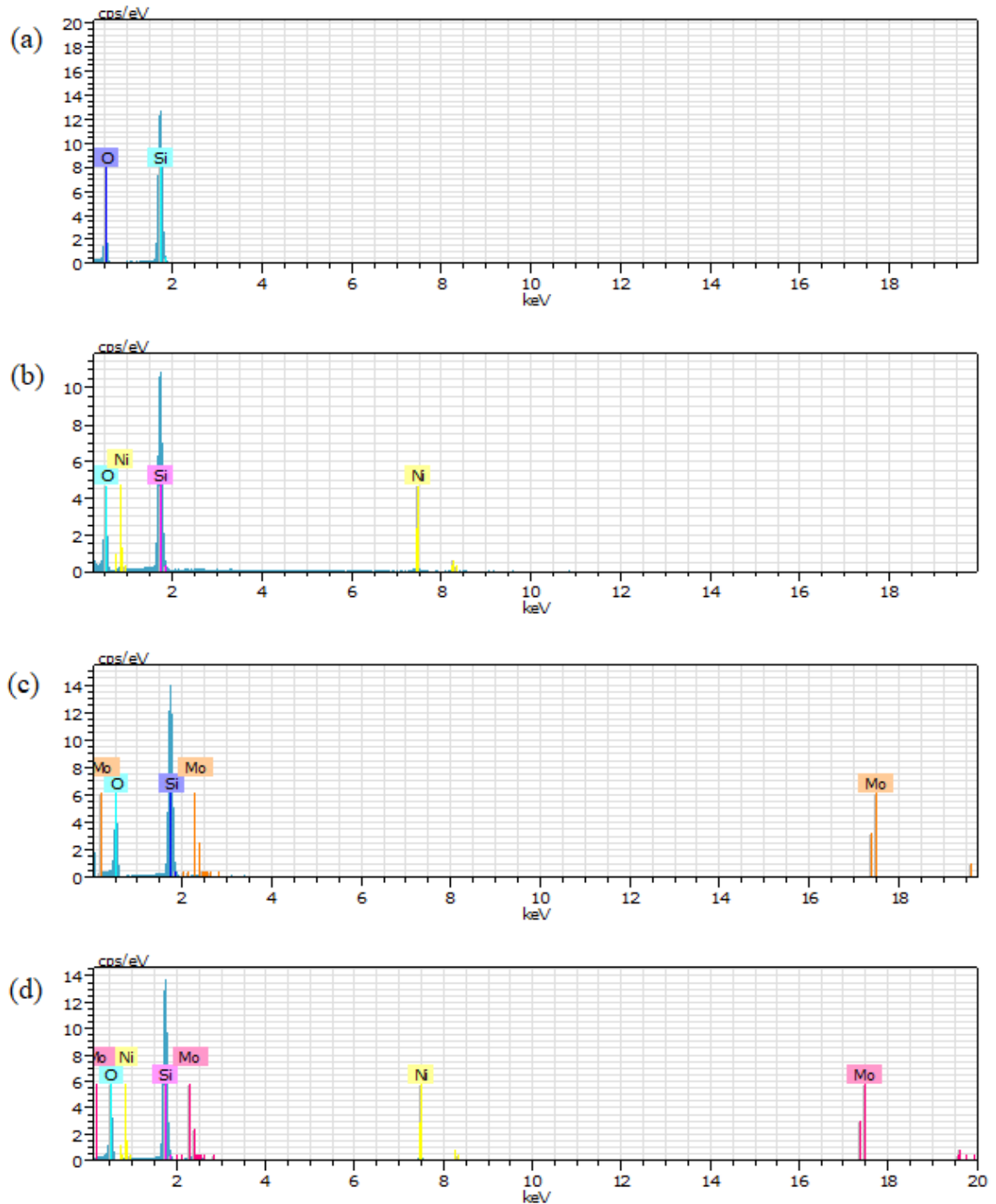


Fonte: A autora.

5.1.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A partir da análise, foi possível identificar a composição elementar das amostras. Na Figura 22, observa-se nos espectros de EDS os picos relacionados a presença de silício e oxigênio na amostra do suporte e nas amostras dos catalisadores impregnados com metal. Além disso, confirma-se a presença de níquel e molibdênio tanto na estrutura dos catalisadores monometálicos, quanto no bimetálico.

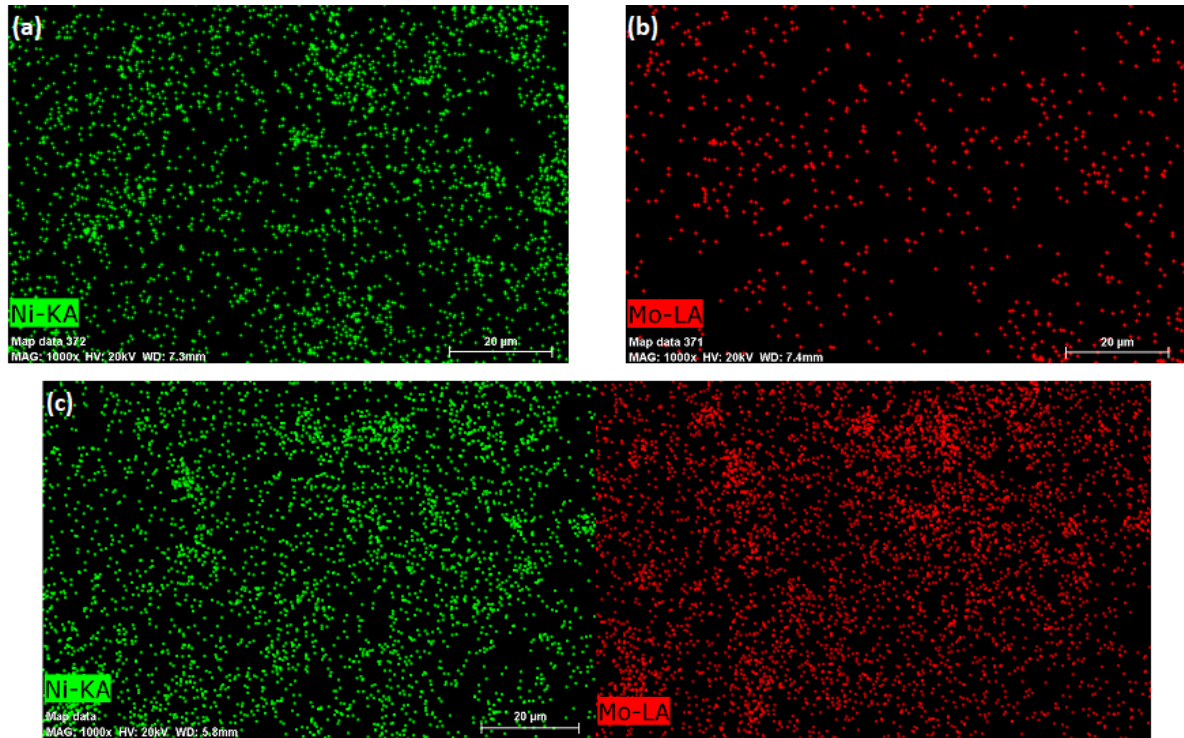
Figura 22 - Espectroscopia de energia dispersiva para (a) KIT-6, (b) Ni/KIT-6, (c) Mo/KIT-6 e (d) NiMo/KIT-6.



Fonte: A autora.

Conforme pode ser observado na Figura 23, também se obteve um mapeamento das amostras, o qual possibilitou verificar uma distribuição satisfatória dos metais no suporte catalítico.

Figura 23 - Mapeamento do elemento (a) níquel na amostra Ni/KIT-6, (b) molibdênio na amostra Mo/KIT-6 e (c) níquel e molibdênio na amostra NiMo/KIT-6.



Fonte: A autora

5.1.6 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Por meio da análise de FRX, foi possível quantificar os óxidos enxertados na estrutura do KIT-6. Os valores encontrados que representam a composição química dos elementos nas amostras estão discriminados abaixo, na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição química das amostras.

Amostra	% SiO ₂	% NiO	% MoO ₃	% Outros
KIT-6	99,26	-	-	0,74
Ni/KIT-6	81,81	17,97	-	0,22
Mo/KIT-6	84,20	-	11,12	4,68
NiMo/KIT-6	76,09	5,65	12,86	5,40

Fonte: A autora.

Pode-se verificar que os catalisadores apresentaram percentuais de concentração dos óxidos metálicos superiores ao valor teórico previsto: 5% para os catalisadores monometálicos

e 2,5% de cada metal no catalisador bimetálico. Esse aumento pode ser atribuído ao método de impregnação empregado e à subsequente distribuição dos óxidos na superfície do suporte. É importante também considerar possíveis perdas de massa do KIT-6 durante os processos de impregnação e calcinação (OLIVEIRA, 2019).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

5.2.1 Densidade e Viscosidade

Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos de densidade e viscosidade do óleo de licuri. Através das medidas, é possível constatar que o valor encontrado para densidade está de acordo com o relatado por Salles et al. (2010) e Iha et al. (2014). Com relação a viscosidade, verifica-se que o valor obtido é mais alto do que relatado por Salles et al. (2010), o qual foi de 23,4 mm²/s e ligeiramente mais abaixo do que o encontrado por Iha et al. (2014), de 27,6 mm²/s.

Tabela 8 - Testes de densidade e viscosidade do óleo de licuri.

Propriedade	Medida 1	Medida 2	Média
Densidade 20 °C (g/cm ³)	0,9	0,9	0,9
Viscosidade Cinemática 40°C (mm ² /s)	26,1	26,1	26,1

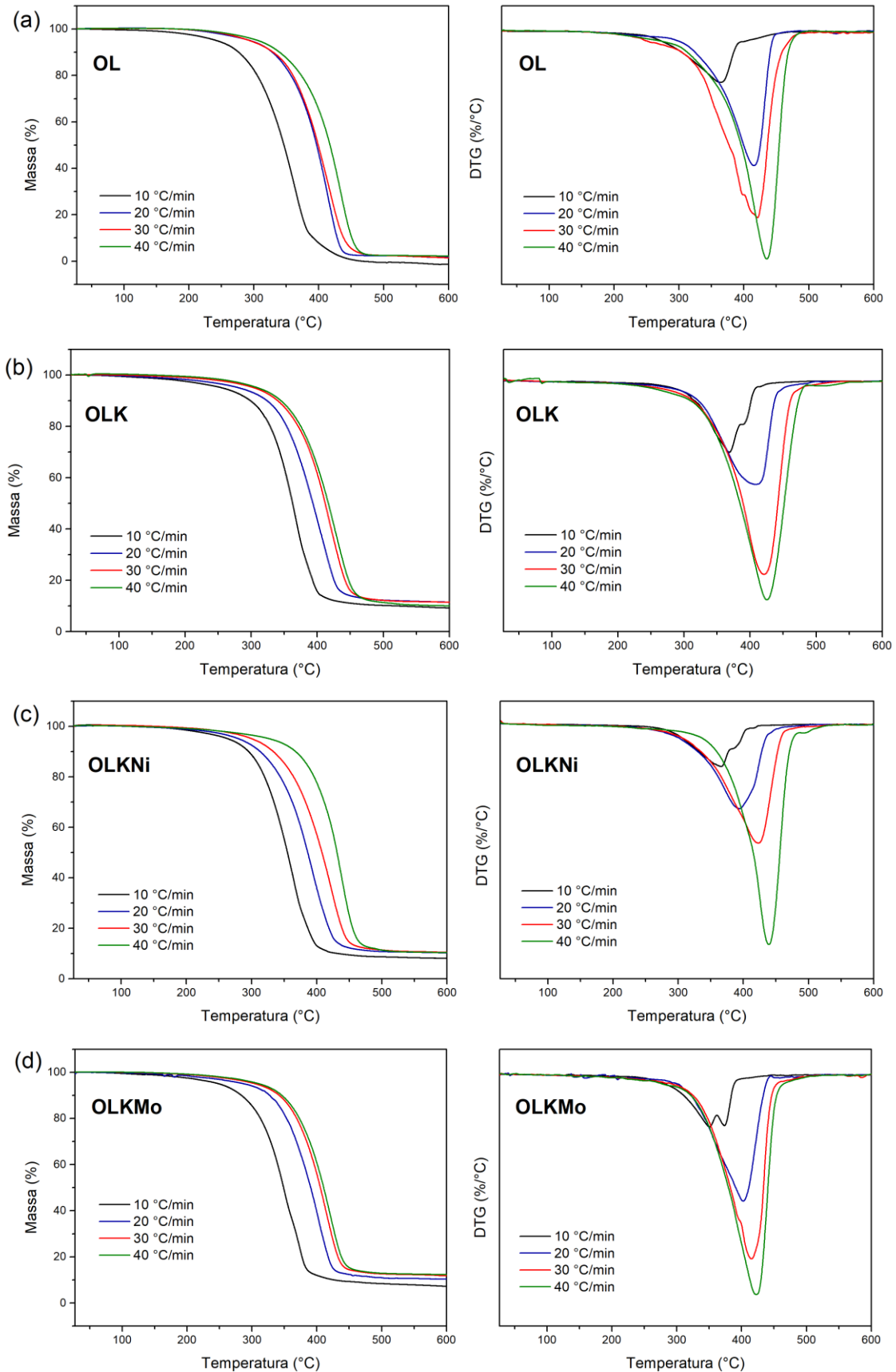
Fonte: A autora.

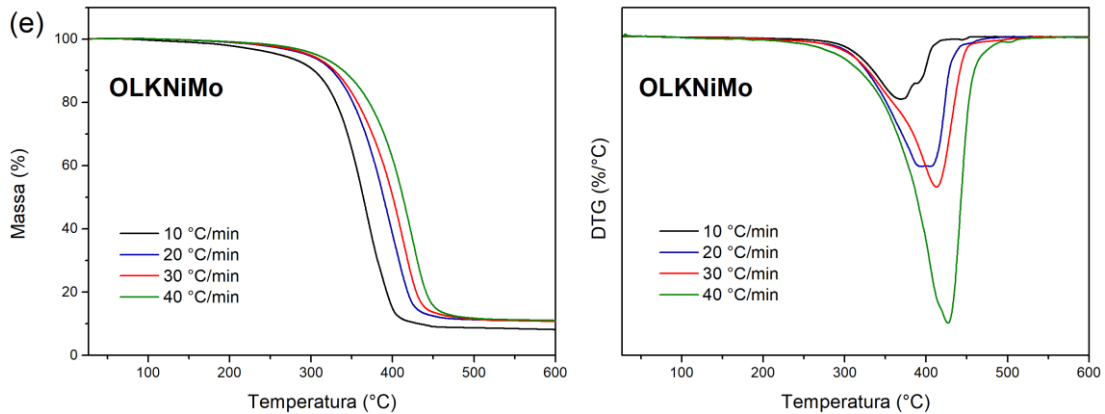
As propriedades fluidodinâmicas do óleo são fatores determinantes da qualidade do biocombustível que será obtido. Dessa maneira, os valores de densidade e viscosidade encontrados para óleo de licuri são justificados pela sua composição de ácidos graxos, a qual apresenta cadeias saturadas curtas, possibilitando a obtenção de um biocombustível menos viscoso e mais estável à oxidação (IHA et al., 2014).

