



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**ESTUDO DO PROCESSO DE UPGRADING CATALÍTICO DE
VAPORES DA PIRÓLISE DE GORDURA RESIDUAL EM REATOR
DE LEITO FIXO COM CATALISADOR CARVÃO ATIVADO
IMPREGNADO COM NAOH**

Lucas Pinto Bernar

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Nélio Teixeira Machado

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Belém

2022



**" ESTUDO DO PROCESSO DE UPGRADING CATALÍTICO DE VAPORES
DA PIRÓLISE DE GORDURA RESIDUAL EM REATOR DE LEITO FIXO
COM CATALISADOR CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM NAOH"
Lucas Pinto Bernar**

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

Nélio Teixeira Machado

Prof. Dr. -Ing. Nélio Teixeira Machado
(Orientador - PRODERNA/UFPA)

Luiz B. Pizarro

Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(Co-orientador - IME- RJ)

Raul Nunes de Carvalho Junior

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior
(Membro Interno - PRODERNA/UFPA)

Marcelo Costa Santos

Prof. Dr. Marcelo Costa Santos
(Membro Externo ao programa - PPGEQ/UFPA)

Douglas Alberto Rocha de Castro

Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro
(Membro Externo à instituição - CEULBRA/AM)

Belém, PA - Brasil
Agosto de 2022

Resumo

Este trabalho investigou a influência do tempo de reação e razão catalisador/alimentação (C/F) no upgrading catalítico de vapores de gordura residual à 400 °C e 1,0 atm nos rendimentos de produtos, propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade e índice de acidez) e composição química do bio-óleo, em um reator de leito fixo catalítico com carvão ativado impregnado com NaOH 10 M, em escala semi piloto. Resultados mostraram que o rendimento de bio-óleo diminuiu com o aumento de C/F, gerando grande quantidade de gases. As análises físico-químicas e de composição mostram que o craqueamento ocorreu ao longo da cadeia carbônica dos triglicerídeos e ácidos graxos inicialmente presentes, produzindo hidrocarbonetos em fase gasosa. O catalisador de carvão ativado não foi seletivo para a desoxigenação do bio-óleo obtido, entretanto os resultados obtidos são de grande valia para entendimento e elucidação do mecanismo de craqueamento catalítico em fase vapor.

Palavras-chave: gordura residual; pellets de carvão ativado; ativação química; craqueamento termocatalítico; reator de leito fixo catalítico; hidrocarbonetos.

Abstract

This work investigated influence of reaction time and catalyst-to-residual fat ratio by catalytic upgrading from pyrolysis vapors of residual fat at 400 °C and 1.0 atmosphere, on the yields of reaction products, physicochemical properties (density, kinematic viscosity, and acid value) and chemical composition of bio-oils, over a catalyst fixed bed reactor of activated carbon pellets impregnated with 10.0 M NaOH, in semi pilot scale. The experiments were carried out at 400 °C and 1.0 atmosphere, using a process schema consisting of a thermal cracking reactor of 2.0 L coupled to a catalyst fixed bed reactor of 53 mL, without catalyst and using 5.0, 7.5, and 10.0% (wt.) activated carbon pellets impregnated with 10.0 M NaOH, in batch mode. Results show yields of bio-oil decreasing with increasing catalyst-to-feed ratio. The GC-MS of liquid reaction products identified the presence of hydrocarbons (alkanes, alkenes, ring-containing alkanes, ring-containing alkenes, and aromatics) and oxygenates (carboxylic acids, ketones, esters, alcohols, and aldehydes). Physico-chemical and compositional analysis show that cracking occurred along the carbon chain present in triglycerides and fatty acids initially present, producing gaseous hydrocarbons. The activated carbon catalyst was not selective for the liquid bio-oil deoxygenation, but the obtained results are of great value for understanding the catalytic cracking reaction mechanism.

Keywords: Residual fat; Activated carbon pellets; Chemical activation; Thermal catalytic cracking; Catalyst bed reactor, Liquid hydrocarbons.

Sumário

Resumo	3
1 – Introdução	11
1.1 - Objetivos.....	15
1.1.1 – Objetivo Geral	15
1.1.2 – Objetivos Específicos	16
2 – Revisão Bibliográfica	17
2.1 – Óleos e gorduras	17
2.2 – Biocombustíveis a partir de triglicerídeos	25
2.3 – Craqueamento de Triglicerídeos	27
2.3.1 – Craqueamento térmico de óleos vegetais	30
2.3.2 – Craqueamento Térmico de gorduras animais e gorduras residuais.....	31
2.4 – Craqueamento Termocatalítico de triglicerídeos em estágio único	43
2.5 – Craqueamento termocatalítico em dois estágios (<i>Upgrading</i> termocatalítico em fase vapor).....	50
3 – Materiais e Métodos	63
3.1 – Metodologia	63
3.2 – Materiais	64
3.3 – Ativação química dos pellets comerciais de carvão ativado.....	64
3.3.1 – Impregnação à úmido, secagem e calcinação.....	65
3.4 – Caracterização de gordura residual	66
3.5 – Aparato Experimental e procedimentos.....	66
3.5.1 – Aparato Experimental	66
3.5.2 – Procedimentos Experimentais	67
3.6 – Análise físico-química e de composição química do PLO obtido.....	69
3.6.1 – Análise físico-química do PLO	69
3.6.2 – Análise de composição química do PLO	69
3.7 – Caracterização dos pellets de carvão ativado impregnados com NaOH 10M ...	70

3.7.1 – Análise de MEV e EDX	70
3.7.2 – Análise de difração de raios-x	70
3.8 – Balanço de matéria do processo de upgrading.....	70
4 – Resultados e Discussão.....	72
4.1 – Caracterização do catalisador	72
4.1.1 – Análise Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV).....	72
4.1.2 – Análise de EDX.....	73
4.1.3 – Análise de DRX	74
4.2 – Upgrading dos vapores da pirólise sobre o catalisador de carvão ativado	75
4.2.1 – Condições de Processo, balanços de massa e rendimentos de produtos	75
4.2.2 – Efeito da razão C/F no rendimento de bio-óleo	78
4.2.3 – Efeito do tempo de reação nas propriedades físico-químicas do bio-óleo..	79
4.2.4 – Efeito do tempo de reação na seletividade de hidrocarbonetos e oxigenados no bio-óleo.....	87
5 – Conclusões.....	94
Referências Bibliográficas.....	97
Apêndice.....	111