5.3 ESTUDO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO

Com o intuito de se observar o comportamento da degradação térmica da biomassa, foi realizado um estudo térmico e termocatalítico. Na Figura 24 estão apresentadas as curvas termogravimétricas para óleo de licuri na ausência de catalisador (OL) e na presença dos catalisadores OLK, OLK_{Ni}, OLK_{Mo} e OLK_{NiMo}, respectivamente.

Figura 24 - Curvas de TGA/DTG de (a) OL e em suas misturas físicas com os catalisadores (b) OLK, (c) OLKNi, (d) OLKMo e (e) OLKNiMo.





Fonte: A autora.

Por meio das curvas de TGA/DTG é possível observar uma única perda de massa na faixa de 239 a 480 °C correspondente a volatilização dos componentes do OL. Entretanto, nos ensaios termocatalíticos que ocorreram na razão de aquecimento de 10 °C/min, há o aparecimento de um segundo estágio pode ser explicado com base no tempo de residência. Dessa forma, quando a amostra é submetida a baixas taxas de aquecimento, seu tempo de residência será maior quando comparado a taxas de aquecimento mais altas, tendo em vista que os gradientes térmicos penetram no núcleo interno das partículas, podendo levar a ocorrência de reações paralelas distintas na presença dos catalisadores (SILVA et al., 2023).

Na Tabela 9, mais adiante, estão explanados os dados extraídos das curvas de DTG/DTA das amostras nas diferentes taxas de aquecimento. É possível perceber que há um aumento da temperatura inicial de volatilização do óleo de licuri com a adição dos catalisadores, ou seja, a presença dos materiais catalíticos retardou a decomposição da biomassa. Esse efeito é resultado das modificações nos mecanismos reacionais envolvidos na decomposição da biomassa.

É evidente a influência que as taxas de aquecimento têm sob os eventos de perda de massa. Observa-se que, ao aumentar essas taxas, ocorre um aumento nas temperaturas de início e término da volatilização, assim como nos picos máximos do evento. Esse deslocamento para temperaturas mais elevadas ocasionado pelo incremento do gradiente de temperatura se deve à má transferência de calor para as partículas de biomassa. Como resultado, o óleo se decompõe em temperaturas mais altas (KAUR et al., 2018).

Com relação as perdas de massa, nota-se que houve uma maior perda para a amostra OL nas diferentes taxas de aquecimento quando comparadas com as amostras de biomassa contendo os catalisadores. Além disso, após a conversão do óleo de licuri, verificou-se um aumento da massa residual, sendo referente a massa dos catalisadores. Essa informação ratifica que os materiais catalíticos não são consumidos durante o processo.

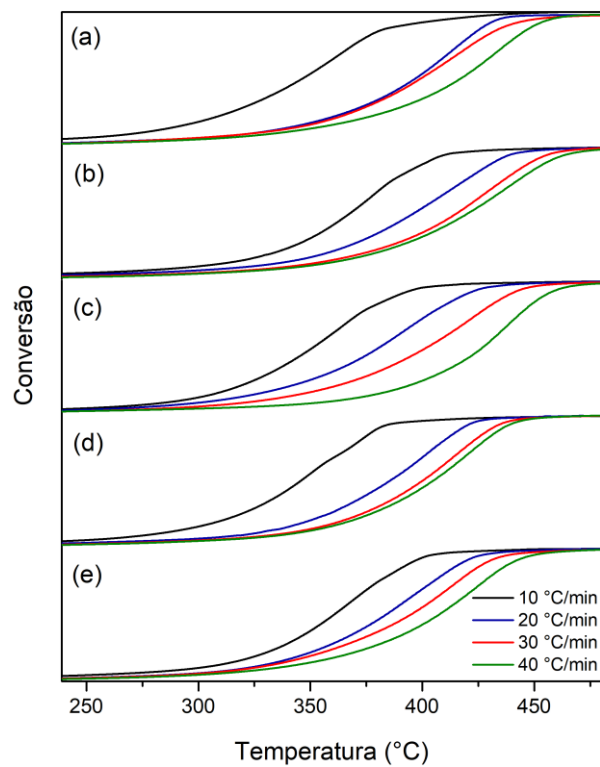
Tabela 9 - Identificação das faixas de temperatura e perdas de massa da degradação do óleo de licuri.

Amostra	Taxa de aquecimento (°C/min)	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	T_{máx} (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
OL	10	239,1	409,1	363,8	89,4	-
	20	269,8	451,2	415,7	94,1	1,6
	30	289,2	467,1	421,1	92,2	1,3
	40	297,3	479,8	436,1	93,2	2,1
OLK	10	289,1	409,6	368,6	78,0	9,1
	20	302,3	443,0	410,7	78,6	11,4
	30	311,5	464,1	420,6	80,6	11,4
	40	314,0	478,4	424,7	82,5	10,1
OLKNi	10	274,5	411,8	364,4	82,4	8,1
	20	286,4	445,9	393,6	81,9	10,2
	30	298,1	462,6	422,2	82,5	10,5
	40	360,2	477,9	438,9	78,9	10,3
OLKMo	10	264,1	395,1	350,6	80,9	7,2
	20	303,8	440,3	402,6	80,8	10,3
	30	315,7	451,5	414,6	79,7	11,8
	40	318,5	459,9	422,3	80,1	12,3
OLKNiMo	10	287,8	415,4	370,1	81,5	8,1
	20	296,7	440,2	397,7	81,7	10,7
	30	299,6	453,6	411,8	81,5	10,7
	40	322,8	464,2	425,8	79,8	11,0

Fonte: A autora.

A Figura 25 representa a variação da conversão do óleo de licuri puro e na presença de materiais catalíticos em função da temperatura. Observa-se que para as quatro taxas de aquecimento há um aumento da conversão conforme a temperatura aumenta. Além disso, identifica-se que quanto maior a taxa de aquecimento, maior é a temperatura necessária para atingir a conversão. Essa tendência pode refletir em mudanças na distribuição dos produtos obtidos nos processos catalíticos para os diferentes tipos de reações que possam ocorrer (SILVA et al., 2023). Adicionalmente, observou-se que as curvas na razão de aquecimento de 10 °C/min demonstram um percentual de conversão superior. Isso sugere que, ao aquecer a amostra de forma mais gradual e lenta, a conversão ocorre de maneira mais completa em todas as amostras (OLIVEIRA, 2019).

Figura 25 - Curvas de conversão em função da temperatura para (a) OL, (b) OLK, (c) OLKNi, (d) OLKMo e (e) OLKNiMo.



Fonte: A autora

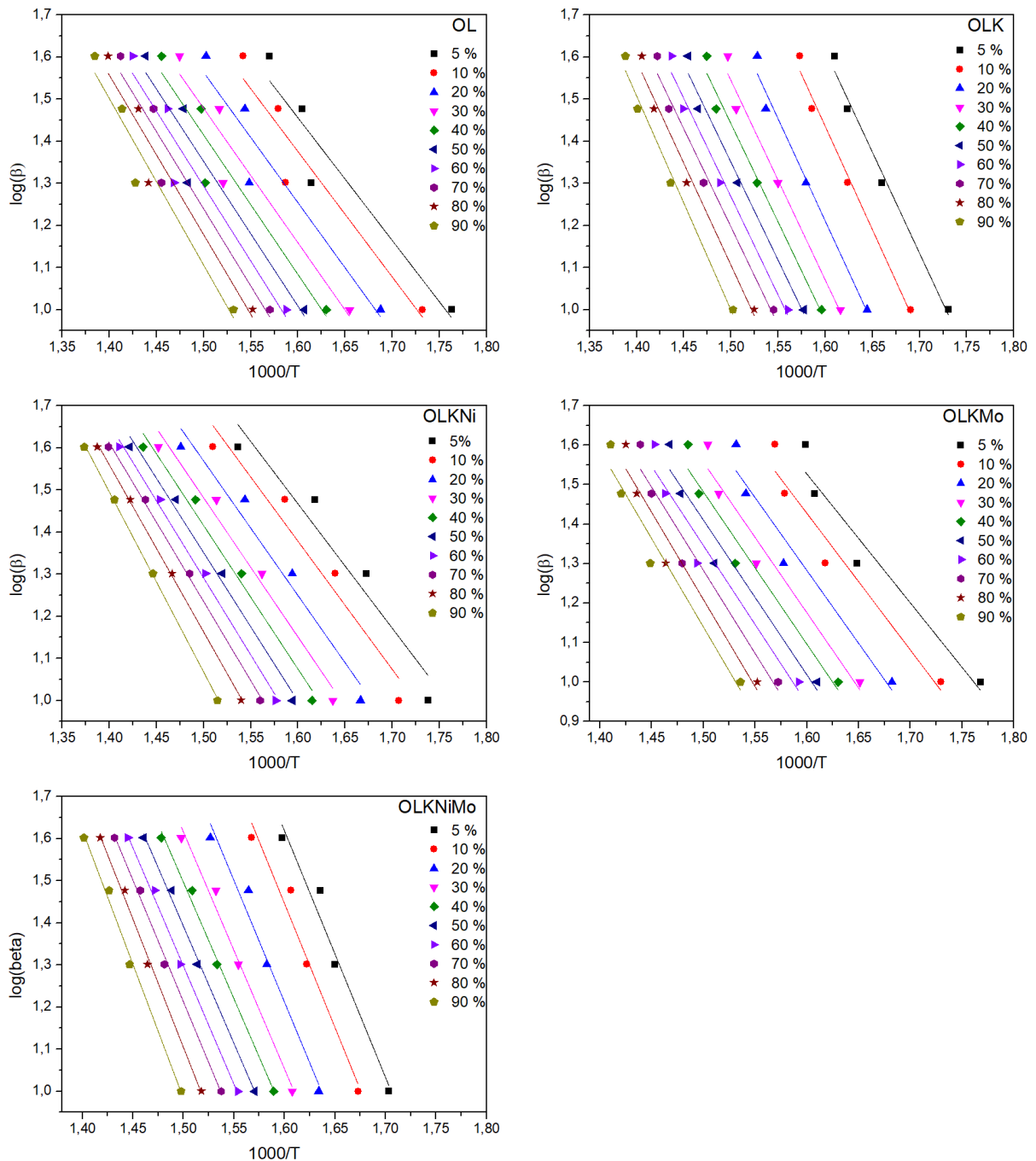
5.4 ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético foi realizado com o propósito de compreender o comportamento da decomposição da biomassa. Para isso, no presente estudo, foram utilizados os modelos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), aplicando os resultados

termogravimétricos obtidos em quatro taxas de aquecimento ($\beta = 10, 20, 30$ e 40 °C/min). Essa abordagem com métodos isoconversionais oferece uma vantagem significativa, pois permite calcular valores confiáveis de energia de ativação sem a necessidade de adotar previamente um modelo cinético ou uma ordem específica para o mecanismo da reação analisada.

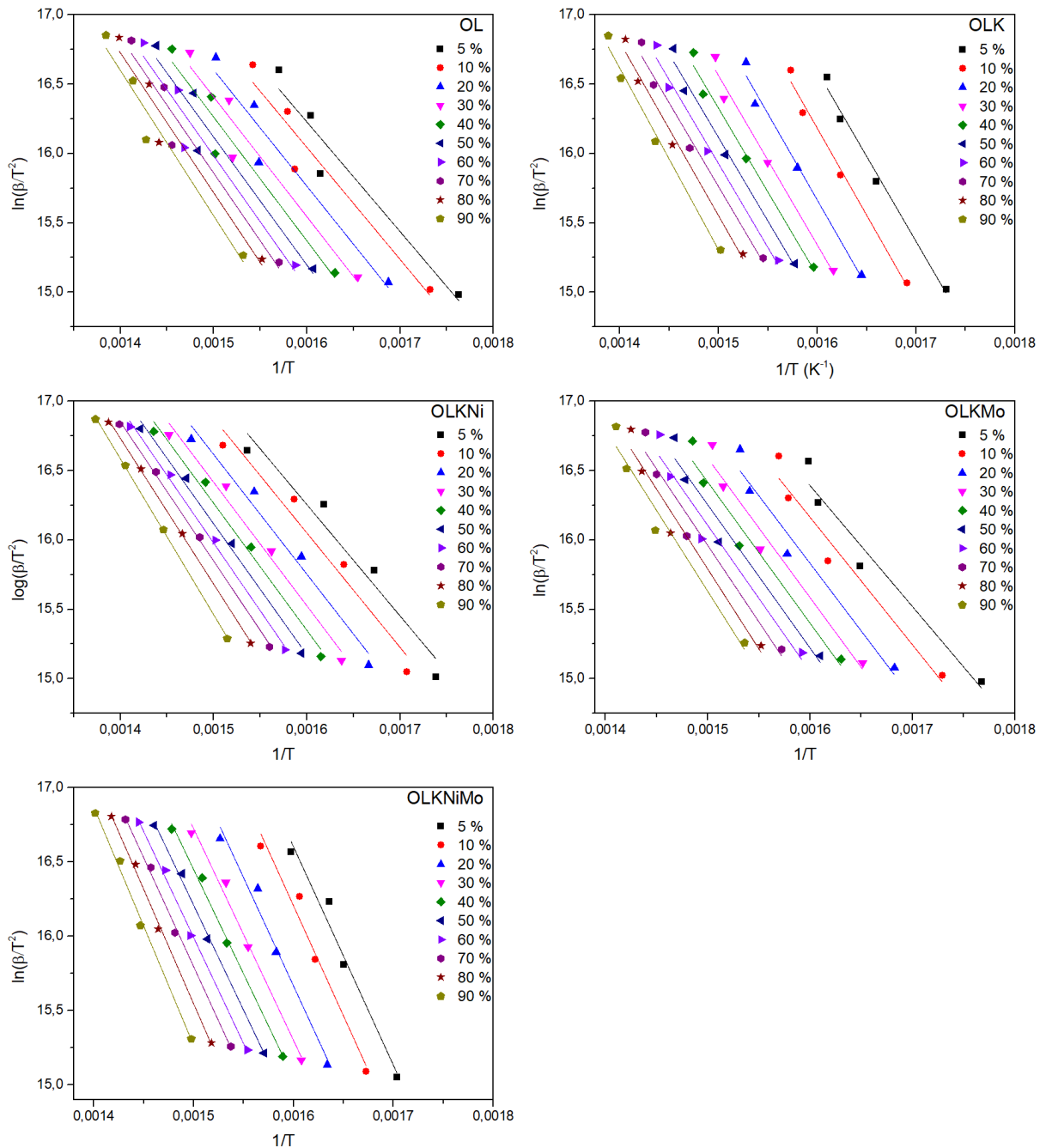
Nas Figuras 26 e 27 estão apresentadas as curvas de regressão linear da conversão térmica e termocatalítica do OL obtidas, respectivamente, a partir do modelo de OFW e KAS.

Figura 26 - Curvas de regressão linear obtidas a partir do modelo OFW.



Fonte: A autora.

Figura 27 - Curvas de regressão linear obtidas a partir do modelo KAS.

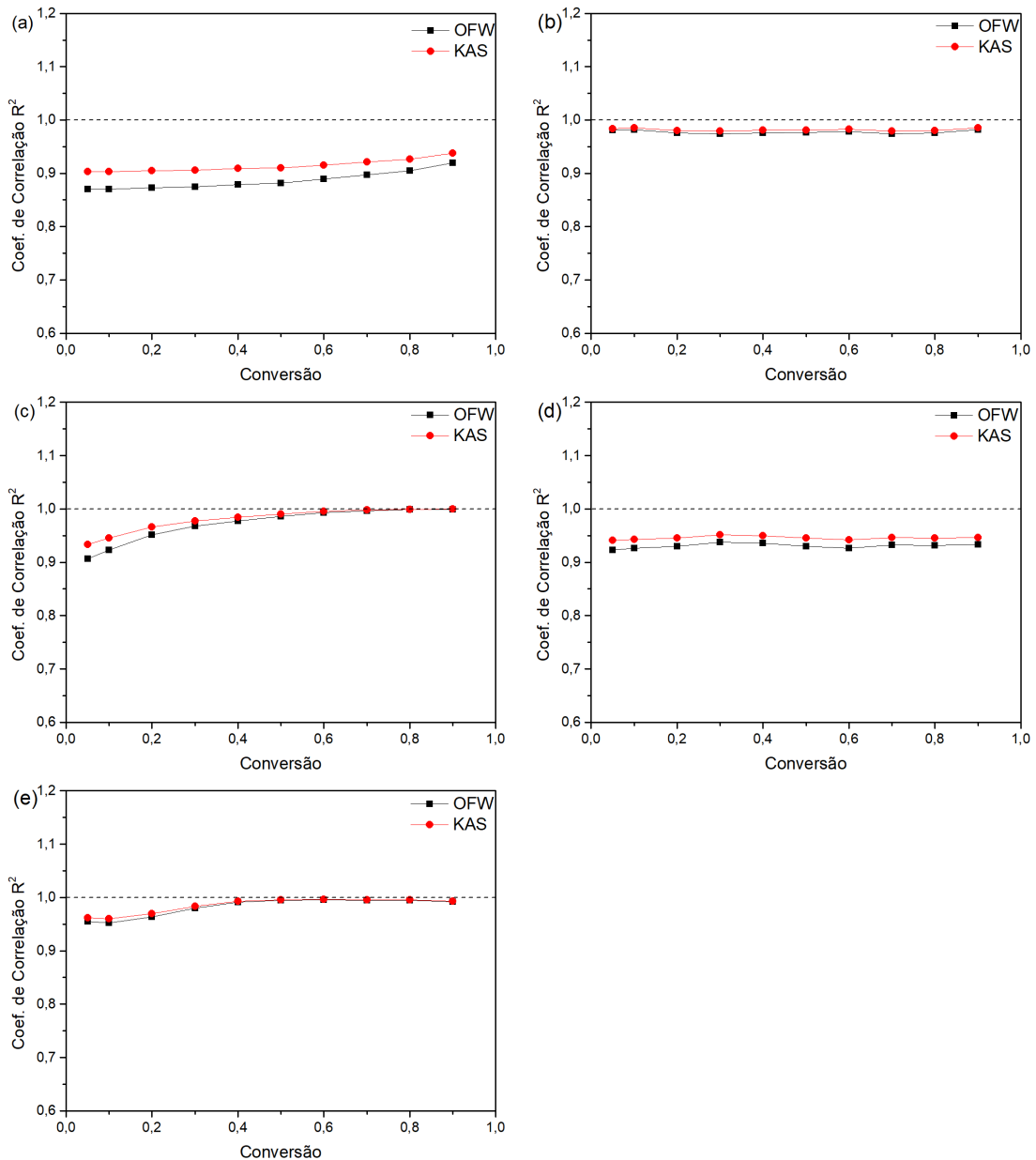


Fonte: A autora

Utilizando a regressão linear, é possível obter os coeficientes de correlação (R^2), que têm grande relevância na avaliação da linearidade e confiabilidade dos modelos cinéticos aplicados à amostra em estudo. Esses coeficientes fornecem uma medida que possibilita a seleção do modelo que melhor se adequa ao processo de pirólise da biomassa. A Figura 28 ilustra esses coeficientes de correlação para os modelos OFW e KAS, mostrando os valores correspondentes a cada grau de conversão.

A análise dos gráficos e dos coeficientes detalhados nas Tabelas 10 e 11 revela valores de R^2 bastante próximos para os dois modelos estudados. No entanto, o modelo cinético de KAS obteve valores mais próximos de 1, indicando-o como o modelo mais adequado ao processo de degradação térmica e termocatalítica do óleo de licuri. Ademais, é importante observar que, com exceção da amostra de OL sem catalisador no modelo OFW, todas as amostras exibiram valores de R^2 superiores a 0,9 para ambos os modelos. A referida exceção apresentou valores de R^2 inferiores a 0,9 em quase toda a faixa de conversão ($\alpha = 0,05$ e $0,7$), demonstrando que os pontos não estão bem ajustados dentro do intervalo de conversão definido.

Figura 28 - Coeficientes de correlação em função da conversão para (a) OL, (b) OLK, (c) OLKNi, (d) OLKMo e (e) OLKNiMo.



Fonte: A autora

Tabela 10 - Valores de Coeficiente de Correlação das conversões utilizando o modelo OFW.

Conversão (α)	Coeficiente de Correlação (R^2)				
	OL	OLK	OLKNi	OLKMo	OLKNiMo
0,05	0,87014	0,98042	0,9065	0,92271	0,95479
0,1	0,87025	0,98167	0,92319	0,926	0,9523
0,2	0,87282	0,97518	0,95158	0,92982	0,9634
0,3	0,87447	0,97409	0,96789	0,93746	0,98022
0,4	0,87905	0,97584	0,97725	0,93585	0,99139
0,5	0,8816	0,97654	0,98611	0,93011	0,99491
0,6	0,88882	0,97786	0,99285	0,92601	0,99513
0,7	0,89699	0,97359	0,99672	0,93232	0,99494
0,8	0,90445	0,97543	0,99888	0,93173	0,99431
0,9	0,91931	0,98177	0,99908	0,93285	0,99174

Fonte: A autora.

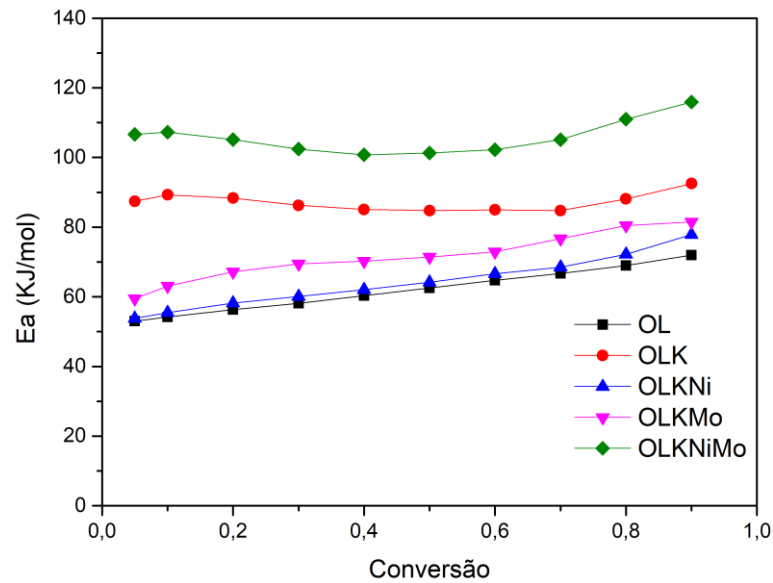
Tabela 11 - Valores de Coeficiente de Correlação das conversões utilizando o modelo KAS.

Conversão (α)	Coeficiente de Correlação (R^2)				
	OL	OLK	OLKNi	OLKMo	OLKNiMo
0,05	0,90322	0,98379	0,93338	0,94085	0,96195
0,1	0,90322	0,98486	0,9454	0,94285	0,95998
0,2	0,90495	0,97976	0,96575	0,94535	0,96962
0,3	0,90594	0,97905	0,9774	0,95113	0,98378
0,4	0,90891	0,98053	0,98402	0,94988	0,99298
0,5	0,91031	0,98111	0,9903	0,94534	0,99584
0,6	0,91532	0,98215	0,99506	0,942	0,99598
0,7	0,92119	0,97874	0,9978	0,94649	0,99579
0,8	0,92651	0,9801	0,99928	0,94561	0,99523
0,9	0,93751	0,98513	0,99939	0,94648	0,99308

Fonte: A autora.

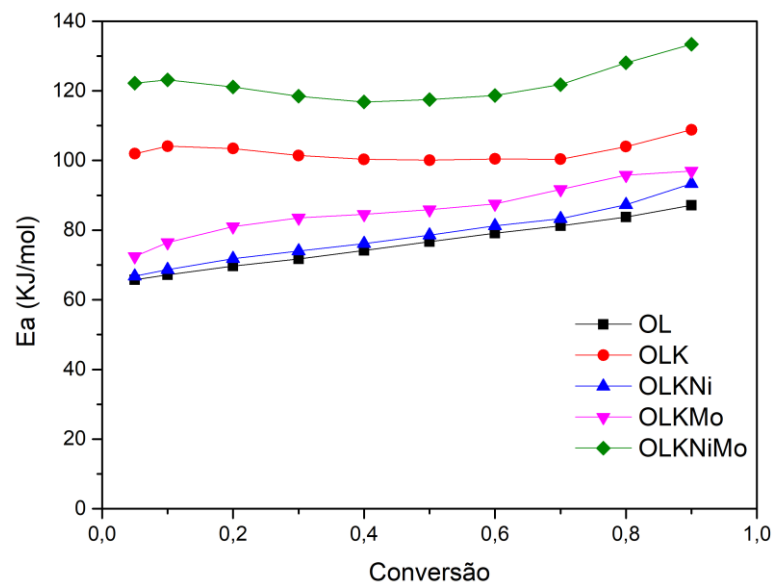
Os cálculos dos valores de energia de ativação aparente para a conversão térmica e termocatalítica do óleo de licuri foram realizados utilizando os dados da inclinação das retas provenientes da regressão linear. As Figuras 29 e 30 ilustram os gráficos de energia de ativação aparente para cada taxa de conversão dos modelos de OFW e KAS, respectivamente. Além disso, os valores obtidos para cada modelo encontram-se detalhados nas Tabelas 12 e 13.

Figura 29 - Energia de ativação aparente do processo de conversão térmica e termocatalítica do OL obtidas pelo modelo OFW.



Fonte: A autora.

Figura 30 - Energia de ativação aparente do processo de conversão térmica e termocatalítica do OL obtidas pelo modelo KAS.



Fonte: A autora.

Tabela 12 - Valores de energia de ativação aparente das conversões utilizando o modelo OFW.

Conversão (α)	Energia de ativação aparente - Ea (KJ/mol)				
	OL	OLK	OLKNi	OLKMo	OLKNiMo
0,05	53,04	87,44	53,79	59,48	106,60
0,1	54,23	89,29	55,42	63,07	107,28
0,2	56,34	88,35	58,16	67,18	105,14
0,3	58,13	86,27	60,12	69,41	102,42
0,4	60,29	85,06	62,02	70,24	100,74
0,5	62,56	84,74	64,20	71,37	101,27
0,6	64,74	84,95	66,62	72,87	102,26
0,7	66,69	84,76	68,49	76,66	105,14
0,8	68,94	88,09	72,22	80,43	110,98
0,9	71,99	92,50	77,83	81,45	115,95
$\bar{X} =$	61,69	87,14	63,88	71,21	105,77

Fonte: A autora.

Tabela 13 - Valores de energia de ativação aparente das conversões utilizando o modelo KAS.

Conversão (α)	Energia de ativação aparente - Ea (KJ/mol)				
	OL	OLK	OLKNi	OLKMo	OLKNiMo
0,05	65,73	101,92	66,76	72,43	122,20
0,1	67,16	104,11	68,65	76,41	123,11
0,2	69,65	103,42	71,78	81,01	121,11
0,3	71,73	101,43	74,01	83,54	118,44
0,4	74,16	100,31	76,14	84,55	116,80
0,5	76,68	100,11	78,56	85,87	117,49
0,6	79,10	100,45	81,21	87,56	118,65
0,7	81,27	100,36	83,28	91,66	121,79
0,8	83,75	104,00	87,32	95,76	128,06
0,9	87,10	108,81	93,38	96,95	133,42
$\bar{X} =$	75,63	102,49	78,11	85,57	122,11

Fonte: A autora.

Ao analisar os gráficos e os valores descritos nas tabelas acima, observa-se um comportamento semelhante entre os dois modelos no que se diz respeito a variação da energia de ativação aparente. No entanto, os valores apresentados pelo modelo de OFW são menores do que aqueles obtidos através do KAS. Assim, embora os dois métodos mostrem uma proximidade nos valores do coeficiente de correlação (R^2), a discrepância nos valores de energia de ativação pode ser atribuída às aproximações matemáticas empregadas por esses modelos. Tais aproximações tendem a gerar um erro sistemático nos valores calculados, como destacado por Castro (2020), justificando assim a incompatibilidade observada.

Quanto a atividade dos catalisadores na redução da energia de ativação, os resultados mostram que os ensaios realizados com os materiais catalíticos apresentaram valores de E_a maiores quando comparados ao ensaio térmico do óleo. No caso do modelo de KAS, que se mostrou mais adequado para o estudo, as amostras OL, OLK, OLK_{Ni}, OLK_{Mo} e OLK_{NiMo} exibiram, respectivamente, médias de energia de ativação aparente de 75.63; 102.49; 78.11; 85.57 e 122.11 kJ/mol. Este resultado sugere que reações complexas (como clivagem, desoxigenação, descarboxilação, descarbonilação, isomerização, aromatização e oligomerização) podem ocorrer sob a influência dos catalisadores na decomposição do óleo, devido a presença de seus sítios ácidos, poros e canais, levando à formação de produtos de maior valor energético (QI et al., 2018; MENDONÇA JÚNIOR et al., 2019).

Nas amostras OL, OLK_{Ni} e OLK_{Mo} é notável uma similaridade no comportamento das curvas. É possível perceber um aumento contínuo nos valores da energia de ativação na faixa de conversão que vai de 0,05% a 90%. Esse crescimento é influenciado pela volatilização dos compostos mais leves em estágios iniciais de conversão e dos compostos mais pesados nos estágios finais (OLIVEIRA et al., 2021).

As curvas correspondentes as amostras OLK e OLK_{NiMo} também exibem um perfil semelhante entre si. Em ambos os casos, pode-se verificar que a energia de ativação permanece praticamente constante na faixa de conversão entre $\alpha = 0,2$ e $0,6$, seguida de um aumento no final da conversão. Esse crescimento da E_a nas etapas finais da conversão pode estar associado à formação de coque no KIT-6, uma consequência das reações excessivas nos catalisadores a medida que o óleo de licuri é degradado (DAI et al., 2019; LI et al., 2020).

A partir das observações realizadas, é possível dispor de informações que contribuem para a compreensão do processo de pirólise a qual a biomassa é submetida. Entretanto, essa análise por si só não é suficiente. Fica evidente que avaliação dos componentes obtidos no processo pirolítico é relevante para uma melhor elucidção da atividade dos catalisadores, bem como as reações que estes possam estar promovendo na degradação do óleo de licuri.

5.4.1 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos como entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS) foram estimados com base nos valores obtidos de energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais (A) dos métodos cinéticos estudados através das Equações (15), (16) e (17). Os resultados correspondentes à média dos valores obtidos das taxas de conversão nas razões de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C/min são mostrados na Tabela 14.

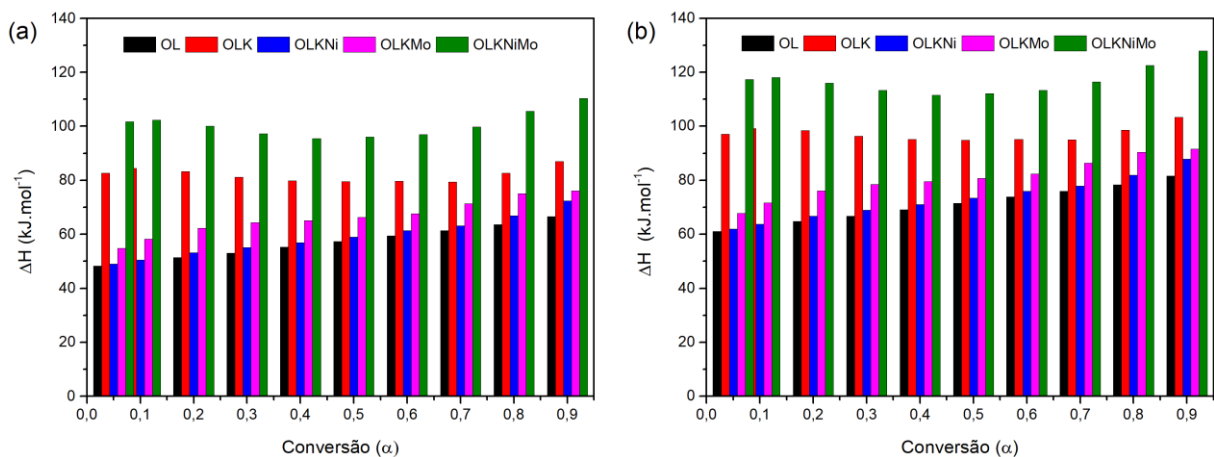
Tabela 14 - Valores médios dos parâmetros termodinâmicos utilizando os modelos OFW e KAS.

Amostra	β (°C/min)	OFW			KAS		
		ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS
		(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol.K)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol.K)
OL	10	56,59	197,76	-221,63	70,53	125,32	-86,02
	20	56,17	209,30	-222,30	70,106	129,82	-86,69
	30	56,14	210,50	-222,35	70,08	130,29	-86,73
	40	56,00	213,84	-222,55	69,94	131,60	-86,94
OLK	10	81,94	216,20	-209,31	97,29	134,06	-57,33
	20	81,70	225,09	-209,68	97,05	136,51	-57,71
	30	81,56	227,17	-209,89	96,91	137,09	-57,92
	40	81,52	228,03	-209,96	96,86	137,33	-57,98
OLKNi	10	58,74	199,43	-220,68	72,96	126,22	-83,55
	20	58,49	205,89	-221,07	72,71	128,67	-83,93
	30	58,32	212,22	-221,33	72,54	131,08	-84,19
	40	58,11	215,92	-221,63	72,33	132,50	-84,49
OLKMo	10	66,12	201,28	-216,69	80,48	127,09	-74,74
	20	65,79	212,57	-217,22	80,14	131,01	-75,27
	30	65,66	215,18	-217,40	80,02	131,91	-75,45
	40	65,63	216,86	-217,46	79,98	132,50	-75,51
OLKNiMo	10	100,54	229,29	-200,16	116,87	140,15	-36,19
	20	100,36	234,83	-200,45	116,68	141,16	-36,48
	30	100,28	237,66	-200,57	116,61	141,68	-36,60
	40	100,16	240,47	-200,74	116,49	142,19	-36,77

Fonte: A autora.

A variação de entalpia (ΔH) é uma propriedade termodinâmica que está relacionada com a diferença energética entre produtos e reagentes em uma reação química. Seu sinal é comumente utilizado para indicar se a natureza de um processo químico é endotérmica (absorve calor) ou exotérmica (libera calor) (VARMA et al., 2020; ALVES et al., 2022). Para os modelos estudados, as médias das variações de entalpia apresentaram valores positivos, indicando que a reação é endotérmica. Dessa forma, a degradação térmica e termocatalítica do óleo de licuri requer o fornecimento de energia na forma de calor para que os reagentes entrem em estado de transição (SHAGALI et al., 2023; SILVA et al., 2023). Além disso, a diferença de valores entre ΔH e E_a aponta a viabilidade da reação sob determinados parâmetros. Quanto menor a diferença, mais favorável será a formação do complexo ativado. Os resultados obtidos neste estudo indicam que a barreira energética é baixa (~ 5.5 kJ/mol), indicando que uma pequena quantidade de energia adicional é necessária para que ocorra a degradação do óleo de licuri (LI et al., 2023). A Figura 31 mostra a variação de entalpia em relação à conversão nos ensaios avaliados.

Figura 31 - Variação da entalpia em função da conversão para o método (a) OFW e (b) KAS (10 °C/min).

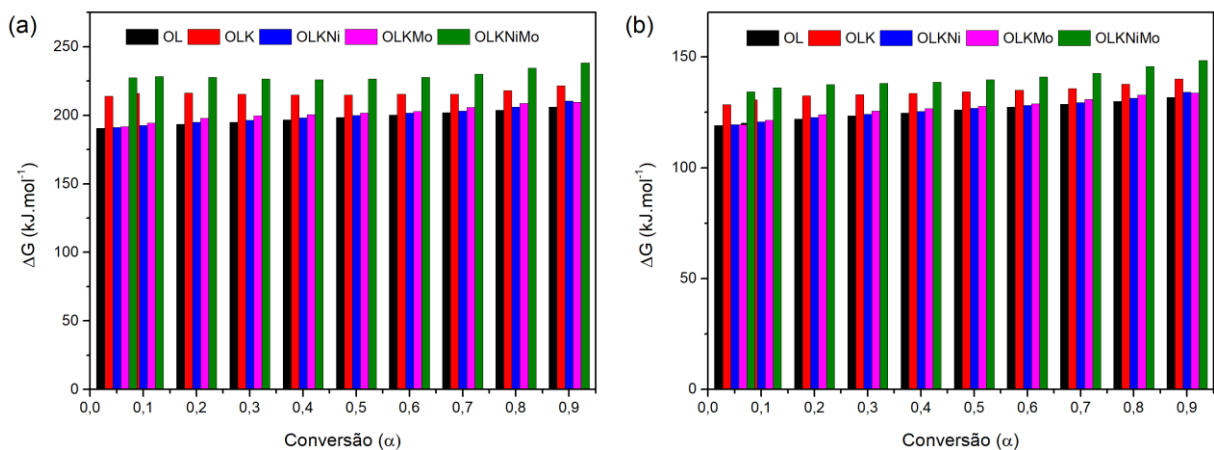


Fonte: A autora.

Nos processos em que a biomassa é termicamente degradada, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) representa a energia disponível da biomassa que pode ser utilizada para a formação do complexo ativado. Dessa forma, matérias-primas mais adequadas para pirólise tendem a ter valores de ΔG elevados (AGNIHOTRI; GUPTA; MONDAL, 2022; ALVES et al., 2022). A média de valores entre as diferentes razões de aquecimento dos ensaios térmicos e termocatalíticos não apresentaram diferenças significativas no ΔG para o modelo KAS, o qual se mostrou mais adequado para o estudo, como já mencionado anteriormente. Os valores

encontrados se apresentam na faixa de 125.32 - 131.60 kJ/mol para OL; 134.06 - 137.33 kJ/mol para OLK; 126.22 - 132.50 kJ/mol para OLKNI; 127.09 - 132.50 kJ/mol para OLKMo e 140.15 - 142.19 kJ/mol para OLKNI_{Mo}. Resultados semelhantes foram obtidos por Naqvi e colaboradores (2019) na co-pirólise de casca de arroz (141.04 kJ/mol). Além disso, valores positivos de ΔH e ΔG indicam a natureza não espontânea do processo de degradação térmica e termocatalítica do óleo de licuri (LI et al., 2023). A Figura 32 representa a variação da energia livre de Gibbs em diferentes taxas de conversão calculadas pelos métodos OFW e KAS.

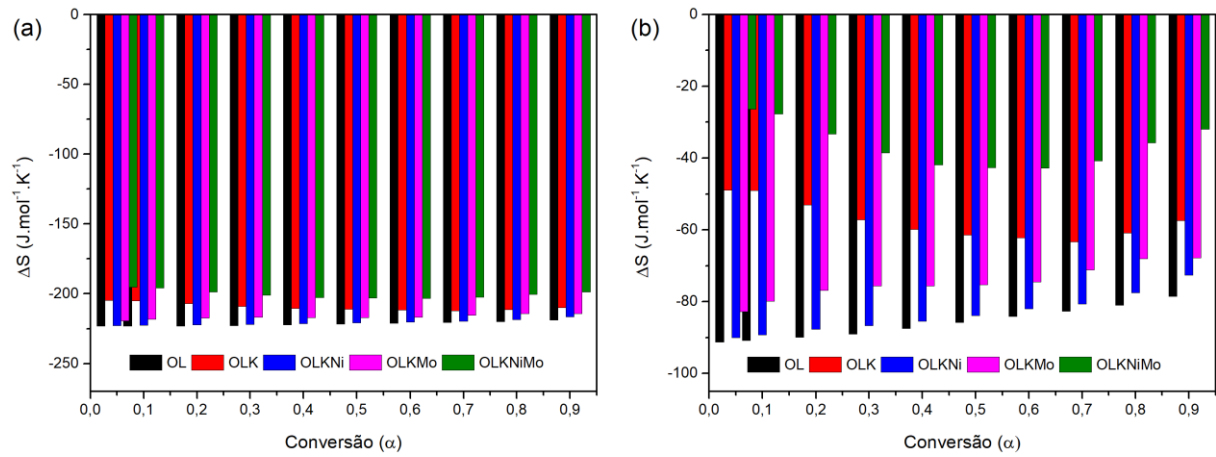
Figura 32 - Variação da energia de Gibbs em função da conversão calculada pelo método (a) OFW e (b) KAS (10 °C/min).



Fonte: A autora.

A variação de entropia (ΔS), cuja medida representa o grau de aleatoriedade e desordem em um sistema, foi o último parâmetro a ser analisado (MA et al., 2019). Os valores da variação da entropia calculados pelos métodos OFW e KAS são apresentados a seguir, na Figura 33. Como todos os resultados obtidos foram negativos, isto implica que o grau de desordem dos produtos gerados por meio de dissociações de ligações foi inferior ao dos reagentes iniciais. Dessa forma, o baixo ΔS mostra que, em todos os ensaios, o óleo de licuri passa por mudanças físicas e químicas, levando-o a um estado próximo ao seu equilíbrio termodinâmico. Como consequência, o óleo apresenta pouca reatividade e demanda de períodos mais longos para a formação do complexo ativado (KAUR et al., 2018).

Figura 33 - Variação da entalpia em função da conversão para o método (a) OFW e (b) KAS (10 °C/min).



Fonte: A autora.

6 CONCLUSÕES

O suporte catalítico a base de sílica (KIT-6) foi sintetizado pelo processo hidrotérmico e, por meio da impregnação por via úmida, foi possível obter os catalisadores monometálicos e bimetálico enxertados com óxidos provenientes de sais de níquel e molibdênio.

Através das técnicas de caracterização (DRX, TG/DTG, FTIR, MEV e EDS), pode-se concluir que o suporte KIT-6 obtido apresentou estrutura *1a3d* bem ordenada após o processo de calcinação e morfologicamente exibiu uma aglomeração de estruturas esféricas, em conformidade com a literatura. Com relação aos catalisadores Ni/KIT-6, Mo/KIT-6 e NiMo/KIT-6, verificou-se que a impregnação dos metais não ocasionou alteração na estrutura e morfologia do suporte.

O estudo térmico e termocatalítico possibilitou verificar a influência das taxas de aquecimento frente aos eventos de perda de massa. Por meio dessa análise, constatou-se um aumento nas temperaturas iniciais, finais e picos máximos da volatilização ao aumentar as taxas de aquecimento, tendo em vista o menor tempo que o óleo necessita para se degradar. Adicionalmente, notou-se um maior percentual de conversão na razão de 10 °C/min, uma vez que a amostra é convertida de forma mais completa ao ser aquecida gradualmente.

Através da realização do estudo cinético, foi possível identificar por meio dos valores do coeficiente de correlação, que o modelo que melhor corresponde ao processo de degradação térmica e termocatalítica do óleo de licuri é o KAS. Além disso, ao quantificar a energia de ativação, verificou-se que os ensaios com os catalisadores apresentaram médias superiores ao ensaio térmico. As amostras OL, OLK, OLKNi, OLKMo e OLKNiMo exibiram, respectivamente, médias de energia de ativação aparente de 75.63; 102.49; 78.11; 85.57 e 122.11 kJ/mol. Tal resultado sugere que o mecanismo das reações na presença dos catalisadores foi complexo e necessitaram de mais energia para a conversão.

Ao estimar os parâmetros termodinâmicos, constatou-se através dos valores positivos de ΔH e ΔG que o processo de degradação térmica e termocatalítica do óleo de licuri é de natureza endotérmica e não espontânea. Além disso, o $\Delta S < 0$ em todos os ensaios sugere que a biomassa está próxima do seu equilíbrio termodinâmico.

Dessa maneira, diante dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que o óleo de licuri apresenta potencial para ser utilizado como matéria prima para pirólise. Além disso, uma avaliação dos componentes obtidos no processo de pirólise é relevante para compreender como os catalisadores estão afetando a rede de reações que ocorrem na conversão da biomassa.

REFERÊNCIAS

ABDELFATTAH, Mohammed Saleh Hamed; ABU-ELYAZEED, Osayed Sayed Mohamed; MAWLA, Ebtsam Abd El; ABDELAZEEM, Marwa Ahmed. On biodiesels from castor raw oil using catalytic pyrolysis. **Energy**, [s.l.], v. 143, p. 950-960, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.095>.

ABOU-SHAMAT, Mohamad A.; CALVO-CASTRO, Jesus; STAIR, Jacqueline L.; COOK, Michael T.. Modifying the Properties of Thermogelling Poloxamer 407 Solutions through Covalent Modification and the Use of Polymer Additives. **Macromolecular Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 220, n. 16, p. 1900173, 22 jul. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.201900173>.

ADAMS, Paul; BRIDGWATER, Tony; LEA-LANGTON, Amanda; ROSS, Andrew; WATSON, Ian. Biomass Conversion Technologies. **Greenhouse Gases Balances Of Bioenergy Systems**, [s.l.], p. 107-139, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-101036-5.00008-2>.

AGNIHOTRI, Nidhi; GUPTA, Goutam Kishore; MONDAL, Monoj Kumar. Thermo-kinetic analysis, thermodynamic parameters and comprehensive pyrolysis index of Melia azedarach sawdust as a genesis of bioenergy. **Biomass Conversion And Biorefinery**, [S.L.], p. 1-18, 7 mar. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-022-02524-y>.

ALVES, Bruno Taveira da Silva. **Desenvolvimento do catalisador $\gamma\text{ZrO}_2/\text{xMo-KIT-6}$ para avaliação na reação de transesterificação do óleo de soja**. 2023. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2023.

ALVES, José Luiz Francisco; SILVA, Jean Constantino Gomes da; MUMBACH, Guilherme Davi; SENA, Rennio Felix de; MACHADO, Ricardo Antonio Francisco; MARANGONI, Cintia. Prospection of catole coconut (*Syagrus cearensis*) as a new bioenergy feedstock: insights from physicochemical characterization, pyrolysis kinetics, and thermodynamics parameters. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 181, p. 207-218, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2021.09.053>.

AN FAN, Yee; PERRY, Simon; KLEMEŁ, Jiří Jaromír; LEE, Chew Tin. A review on air emissions assessment: Transportation. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 194, p. 673-684, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.151>.

ARAÚJO, Aruzza Mabel de Moraes; LIMA, Regineide de Oliveira; GONDIM, Amanda Duarte; DINIZ, Juraci; SOUZA, Luiz di; ARAUJO, Antonio Souza de. Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AIMCM-41. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 101, p. 900-906, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.09.058>.

ARAÚJO, Pedro H. M.; MAIA, Ary S.; CORDEIRO, Angela M. T. M.; GONDIM, Amanda D.; SANTOS, Nataly A.. Catalytic Deoxygenation of the Oil and Biodiesel of Licuri (*Syagrus coronata*) To Obtain n-Alkanes with Chains in the Range of Biojet Fuels. **ACS Omega**, [s.l.],

v. 4, n. 14, p. 15849-15855, 19 set. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.9b01737>.

ASLAM, Sobia; SUBHAN, Fazle; YAN, Zifeng; PENG, Peng; QIAO, Ke; XING, Wei; BAI, Peng; ULLAH, Rooh; ETIM, U.J.; ZENG, Jingbin. Facile fabrication of Ni-based KIT-6 for adsorptive desulfurization. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 302, p. 239-248, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.041>.

ASLAM, Sobia; SUBHAN, Fazle; YAN, Zifeng; XING, Wei; ZENG, Jingbin; LIU, Yuxiang; IKRAM, Muhammad; REHMAN, Sadia; ULLAH, Rooh. Rapid functionalization of as-synthesized KIT-6 with nickel species occluded with template for adsorptive desulfurization. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 214, p. 54-63, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.032>.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M.. Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: A review. **Catalysis Reviews**, [s.l.], v. 58, n. 2, p. 157-208, 6 jan. 2016. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01614940.2015.1103594>.

BECK et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **J. Am. Chem. Soc.**, [s.l.], v. 114, p.10834-10843, 1992.

BELTRÃO, NE de M.; DA OLIVEIRA, M. I. P. **Oleaginosas potenciais do Nordeste para a produção de biodiesel**. Campina Grande: Embrapa, 2007. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/277417/1/DOC177.pdf>>. 06 fev. 2020.

BERGMANN, J.C; TUPINAMBÁ, D.C; COSTA, O.Y.A; ALMEIDA, J.R.M; BARRETO, C.C; QUIRINO, B.F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 21, p. 411-420, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.058>.

BHOI, P.R.; OUEDRAOGO, A.S.; SOLOIU, V.; QUIRINO, R.. Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 121, p. 109676-109702, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.109676>.

BLIN, J.L.; DU, N.; STÉBÉ, M.J.. Alcohols solubilization in a nonionic fluorinated surfactant based system: effect on the mesoporous silica characteristics. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 373, n. 1, p. 34-45, maio 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.082>.

BORGES, Ane Caroline Pereira; SILVA, Marcelo Santana; ALVES, Carine Tondo; TORRES, Ednildo Andrade. Renewable energy: a contextualization of the biomass as power supply. **Rede: Revista Eletrônica do PRODEMA**, [s.l.], v. 10, n. 02, p. 23-36, 7 dez. 2016. <http://dx.doi.org/10.22411/rede2016.1002.02>.

BRASIL. Congresso. Presidência da República. **Constituição (2017)**. Lei PL nº 13576, de 26 de dezembro de 2017.

CAO, Fangfang; WU, Yajing; GU, Jing; WANG, Jun. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline zeolite Beta by acid-catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 130, n. 1-2, p. 727-732, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.07.053>.

CASTRO, Karoline de Sousa. **Estudo da degradação termocatalítica da Cana Energia utilizando MCM-41 impregnada com Mo e Zn para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis**. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

CHONG, Cheng Tung *et al.* Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. **Energy Conversion And Management**, [S.L.], v. 180, p. 1260-1267, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2018.11.071>.

COSTA, Katarzyna Świrk da; GÁLVEZ, Maria Elena; MOTAK, Monika; GRZYBEK, Teresa; RØNNING, Magnus; COSTA, Patrick da. Syngas production from dry methane reforming over yttrium-promoted nickel-KIT-6 catalysts. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 44, n. 1, p. 274-286, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.164>.

CREPALDI, Iara Cândido; ALMEIDA-MURADIAN, Ligia Bicudo de; RIOS, Magda Dias Gonçalves; PENTEADO, Marilene de Vuono Camargo; SALATINO, Antonio. Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari). **Revista Brasileira de Botânica**, [s.l.], v. 24, n. 2, p. 155-159, jun. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-84042001000200004>.

DAI, Minquan; YU, Zhaosheng; FANG, Shiwen; MA, Xiaoqian. Behaviors, product characteristics and kinetics of catalytic co-pyrolysis spirulina and oil shale. **Energy Conversion And Management**, [S.L.], v. 192, p. 1-10, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.032>.

DAWES, Gwen J S.; SCOTT, Elinor L.; NÔTRE, Jérôme Le; SANDERS, Johan P. M.; BITTER, Johannes H. Deoxygenation of biobased molecules by decarboxylation and decarbonylation – a review on the role of heterogeneous, homogeneous and biocatalysis. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 17, n. 6, p. 3231-3250, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5gc00023h>.

DELGADO, Anabel D.; CONTRERAS, Lorena Alvarez; BELTRÁN, Karen A.; ELGUEZABAL, Alfredo Aguilar. Effect of the SiO₂ support morphology on the hydrodesulfurization performance of NiMo catalysts. **Journal Of Materials Research**, [S.L.], v. 33, n. 21, p. 3646-3655, 13 nov. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2018.382>.

DEMIRBAŞ, Ayhan. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion And Management**, [s.l.], v. 42, n. 11, p. 1357-1378, jul. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0196-8904\(00\)00137-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0196-8904(00)00137-0).

DESTOUNI, Georgia; FRANK, Harry. Renewable Energy. **Ambio**, [s.l.], v. 39, n. 1, p. 18-21, 3 jun. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13280-010-0059-7>.

DHYANI, Vaibhav; BHASKAR, Thallada. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 129, p. 695-716, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>.

DRUMOND, M. A. **Licuri Syagrus coronata (Mart.) Becc.** Petrolina: Embrapa Semi-Árido, 2007. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPATS_A/36697/1/SDC199.pdf>. 06 fev. 2020.

DU, Xiangze; LI, Dan; XIN, Hui; ZHOU, Wenjun; YANG, Rui; ZHOU, Keyao; HU, Changwei. The Conversion of Jatropha Oil into Jet Fuel on NiMo/Al-MCM-41 Catalyst: intrinsic synergic effects between Ni and Mo. **Energy Technology**, [s.l.], v. 7, n. 5, p. 1800809, 17 abr. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ente.201800809>.

ELEAT, Danial; TAGHIZADEH, Majid. Catalytic performance and kinetic modeling of ethylene glycol steam reforming over surfactant-modified Pd–Ni/KIT-6. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 47, n. 22, p. 11456-11471, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.196>.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Atlas da Eficiência Energética: Brasil 2022.** Brasil, 2022. Disponível em: < https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao741/Atlas_Eficiencia_Energetica_Brasil_2022.pdf >. 18 mai. 2020.

FERREIRA, Isabelle Mariane de Lima. **Estudo da pirólise catalítica da biomassa de microalga para obtenção de biocombustíveis renováveis utilizando materiais mesoporosos com níquel e molibdênio.** 2018. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

FERREIRA, L.R.A.; OTTO, R.B.; SILVA, F.P.; SOUZA, S.N.M. de; SOUZA, S.S. de; ANDO JUNIOR, O.H. Review of the energy potential of the residual biomass for the distributed generation in Brazil. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 94, p. 440-455, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.034>.

GOPINATH, S.; KUMAR, P. Sahaya Murphin; ARAFATH, K.A. Yasar; THIRUVENGADARAVI, K.V.; SIVANESAN, S.; BASKARALINGAM, P.. Efficient mesoporous SO₄²⁻/Zr-KIT-6 solid acid catalyst for green diesel production from esterification of oleic acid. **Fuel**, [S.L.], v. 203, p. 488-500, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.090>.

GUIMARÃES, Julian dos Santos; SHIOSAKI, Ricardo Kenji; MENDES, Marianne Louise Marinho. Licuri (*Syagrus coronata*): características, importâncias, potenciais e perspectivas do pequeno coco do Brasil. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, [S.L.], v. 58, p. 169-192, 20 set. 2021. Universidade Federal do Parana. <http://dx.doi.org/10.5380/dma.v58i0.68852>.

HARAND, Wolfgang; PINHO, Roberta Sampaio; FELIX, Leonardo Pessoa. Alternative oilseeds for Northeastern Brazil: unrevealed potential of brazilian biodiversity: unrevealed potential of Brazilian biodiversity. **Brazilian Journal Of Botany**, [s.l.], v. 39, n. 1, p. 169-183, 30 nov. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40415-015-0233-z>.

IEA. **Brazil**, Paris, 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/countries/brazil>. 18 mai. 2020.

IEA. **Global Energy & CO2 Status Report 2019**, Paris, 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019>. 05 fev. 2020.

IEA. **Greenhouse Gas Emissions from Energy Data Explorer**, Paris, 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/greenhouse-gas-emissions-from-energy-data-explorer>. 16 jul. 2023.

IEA. **Renewables 2022**, Paris, 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/renewables-2022>. 05 fev. 2020.

IEA. **Global Energy Review 2021**, Paris, 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021>, Licença: CC BY 4.0. 16 jul. 2023.

IEA. **Transport**, 2023. Disponível em: <https://www.iea.org/energy-system/transport>. Acesso em: 16 jul. 2023.

IHA, Osvaldo K.; ALVES, Flávio C.S.C.; SUAREZ, Paulo A.Z.; OLIVEIRA, Maria B.F. de; MENEGHETTI, Simoni M.B.; SANTOS, Bruno P.T.; SOLETTI, João I. Physicochemical properties of *Syagrus coronata* and *Acrocomia aculeata* oils for biofuel production. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 62, p. 318-322, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.003>.

IMRAN, Ali; BRAMER, Eddy A.; SESHAN, K.; BREM, Gerrit. An overview of catalysts in biomass pyrolysis for production of biofuels. **Biofuel Research Journal**, [s.l.], v. 5, n. 4, p. 872-885, 1 dez. 2018. Greenwave Publishing of Canada. <http://dx.doi.org/10.18331/brj2018.5.4.2>.

JIN, Zhengwei; WANG, Xiaodong; CUI, Xiuguo. A two-step synthesis of well-ordered cubic mesoporous silica materials under mildly acidic conditions. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 108, n. 1-3, p. 183-192, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.042>.

JÚNIOR, Edésio Rodrigues Alvarenga. **Dossiê técnico: Cultivo e aproveitamento do licuri (Syagrus coronata)**. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, 2012. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/NTY4Ng>>. 18 mai. 2020.

KAUR, Ravneet; GERA, Poonam; JHA, Mithilesh Kumar; BHASKAR, Thallada. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 250, p. 422-428, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.077>.

KHAN, Sourav; RAJ, Rayappan Pavul; MOHAN, Talla Venkata Rama; SELVAM, Parasuraman. Electrochemical performance of nano-sized LiFePO₄-embedded 3D-cubic ordered mesoporous carbon and nitrogenous carbon composites. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 10, n. 51, p. 30406-30414, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0ra04754f>.

KISHOR, Rupak; GHOSHAL, Alope Kumar. APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 262, p. 882-890, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.039>.

KISHOR, Rupak; SINGH, Sohan Bir; GHOSHAL, Alope Kumar. Role of metal type on mesoporous KIT-6 for hydrogen storage. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 43, n. 22, p. 10376-10385, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.107>.

KLEITZ, Freddy; CHOI, Shin Hei; RYOO, Ryong. Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubeselectronic supplementary information (esi) available. **Chemical Communications**, [S.L.], n. 17, p. 2136, 2003. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b306504a>.

KO, Chang Hyun; PARK, Sung Hoon; JEON, Jong-ki; SUH, Dong Jin; JEONG, Kwang-eun; PARK, Young-kwon. Upgrading of biofuel by the catalytic deoxygenation of biomass. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 29, n. 12, p. 1657-1665, 26 nov. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-012-0199-5>.

KONGKAEW, Nithitorn; PRUKSAKIT, Witchaya; PATUMSAWAD, Suthum. Thermogravimetric Kinetic Analysis of the Pyrolysis of Rice Straw. **Energy Procedia**, [S.L.], v. 79, p. 663-670, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.552>.

KOOHSARYAN, Esmat; ANBIA, Mansoor. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. **Chinese Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 37, n. 4, p. 447-467, abr. 2016. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2067\(15\)61038-5](http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2067(15)61038-5).

KOYUNCU, Dilsad Dolunay Eslek. Mesoporous KIT-6 supported Cr and Co-based catalysts for microwave-assisted non-oxidative ethane dehydrogenation. **International Journal Of Chemical Reactor Engineering**, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 179-191, 1 fev. 2021. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/ijcre-2020-0203>.

KUBIČKA, David; KALUŽA, Luděk. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 372, n. 2, p. 199-208, 15 jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.034>.

KUMAR, Mohit; MISHRA, P.K.; UPADHYAY, S.N.. Thermal degradation of rice husk: effect of pre-treatment on kinetic and thermodynamic parameters. **Fuel**, [S.L.], v. 268, p. 117164, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117164>.

KUMAR, Ravinder; STREZOV, Vladimir; LOVELL, Emma; KAN, Tao; WELDEKIDAN, Haftom; HE, Jing; DASTJERDI, Behnam; SCOTT, Jason. Bio-oil upgrading with catalytic pyrolysis of biomass using Copper/zeolite-Nickel/zeolite and Copper-Nickel/zeolite catalysts. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 279, p. 404-409, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.067>.

LI, Yang; YU, Zhaosheng; CHEN, Liyao; TANG, Fangfang; MA, Xiaoqian. Fast Catalytic Co-pyrolysis Characteristics and Kinetics of Chlorella Vulgaris and Municipal Solid Waste over Hierarchical ZSM-5 Zeolite. **Bioenergy Research**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 226-240, 31 ago. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-020-10185-w>.

LI, Yingkai; WANG, Yichen; CHAI, Meiyun; LI, Chong; NISHU; YELLEZUOME, Dominic; LIU, Ronghou. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of bamboo residues and its three main components using thermogravimetric analysis. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 170, p. 106705, mar. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106705>.

LINS, Edvalda Pereira Torres; AROUCHA, Maurício Lins. **Boas Práticas de Manejo para o Extrativismo Sustentável do Licuri**. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 2013. Disponível em: < <http://bemdiverso.org.br/uploads/attachments/cj64go7oz006y61v2dnir7fo3-boaspraticas-licuri.pdf>>. 18 mai. 2020.

LIU, Qiaoming; CHMELY, Stephen C.; ABDOULMOUMINE, Nourredine. Biomass Treatment Strategies for Thermochemical Conversion. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 31, n. 4, p. 3525-3536, 7 abr. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00258>.

LUP, Andrew Ng Kay; ABNISA, Faisal; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan; AROUA, Mohamed Kheireddine. A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 56, p. 1-34, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.049>.

MA, Jing; LUO, Hainan; LI, Yi; LIU, Zhengang; LI, Dong; GAI, Chao; JIAO, Wentao. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of the hydrochars derived from co-hydrothermal carbonization of sawdust and sewage sludge using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 282, p. 133-141, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.007>.

MA, Peiyong; YANG, Jing; XING, Xianjun; WEIHRICH, Sebastian; FAN, Fangyu; ZHANG, Xianwen. Isoconversional kinetics and characteristics of combustion on hydrothermally treated biomass. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 114, p. 1069-1076, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.115>.

MAIA, Danielle de Oliveira; CHAGAS, Alanna Martinna de Souza; ARAÚJO, Aruzza Mabel de Moraes; MENDONÇA, Antonio Vicente de; FERREIRA, Isabelle Mariane de Lima; LEMOS, F.C.D.; ARAUJO, Antonio S.; FERNANDES, Valter José; GONDIM, Amanda Duarte. Catalytic pyrolysis of glycerol in the presence of Nickel (II) Schiff base complex supported in SBA-15: kinetic and products (tg-ftir and py-cg/ms). **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 669, p. 160-168, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2018.09.005>.

MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 83, n. 1, p. 47-54, maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00119-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00119-5).

MELO, Gabriella Sousa de. **Produção de hidrocarbonetos renováveis a partir da desoxigenação catalítica do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) utilizando os materiais mesoporosos ALSBA-15 e Mo/ALSBA-15**. 2018. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

MENDONÇA JÚNIOR, Antonio Vicente de; ARAÚJO, Aruzza Mabel de Moraes; FERNANDES, Valter José; SANTOS, Nataly Albuquerque dos; SANTOS, Anne Gabriella

Dias; GONDIM, Amanda Duarte. Comparative study of the thermo-catalytic degradation of waste frying and *Pachira aquatica* Aubl. oil in the presence of Mo/KIT-6. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 139, n. 1, p. 535-544, 3 jun. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-019-08390-7>.

MONTIEL-CENTENO, Kiara; BARRERA, Deicy; GARCÍA-VILLÉN, Fátima; SÁNCHEZ-ESPEJO, Rita; BORREGO-SÁNCHEZ, Ana; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, Enrique; SANDRI, Giuseppina; VISERAS, César; SAPAG, Karim. Cephalexin loading and controlled release studies on mesoporous silica functionalized with amino groups. **Journal Of Drug Delivery Science And Technology**, [S.L.], v. 72, p. 103348, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jddst.2022.103348>.

MORA, Camilo; SPIRANDELLI, Daniele; FRANKLIN, Erik C.; LYNHAM, John; KANTAR, Michael B.; MILES, Wendy; SMITH, Charlotte Z.; FREEL, Kelle; MOY, Jade; LOUIS, Leo V.. Broad threat to humanity from cumulative climate hazards intensified by greenhouse gas emissions. **Nature Climate Change**, [s.l.], v. 8, n. 12, p. 1062-1071, 19 nov. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41558-018-0315-6>.

NAIK, Sajo P.; BUI, Vy; RYU, Taegong; MILLER, Jan D.; ZMIERCZAK, Wlodzimierz. Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 381, n. 1-2, p. 183-190, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.007>.

NGUYEN, Kim Hanh; KAKINAKA, Makoto. Renewable energy consumption, carbon emissions, and development stages: some evidence from panel cointegration analysis: Some evidence from panel cointegration analysis. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 132, p. 1049-1057, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.069>.

NAQVI, Salman Raza; HAMEED, Zeeshan; TARIQ, Rumaisa; TAQVI, Syed A.; ALI, Imtiaz; NIAZI, M. Bilal Khan; NOOR, Tayyaba; HUSSAIN, Arshad; IQBAL, Naseem; SHAHBAZ, M.. Synergistic effect on co-pyrolysis of rice husk and sewage sludge by thermal behavior, kinetics, thermodynamic parameters and artificial neural network. **Waste Management**, [S.L.], v. 85, p. 131-140, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.031>.

OLIVEIRA, João Leonardo F.; BATISTA, Luana M.B.; SANTOS, Nataly Alburquerque dos; ARAÚJO, Aruzza M.M.; FERNANDES, Valter J.; ARAUJO, Antonio S.; ALVES, Ana P.M.; GONDIM, Amanda D. Clay-supported zinc oxide as catalyst in pyrolysis and deoxygenation of licuri (*Syagrus coronata*) oil. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 168, p. 1377-1387, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.098>.

OLIVEIRA, João Leonardo Freitas. **Cinética e pirólise do óleo de licuri (*Syagrus coronata*) utilizando vermiculita sódica/ácida com óxido de zinco para obtenção de bio-óleo**. 2019. 88 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

ONG, Hwai Chyuan; CHEN, Wei-hsin; FAROOQ, Abid; GAN, Yong Yang; LEE, Keat Teong; ASHOKKUMAR, Veeramuthu. Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: a comprehensive review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 113, p. 109266-109282, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.109266>.

OOI, Xian Yih; GAO, Wei; ONG, Hwai Chyuan; LEE, Hwei Voon; JUAN, Joon Ching; CHEN, Wei Hsin; LEE, Keat Teong. Overview on catalytic deoxygenation for biofuel synthesis using metal oxide supported catalysts. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 112, p. 834-852, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.031>.

OWUSU, Phebe Asantewaa; ASUMADU-SARKODIE, Samuel. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. **Cogent Engineering**, [s.l.], v. 3, n. 1, p. 1-14, 4 abr. 2016. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990>.

PARK, Soo-Jin; LEE, Seul-Yi. A study on hydrogen-storage behaviors of nickel-loaded mesoporous MCM-41. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 346, n. 1, p. 194-198, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.02.047>.

QI, Pengyu; CHANG, Guozhang; WANG, Hongchao; ZHANG, Xiuli; GUO, Qingjie. Production of aromatic hydrocarbons by catalytic co-pyrolysis of microalgae and polypropylene using HZSM-5. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [S.L.], v. 136, p. 178-185, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.007>.

QIAN, Linping; REN, Yu; LIU, Tianyuan; PAN, Difei; WANG, Haitao; CHEN, Guoping. Influence of KIT-6's pore structure on its surface properties evaluated by inverse gas chromatography. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 213, p. 186-194, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.110>.

RANADE, V.V.; JOSHI, S.S.. Catalysis and Catalytic Processes. **Industrial Catalytic Processes For Fine And Specialty Chemicals**, [s.l.], p. 1-14, 2016. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-801457-8.00001-x>.

RATNASARI, Devy K.; YANG, Weihong; JÖNSSON, Pär G.. Kinetic Study of an H-ZSM-5/Al-MCM-41 Catalyst Mixture and Its Application in Lignocellulose Biomass Pyrolysis. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 33, n. 6, p. 5360-5367, maio 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00866>.

ROSILLO-CALLE, Frank. A review of biomass energy - shortcomings and concerns. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [s.l.], v. 91, n. 7, p. 1933-1945, 29 mar. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.4918>.

RUTHSTEIN, Sharon; SCHMIDT, Judith; KESSELMAN, Ellina; POPOVITZ-BIRO, Ronit; OMER, Liora; FRYDMAN, Veronica; TALMON, Yeshayahu; GOLDFARB, Daniella. Molecular Level Processes and Nanostructure Evolution During the Formation of the Cubic Mesoporous Material KIT-6. **Chemistry Of Materials**, [S.L.], v. 20, n. 8, p. 2779-2792, 18 mar. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cm7025619>.

SALLES, K. Teixeira da Silva de La et al. Characterization of *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. oil and properties of methyl esters for use as biodiesel. **Industrial Crops and Products**, [S.I.], v. 32, n. 3, p.518-521, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.06.026>.

SANJINI, N. S.; VELMATHI, S.. CuO Impregnated mesoporous silica KIT-6: a simple and efficient catalyst for benzene hydroxylation by C-H activation and styrene epoxidation

reactions. **Journal Of Porous Materials**, [S.L.], v. 23, n. 6, p. 1527-1535, 3 jun. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-016-0213-0>.

SANTOS, A.G.D.; SOUZA, L.D.; CALDEIRA, V.P.S.; FARIAS, M.F.; FERNANDES, V.J.; ARAUJO, A.S.. Kinetic study and thermoxidative degradation of palm oil and biodiesel. **Thermochemica Acta**, [s.l.], v. 592, p. 18-22, set. 2014. Elsevier BV.

SANTOS, Amanda V; VIANA, Marcelo M; A MEDEIROS, Fernando H; MOHALLEM, Nelcy D S. O Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características, Propriedades e Aplicações. **Química Nova na Escola**, [s.l.], v. 38, n. 1, p. 4-11, 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/0104-8899.20160002>.

SANTOS, Josias Alves Rocha dos. **Avaliação das propriedades físico-químicas, fluidodinâmicas e oxidativas do biodiesel de licuri (Syagrus coronata) e das blendas (licuri/soja)**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

SCALET, Verônica. **Caracterização e confecção de briquetes da casca de licuri (Syagrus Boronata (Mart) Becc.) para produção de energia**. 2015. 60 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2015.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. 1. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHWANKE, A.; DOS SANTOS, A.; SANTOS, A. G.; BIESEKI, L.; DI SOUZA, L.; CAMPOS, P.; PERGHER, S. B. C. **Materiais Mesoporosos: um caminho acessível**. 1a ed. Natal-RN: EDUFRN, 2016, 173 p.

SHAGALI, Abdulmajid Abdullahi; HU, Song; LI, Hanjian; CHI, Huanying; QING, Haoran; XU, Jun; JIANG, Long; WANG, Yi; SU, Sheng; XIANG, Jun. Thermal behavior, synergistic effect and thermodynamic parameter evaluations of biomass/plastics co-pyrolysis in a concentrating photothermal TGA. **Fuel**, [S.L.], v. 331, p. 125724, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125724>.

SHARMA, Abhishek; PAREEK, Vishnu; ZHANG, Dongke. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 50, p. 1081-1096, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193>.

SILVA, Adriano Sant'Ana; SILVA, Flávio Luiz Honorato da; CARVALHO, Maria Wilma N. Cordeiro; PEREIRA, Kleberon Ricardo de Oliveira; LIMA, Ezenildo Emanuel de. Hidrólise de celulose por catalisadores mesoestruturados NiO-MCM-41 e MoO₃-MCM-41. **Química Nova**, [S.L.], v. 35, n. 4, p. 683-688, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000400005>.

SILVA, João Manuel Rêgo; ARAÚJO, Aruzza Mabel de Moraes; EVANGELISTA, João Paulo da Costa; SILVA, Djalma Ribeiro da; GONDIM, Amanda Duarte; ARAUJO, Antonio Souza de. Evaluation of the kinetic and thermodynamic parameters in catalytic pyrolysis process of sunflower oil using Al-MCM-41 and zeolite H-ZSM-5. **Fuel**, [S.L.], v. 333, p. 126225, fev. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126225>.

SILVA, Larissa Noemí; FORTES, Isabel C.P.; SOUSA, Fabiana P. de; PASA, Vânia M.D.. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**, [S.L.], v. 164, p. 329-338, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.081>.

SUBA, Mariana; POPA, Alexandru; VERDEȘ, Orsina; BOROȘ, Silvana; BARVINSCHI, Paul. Ni and Ce Grafted Ordered Mesoporous Silica KIT-6 for CO₂ Adsorption. **Catalysts**, [S.L.], v. 12, n. 11, p. 1339, 1 nov. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal12111339>.

SUBRAMANIYAN, Kanimozhi; ARUMUGAM, Pandurangan. Sulfated niobia supported on KIT-6 as a catalyst for transesterification of groundnut oil. **Journal Of Porous Materials**, [S.L.], v. 23, n. 3, p. 639-646, 14 jan. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-015-0118-3>.

THANABODEEKIJ, N.; GULARI, E.; WONGKASEMJIT, S.. Highly dispersed Mo–MCM-41 produced from silatrane and molybdenum glycolate precursors and its peroxidation activity. **Powder Technology**, [S.L.], v. 173, n. 3, p. 211-216, abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2007.01.011>.

TRABELSI, Aïda Ben Hassen; ZAAFOURI, Kaouther; BAGHDADI, Withek; NAOUI, Slim; OUERGHI, Aymen. Second generation biofuels production from waste cooking oil via pyrolysis process. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 126, p. 888-896, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2018.04.002>.

TWAIQ, Farouq; NASSER, M. S.; ONAIZI, Sagheer A.. Langmuir–Hinshelwood kinetic study for palm oil catalytic cracking over Al-MCM-41. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, [s.l.], v. 112, n. 2, p. 477-488, 5 abr. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-014-0701-7>.

URAGAMI, Tadashi; KISHIMOTO, Junji; MIYATA, Takashi. Membrane reactor for acceleration of esterification using a special ionic liquid with reaction and separation and microwave heating. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 193, n. 1, p. 57-63, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.020>.

VARMA, Anil Kumar; SINGH, Shweta; RATHORE, Ashwani Kumar; THAKUR, Lokendra Singh; SHANKAR, Ravi; MONDAL, Prasenjit. Investigation of kinetic and thermodynamic parameters for pyrolysis of peanut shell using thermogravimetric analysis. **Biomass Conversion And Biorefinery**, [S.L.], v. 12, n. 11, p. 4877-4888, 31 ago. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-020-00972-y>.

VENDERBOSCH, R. H. A Critical View on Catalytic Pyrolysis of Biomass. **Chemsuschem**, [s.l.], v. 8, n. 8, p. 1306-1316, 14 abr. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201500115>.

VERMA, M.; GODBOUT, S.; BRAR, S. K.; SOLOMATNIKOVA, O.; LEMAY, S. P.; LAROUCHE, J. P.. Biofuels Production from Biomass by Thermochemical Conversion Technologies. **International Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 2012, p. 1-18, 2012. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/542426>.

WACŁAWEK, Stanisław; PADIL, Vinod V.t.; ČERNÍK, Miroslav. Major. Advances and Challenges in Heterogeneous Catalysis for Environmental Application: A Review. **Ecological**

Chemistry And Engineering S, [s.l.], v. 25, n. 1, p. 9-34, 1 mar. 2018. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/eces-2018-0001>.

WAN, Ying; SHI, Yifeng; ZHAO, Dongyuan. Designed synthesis of mesoporous solids via nonionic-surfactant-templating approach. **Chem. Commun.**, [S.L.], n. 9, p. 897-926, 2007. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b610570j>.

WANG, Fangqi; YU, Fengwen; WEI, Yi; LI, Ao; XU, Shenzheng; LU, Xianghong. Promoting hydrocarbon production from fatty acid pyrolysis using transition metal or phosphorus modified Al-MCM-41 catalyst. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [S.L.], v. 156, p. 105146, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105146>.

WAWRZYŃCZAK, Agata; JARMOLIŃSKA, Sylwia; NOWAK, Izabela. Nanostructured KIT-6 materials functionalized with sulfonic groups for catalytic purposes. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 397-399, p. 526-539, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.019>.

WEI, Yichen; CAI, Weijie; DENG, Shiji; LI, Zhongcheng; YU, Hao; ZHANG, Shaoyin; YU, Zhihui; CUI, Li; QU, Fengzuo. Efficient syngas production via dry reforming of renewable ethanol over Ni/KIT-6 nanocatalysts. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 145, p. 1507-1516, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.077>.

WU, Huadong; DUAN, Aijun; ZHAO, Zhen; QI, Dinghong; LI, Jianmei; LIU, Bing; JIANG, Guiyuan; LIU, Jian; WEI, Yuechang; ZHANG, Xiao. Preparation of NiMo/KIT-6 hydrodesulfurization catalysts with tunable sulfidation and dispersion degrees of active phase by addition of citric acid as chelating agent. **Fuel**, [S.L.], v. 130, p. 203-210, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.038>.

XIA, Deping; CHEN, Ying; LI, Chunnan; LIU, Chendi; ZHOU, Guilin. Carbon dioxide reforming of methane to syngas over ordered mesoporous Ni/KIT-6 catalysts. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 43, n. 45, p. 20488-20499, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.059>.

XIU, Shuangning; SHAHBAZI, Abolghasem. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 16, n. 7, p. 4406-4414, set. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>.

XU, Fanfan; WANG, Bo; YANG, Dan; HAO, Junhui; QIAO, Yingyun; TIAN, Yuanyu. Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: pyrolysis behaviors and kinetic analysis. **Energy Conversion And Management**, [S.L.], v. 171, p. 1106-1115, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.047>.

XU, Ling; WANG, Chunhua; GUAN, Jingqi. Preparation of acid-base bifunctional mesoporous KIT-6 (KIT: korea advanced institute of science and technology) and its catalytic performance in knoevenagel reaction. **Journal Of Solid State Chemistry**, [S.L.], v. 213, p. 250-255, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2014.03.010>.

ZAINAN, Nur Hidayah; SRIVATSA, Srikanth Chakravartula; LI, Fanghua; BHATTACHARYA, Sankar. Quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of microalgae

Chlorella vulgaris. **Fuel**, [s.l.], v. 223, p. 12-19, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.166>.

ZHANG, Le; LIU, Ronghou; YIN, Renzhan; MEI, Yuanfei. Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 24, p. 66-72, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.027>.

ZHANG, Linghong; XU, Chunbao (Charles); CHAMPAGNE, Pascale. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion And Management**, [s.l.], v. 51, n. 5, p. 969-982, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.038>.

ZHAO, Xianhui; WEI, Lin; CHENG, Shouyun; JULSON, James. Review of Heterogeneous Catalysts for Catalytically Upgrading Vegetable Oils into Hydrocarbon Biofuels. **Catalysts**, [s.l.], v. 7, n. 12, p. 83-108, 11 mar. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal7030083>.

ZHUANG, Linzhou; MA, Beibei; CHEN, Siyu; HOU, Xunan; CHEN, Shuixia. Fast synthesis of mesoporous silica materials via simple organic compounds templated sol-gel route in the absence of hydrogen bond. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 213, p. 22-29, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.007>.

APÊNDICE A – VALORES DO FATOR PRÉ-EXPONENCIAL

Tabela 1 - Valores do fator pré-exponencial das conversões utilizando o modelo OFW.

Conversão (α)	Fator pré-exponencial - A (s^{-1})				
	OL	OLK	OLKNi	OLKMo	OLKNiMo
0,05	71,24	655,20	75,19	111,10	2127,00
0,1	72,46	647,99	78,12	129,19	1966,56
0,2	75,76	522,94	84,46	150,22	1464,76
0,3	79,09	417,38	88,91	159,87	1110,06
0,4	85,74	362,56	94,69	159,13	927,27
0,5	93,45	333,88	102,66	161,55	888,63
0,6	101,67	319,22	113,12	168,35	880,85
0,7	109,57	300,31	121,13	200,24	979,54
0,8	119,48	341,26	142,69	236,23	1270,71
0,9	135,38	408,41	184,36	238,63	1553,22
$\bar{X} =$	94,38	430,92	108,53	171,45	1316,86

Tabela 2 - Valores do fator pré-exponencial das conversões utilizando o modelo KAS.

Conversão (α)	Fator pré-exponencial - A (s^{-1})				
	OL	OLK	OLKNi	OLKMo	OLKNiMo
0,05	$5,55 \times 10^8$	$9,18 \times 10^{10}$	$6,49 \times 10^8$	$1,53 \times 10^9$	$1,40 \times 10^{12}$
0,1	$5,91 \times 10^8$	$9,25 \times 10^{10}$	$7,26 \times 10^8$	$2,22 \times 10^9$	$1,20 \times 10^{12}$
0,2	$6,79 \times 10^8$	$5,88 \times 10^{10}$	$8,97 \times 10^8$	$3,26 \times 10^9$	$6,32 \times 10^{11}$
0,3	$7,70 \times 10^8$	$3,59 \times 10^{10}$	$1,03 \times 10^9$	$3,86 \times 10^9$	$3,42 \times 10^{11}$
0,4	$9,46 \times 10^8$	$2,65 \times 10^{10}$	$1,21 \times 10^9$	$3,89 \times 10^9$	$2,30 \times 10^{11}$
0,5	$1,17 \times 10^9$	$2,23 \times 10^{10}$	$1,49 \times 10^9$	$4,10 \times 10^9$	$2,12 \times 10^{11}$
0,6	$1,45 \times 10^9$	$2,04 \times 10^{10}$	$1,88 \times 10^9$	$4,57 \times 10^9$	$2,11 \times 10^{11}$
0,7	$1,75 \times 10^9$	$1,80 \times 10^{10}$	$2,23 \times 10^9$	$6,92 \times 10^9$	$2,73 \times 10^{11}$
0,8	$2,16 \times 10^9$	$2,45 \times 10^{10}$	$3,30 \times 10^9$	$1,03 \times 10^{10}$	$5,05 \times 10^{11}$
0,9	$2,93 \times 10^9$	$3,78 \times 10^{10}$	$6,07 \times 10^9$	$1,07 \times 10^{10}$	$8,16 \times 10^{11}$
$\bar{X} =$	$1,30 \times 10^9$	$4,29 \times 10^{10}$	$1,95 \times 10^9$	$5,13 \times 10^9$	$5,83 \times 10^{11}$

**APÊNDICE B – VALORES DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS NAS
DIFERENTES TAXAS DE CONVERSÃO E AQUECIMENTO**

Tabela 1 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (10 °C/min).

Conversão (α)	OL					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	48,33	190,48	-223,17	61,02	119,14	-91,24
0,1	49,43	191,58	-223,16	62,37	120,23	-90,84
0,2	51,41	193,45	-222,99	64,73	121,98	-89,88
0,3	53,10	195,01	-222,79	66,71	123,39	-88,99
0,4	55,20	196,75	-222,24	69,07	124,74	-87,40
0,5	57,39	198,56	-221,63	71,51	126,11	-85,72
0,6	59,50	200,29	-221,03	73,87	127,42	-84,07
0,7	61,40	201,85	-220,50	75,98	128,60	-82,62
0,8	63,59	203,64	-219,88	78,40	129,95	-80,93
0,9	66,57	206,03	-218,95	81,68	131,69	-78,51
$\bar{X} =$	56,59	197,76	-221,63	70,53	125,32	-86,02

Tabela 2 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (20 °C/min).

Conversão (α)	OL					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	47,89	202,12	-223,90	60,587	123,94	-91,96
0,1	48,99	203,22	-223,88	61,928	125,00	-91,56
0,2	50,97	205,07	-223,70	64,283	126,69	-90,60
0,3	52,66	206,61	-223,49	66,265	128,05	-89,69
0,4	54,76	208,32	-222,92	68,631	129,31	-88,09
0,5	56,96	210,09	-222,30	71,083	130,59	-86,38
0,6	59,08	211,78	-221,68	73,444	131,80	-84,72
0,7	60,99	213,31	-221,13	75,561	132,91	-83,25
0,8	63,18	215,07	-220,49	77,992	134,17	-81,55
0,9	66,18	217,40	-219,53	81,280	135,77	-79,10
$\bar{X} =$	56,17	209,30	-222,30	70,106	129,82	-86,69

Tabela 3 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (30 °C/min).

Conversão (α)	OL					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	47,86	203,34	-223,95	60,55	124,44	-92,02
0,1	48,97	204,43	-223,93	61,90	125,50	-91,60
0,2	50,96	206,28	-223,73	64,27	127,18	-90,62
0,3	52,65	207,82	-223,51	66,25	128,54	-89,72
0,4	54,75	209,52	-222,94	68,62	129,79	-88,11
0,5	56,94	211,29	-222,33	71,07	131,06	-86,41
0,6	59,05	212,98	-221,72	73,42	132,26	-84,76
0,7	60,95	214,51	-221,18	75,53	133,36	-83,30
0,8	63,14	216,26	-220,55	77,95	134,61	-81,61
0,9	66,12	218,59	-219,62	81,22	136,19	-79,18
$\bar{X} =$	56,14	210,50	-222,35	70,08	130,29	-86,73

Tabela 4 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (40 °C/min).

Conversão (α)	OL					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	47,75	206,71	-224,13	60,44	125,83	-92,20
0,1	48,84	207,80	-224,12	61,78	126,88	-91,80
0,2	50,81	209,65	-223,95	64,12	128,55	-90,85
0,3	52,49	211,18	-223,74	66,09	129,89	-89,95
0,4	54,59	212,87	-223,18	68,46	131,11	-88,34
0,5	56,78	214,63	-222,55	70,91	132,36	-86,64
0,6	58,90	216,31	-221,93	73,27	133,54	-84,97
0,7	60,81	217,83	-221,39	75,38	134,61	-83,50
0,8	63,00	219,57	-220,74	77,82	135,83	-81,80
0,9	65,99	221,88	-219,79	81,10	137,38	-79,35
$\bar{X} =$	56,00	213,84	-222,55	69,94	131,60	-86,94

Tabela 5 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (10 °C/min).

Conversão (α)	OLK					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	82,64	214,05	-204,87	97,12	128,49	-48,90
0,1	84,38	215,96	-205,14	99,20	130,64	-49,02
0,2	83,30	216,17	-207,13	98,37	132,37	-53,00
0,3	81,13	215,28	-209,15	96,29	133,01	-57,24
0,4	79,86	214,83	-210,42	95,10	133,51	-59,88
0,5	79,47	214,95	-211,20	94,84	134,23	-61,41
0,6	79,63	215,40	-211,66	95,13	135,04	-62,23
0,7	79,38	215,53	-212,25	94,99	135,63	-63,36
0,8	82,64	218,18	-211,30	98,55	137,61	-60,88
0,9	86,97	221,64	-209,94	103,27	140,10	-57,41
$\bar{X} =$	81,94	216,20	-209,31	97,29	134,06	-57,33

Tabela 6 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (20 °C/min).

Conversão (α)	OLK					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	82,43	222,78	-205,23	96,92	130,61	-49,27
0,1	84,18	224,70	-205,49	99,00	132,76	-49,37
0,2	83,09	224,98	-207,48	98,16	134,65	-53,35
0,3	80,91	224,18	-209,50	96,07	135,46	-57,59
0,4	79,62	223,77	-210,79	94,87	136,07	-60,25
0,5	79,23	223,92	-211,58	94,59	136,85	-61,79
0,6	79,37	224,39	-212,06	94,87	137,69	-62,62
0,7	79,11	224,54	-212,66	94,71	138,32	-63,77
0,8	82,37	227,14	-211,70	98,28	140,19	-61,28
0,9	86,72	230,54	-210,31	103,02	142,53	-57,78
$\bar{X} =$	81,70	225,09	-209,68	97,05	136,51	-57,71

Tabela 7 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (30 °C/min).

Conversão (α)	OLK					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	82,32	224,82	-205,41	96,81	131,11	-49,45
0,1	84,05	226,74	-205,68	98,87	133,26	-49,56
0,2	82,95	227,04	-207,70	98,02	135,18	-53,57
0,3	80,75	226,26	-209,74	95,91	136,03	-57,83
0,4	79,46	225,86	-211,02	94,71	136,67	-60,48
0,5	79,07	226,02	-211,81	94,44	137,46	-62,02
0,6	79,22	226,49	-212,28	94,72	138,32	-62,84
0,7	78,97	226,65	-212,87	94,57	138,95	-63,98
0,8	82,23	229,24	-211,90	98,14	140,80	-61,48
0,9	86,58	232,62	-210,51	102,88	143,11	-57,99
$\bar{X} =$	81,56	227,17	-209,89	96,91	137,09	-57,92

Tabela 8 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (40 °C/min).

Conversão (α)	OLK					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	82,28	225,67	-205,48	96,76	131,32	-49,51
0,1	84,01	227,59	-205,74	98,83	133,46	-49,63
0,2	82,91	227,89	-207,75	97,98	135,40	-53,62
0,3	80,72	227,12	-209,79	95,88	136,27	-57,88
0,4	79,43	226,73	-211,08	94,67	136,92	-60,54
0,5	79,03	226,88	-211,87	94,39	137,72	-62,08
0,6	79,17	227,36	-212,35	94,67	138,57	-62,91
0,7	78,92	227,52	-212,94	94,52	139,22	-64,05
0,8	82,18	230,11	-211,98	98,09	141,05	-61,56
0,9	86,52	233,48	-210,59	102,82	143,34	-58,07
$\bar{X} =$	81,52	228,03	-209,96	96,86	137,33	-57,98

Tabela 9 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (10 °C/min).

Conversão (α)	OLKNI					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	49,01	191,08	-222,83	61,98	119,39	-90,04
0,1	50,56	192,51	-222,65	63,79	120,69	-89,25
0,2	53,18	194,83	-222,19	66,79	122,69	-87,68
0,3	55,05	196,52	-221,90	68,94	124,18	-86,64
0,4	56,87	198,08	-221,48	70,99	125,44	-85,40
0,5	58,99	199,84	-220,92	73,35	126,80	-83,83
0,6	61,35	201,74	-220,21	75,94	128,19	-81,96
0,7	63,17	203,25	-219,72	77,96	129,36	-80,63
0,8	66,82	206,11	-218,47	81,93	131,32	-77,48
0,9	72,35	210,37	-216,48	87,90	134,16	-72,56
$\bar{X} =$	58,74	199,43	-220,68	72,96	126,22	-83,55

Tabela 10 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (20 °C/min).

Conversão (α)	OLKNI					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	48,82	197,61	-223,15	61,79	122,04	-90,37
0,1	50,36	199,03	-222,99	63,59	123,32	-89,59
0,2	52,95	201,34	-222,56	66,57	125,27	-88,04
0,3	54,80	203,01	-222,29	68,69	126,72	-87,03
0,4	56,62	204,56	-221,88	70,74	127,95	-85,80
0,5	58,74	206,30	-221,32	73,10	129,26	-84,23
0,6	61,09	208,18	-220,61	75,68	130,59	-82,36
0,7	62,90	209,67	-220,13	77,69	131,72	-81,04
0,8	66,55	212,49	-218,88	81,66	133,59	-77,88
0,9	72,09	216,68	-216,86	87,64	136,27	-72,94
$\bar{X} =$	58,49	205,89	-221,07	72,71	128,67	-83,93

Tabela 11 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (30 °C/min).

Conversão (α)	OLKNI					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	48,66	204,02	-223,44	61,62	124,66	-90,65
0,1	50,19	205,44	-223,27	63,42	125,91	-89,87
0,2	52,78	207,73	-222,83	66,40	127,81	-88,32
0,3	54,63	209,39	-222,56	68,52	129,22	-87,30
0,4	56,45	210,92	-222,15	70,57	130,41	-86,07
0,5	58,56	212,64	-221,59	72,91	131,67	-84,50
0,6	60,90	214,49	-220,88	75,50	132,95	-82,63
0,7	62,72	215,97	-220,40	77,50	134,04	-81,30
0,8	66,38	218,75	-219,13	81,48	135,81	-78,14
0,9	71,92	222,88	-217,10	87,47	138,35	-73,18
$\bar{X} =$	58,32	212,22	-221,33	72,54	131,08	-84,19

Tabela 12 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (40 °C/min).

Conversão (α)	OLKNI					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	48,38	207,77	-223,85	61,35	126,19	-91,06
0,1	49,92	209,18	-223,66	63,15	127,42	-90,26
0,2	52,54	211,46	-223,19	66,15	129,29	-88,68
0,3	54,40	213,11	-222,89	68,29	130,69	-87,64
0,4	56,23	214,63	-222,46	70,35	131,86	-86,38
0,5	58,36	216,34	-221,87	72,72	133,09	-84,78
0,6	60,73	218,19	-221,13	75,32	134,34	-82,88
0,7	62,55	219,65	-220,63	77,34	135,40	-81,53
0,8	66,23	222,41	-219,34	81,33	137,12	-78,34
0,9	71,78	226,51	-217,29	87,33	139,57	-73,37
$\bar{X} =$	58,11	215,92	-221,63	72,33	132,50	-84,49

Tabela 13 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (10 °C/min).

Conversão (α)	OLKMo					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	54,78	191,65	-219,44	67,73	119,37	-82,78
0,1	58,27	194,46	-218,35	71,61	121,40	-79,83
0,2	62,24	197,79	-217,31	76,07	124,00	-76,85
0,3	64,38	199,70	-216,94	78,51	125,67	-75,60
0,4	65,15	200,56	-217,09	79,46	126,64	-75,64
0,5	66,21	201,61	-217,06	80,71	127,69	-75,32
0,6	67,65	202,89	-216,82	82,35	128,81	-74,50
0,7	71,37	205,78	-215,48	86,38	130,76	-71,16
0,8	75,08	208,69	-214,21	90,41	132,80	-67,97
0,9	76,04	209,66	-214,22	91,54	133,80	-67,75
$\bar{X} =$	66,12	201,28	-216,69	80,48	127,09	-74,74

Tabela 14 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (20 °C/min).

Conversão (α)	OLKMo					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	54,44	203,12	-220,03	67,39	123,73	-83,37
0,1	57,93	205,87	-218,92	71,28	125,60	-80,39
0,2	61,91	209,13	-217,86	75,74	128,04	-77,39
0,3	64,06	211,01	-217,47	78,19	129,63	-76,13
0,4	64,82	211,87	-217,62	79,13	130,60	-76,17
0,5	65,87	212,91	-217,60	80,37	131,63	-75,85
0,6	67,31	214,18	-217,35	82,00	132,70	-75,03
0,7	71,04	216,99	-215,98	86,05	134,47	-71,66
0,8	74,75	219,84	-214,70	90,08	136,34	-68,45
0,9	75,71	220,80	-214,70	91,21	137,32	-68,23
$\bar{X} =$	65,79	212,57	-217,22	80,14	131,01	-75,27

Tabela 15 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (30 °C/min).

Conversão (α)	OLKMo					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	54,31	205,77	-220,23	67,27	124,74	-83,57
0,1	57,81	208,50	-219,11	71,15	126,58	-80,59
0,2	61,79	211,75	-218,05	75,61	128,97	-77,59
0,3	63,93	213,63	-217,66	78,06	130,55	-76,32
0,4	64,69	214,49	-217,81	79,00	131,52	-76,36
0,5	65,75	215,53	-217,78	80,25	132,54	-76,03
0,6	67,19	216,79	-217,52	81,89	133,60	-75,20
0,7	70,93	219,58	-216,15	85,93	135,33	-71,83
0,8	74,64	222,41	-214,86	89,97	137,16	-68,62
0,9	75,60	223,37	-214,86	91,10	138,13	-68,39
$\bar{X} =$	65,66	215,18	-217,40	80,02	131,91	-75,45

Tabela 16 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (40 °C/min).

Conversão (α)	OLKMo					
	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	54,28	207,47	-220,28	67,24	125,39	-83,62
0,1	57,78	210,20	-219,17	71,12	127,20	-80,64
0,2	61,76	213,43	-218,10	75,58	129,57	-77,64
0,3	63,89	215,31	-217,72	78,02	131,14	-76,38
0,4	64,65	216,16	-217,87	78,96	132,11	-76,42
0,5	65,71	217,21	-217,84	80,21	133,13	-76,09
0,6	67,15	218,47	-217,58	81,85	134,18	-75,26
0,7	70,88	221,25	-216,21	85,89	135,89	-71,89
0,8	74,60	224,07	-214,92	89,93	137,69	-68,68
0,9	75,56	225,03	-214,92	91,06	138,66	-68,45
$\bar{X} =$	65,63	216,86	-217,46	79,98	132,50	-75,51

Tabela 17 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (10 °C/min).

OLKNiMo						
Conversão (α)	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	101,72	227,28	-195,20	117,32	134,27	-26,34
0,1	102,32	228,39	-195,99	118,14	136,01	-27,77
0,2	100,06	227,82	-198,62	116,03	137,45	-33,30
0,3	97,26	226,58	-201,06	113,27	138,06	-38,54
0,4	95,51	225,87	-202,65	111,58	138,55	-41,94
0,5	95,98	226,62	-203,10	112,20	139,67	-42,71
0,6	96,91	227,66	-203,26	113,30	140,86	-42,84
0,7	99,74	229,97	-202,46	116,38	142,62	-40,78
0,8	105,51	234,42	-200,41	122,59	145,60	-35,78
0,9	110,40	238,31	-198,85	127,88	148,40	-31,91
$\bar{X} =$	100,54	229,29	-200,16	116,87	140,15	-36,19

Tabela 18 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (20 °C/min).

OLKNiMo						
Conversão (α)	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	101,56	232,70	-195,47	117,16	135,02	-26,62
0,1	102,16	233,82	-196,25	117,99	136,79	-28,03
0,2	99,89	233,32	-198,89	115,87	138,39	-33,57
0,3	97,08	232,15	-201,34	113,10	139,14	-38,82
0,4	95,32	231,47	-202,95	111,38	139,72	-42,23
0,5	95,78	232,23	-203,40	112,00	140,86	-43,01
0,6	96,71	233,28	-203,57	113,10	142,05	-43,15
0,7	99,53	235,56	-202,77	116,18	143,75	-41,09
0,8	105,31	239,95	-200,71	122,39	146,59	-36,07
0,9	110,20	243,80	-199,14	127,68	149,28	-32,19
$\bar{X} =$	100,36	234,83	-200,45	116,68	141,16	-36,48

Tabela 19 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (30 °C/min).

OLKNiMo						
Conversão (α)	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	101,52	235,46	-195,55	117,12	135,41	-26,70
0,1	102,11	236,59	-196,34	117,94	137,20	-28,12
0,2	99,83	236,13	-198,99	115,80	138,87	-33,67
0,3	97,00	234,99	-201,46	113,02	139,69	-38,94
0,4	95,23	234,33	-203,08	111,30	140,32	-42,37
0,5	95,69	235,10	-203,54	111,90	141,46	-43,16
0,6	96,61	236,15	-203,71	113,00	142,66	-43,29
0,7	99,44	238,42	-202,91	116,08	144,33	-41,23
0,8	105,22	242,78	-200,83	122,30	147,10	-36,20
0,9	110,12	246,60	-199,26	127,60	149,73	-32,31
$\bar{X} =$	100,28	237,66	-200,57	116,61	141,68	-36,60

Tabela 20 - Valores dos parâmetros termodinâmicos, utilizando os modelos OFW e KAS (40 °C/min).

OLKNiMo						
Conversão (α)	OFW			KAS		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
0,05	101,40	238,22	-195,75	117,00	135,80	-26,89
0,1	101,98	239,35	-196,54	117,81	137,60	-28,32
0,2	99,70	238,92	-199,19	115,67	139,35	-33,87
0,3	96,88	237,82	-201,65	112,89	140,24	-39,13
0,4	95,12	237,18	-203,25	111,18	140,92	-42,54
0,5	95,58	237,96	-203,70	111,80	142,07	-43,31
0,6	96,51	239,00	-203,86	112,90	143,27	-43,45
0,7	99,34	241,26	-203,06	115,98	144,90	-41,38
0,8	105,12	245,59	-200,97	122,20	147,60	-36,34
0,9	110,02	249,39	-199,40	127,50	150,18	-32,45
$\bar{X} =$	100,16	240,47	-200,74	116,49	142,19	-36,77