Lista de Figuras

Figura 1: Fluxograma Esquemático das possibilidades da transformação de resíduos em biocombustíveis gasosos.	12
Figura 2: Estrutura geral de mono (1), di-(2), triglicerídeos (3), ácidos graxos (4) e glicerina (5), onde R^1 , R^2 e R^3 são diferentes cadeias de hidrocarbonetos.....	17
Figura 3: Molécula de trioleína.	18
Figura 4: Fluxograma simplificado do processo de produção de óleos e gorduras crus, refinadas e residuais.....	22
Figura 5: Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando a formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. Fonte: QUIRINO, 2006 [102]......	28
Figura 6: Reação de condensação de cetenos na pirólise de triglicerídeos saturados (i) e decomposição de acroleína (ii). Fonte: Chang e Wang (1947) [103]......	29
Figura 7: Diagrama esquemático do setup experimental para a pirólise de banha conforme apresentado por Adebajo et. al. (2005) [96]: (1) tanque de solução salina, (2) coletor de gás, (3) válvula duas vias, (4) amostrador, (5) bomba-seringa, (6) chips de quartzo, (7) fornalha, (8) reator, (9) condensador, (10) coletor de condensado, (11) cilindro de nitrogênio, (12) válvula agulha, (13) medidor de vazão, (14) válvula de retenção.	35
Figura 8: Esquemático do Sistema de Pirólise utilizado por Wiggers et. al. (2009) [117]. (1) Seção de alimentação, (2) seção de pré-aquecimento, (3) Seção de reação, (4) Seção de condensação, (5) seção de armazenamento, (6) Instrumentação e Controle. Fonte: adaptado de [117].	38
Figura 9: Padrão de DRX do catalisador MgO obtido a partir da calcinação de $MgCO_3$ a 700 °C conforme apresentados por Riyadhhi et. al. [123].	44
Figura 10: MEV do catalisador MgO preparado por Riyadhhi et. al. [123], (a) 10000x de magnificação, (b) 20000x de magnificação.....	44
Figura 11: Setup experimental utilizado por Buzetzki et. al. [124]. Fonte: Buzetzki et. al. [37].	48
Figura 12: Setup experimental utilizado por Tamunaidu et. al. [36]. Fonte: Tamunaidu et. al. [36]......	52
Figura 13: Setup experimental utilizado por Khammasan et. al. (2018) [40]. Fonte: Khammasan et. al. (2018) [40].	54
Figura 14: Diagrama esquemático do pirolisador/analizador em tempo real por GC-MS (Quatra C) utilizado por Benson et. al. Fonte: Benson et. al. [42].	58
Figura 15: Mecanismos de reação propostos por Benson et. al. Fonte: adaptado de Benson et. al. [42]......	60
Figura 16: Fluxograma de processo do upgrading catalítico realizado.	63
Figura 17: Gordura residual pré-tratada utilizada como gordura residual modelo nos experimentos de upgrading catalítico.	64
Figura 18: Processo de impregnação à úmido dos pellets de carvão ativado com solução 10M de NaOH. Pellets de carvão (a), impregnação à úmido (b), lavagem com água (c), pellets calcinados (d).	66
Figura 19: Unidade de craqueamento termocatalítico em escala semi-piloto utilizado nos experimentos de upgrading.....	67
Figura 20: Diagrama esquemático da unidade de craqueamento termocatalítico.	67

Figura 21: Imagens MEV dos pellets de carvão ativado, MAG: 838 x (a); MAG: 3,33 kx; MAG: 6,67 kx (c).	72
Figura 22: Imagens MEV dos pellets após o processo de impregnação e calcinação, MAG: 338 x (a); MAG: 1,67 kx (b); MAG: 5,00 kx (c).	72
Figura 23: Imagens MEV do catalisador após o processo de upgrading. MAG: 838 x (a); MAG: 3,33 kx (b); MAG: 6,67 kx (c).	73
Figura 24: Difratoograma de raios-x dos pellets impregnados e calcinados.	75
Figura 25: Difratoograma dos pellets após o processo de upgrading.	75
Figura 26: Efeito da razão C/F no rendimento de bio-óleo obtido através do processo de upgrading comparado a outros resultados da literatura.	78
Figura 27: Efeito do tempo de reação na densidade do bio-óleo obtido através do processo de upgrading.	81
Figura 28: Efeito do tempo de reação na viscosidade do bio-óleo obtido.	82
Figura 29: Efeito do tempo de reação na acidez dos bio-óleos obtidos.	85
Figura 30: Efeito do tempo de reação na concentração de hidrocarbonetos e oxigenados para o processo de craqueamento térmico à 400 °C.	91
Figura 31: Efeito do tempo de reação na concentração de hidrocarbonetos e oxigenados para o processo de upgrading catalítico à 400 °C.	93

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades físico-químicas de óleos vegetais e gorduras animais.	19
Tabela 2: Produção mundial de óleos e gorduras. Fonte: [75].	20
Tabela 3: Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. Fonte: [70].	21
Tabela 4: Propriedades físico-químicas de óleos residuais. II = Índice de Iodo, IS = Índice de saponificação. Fonte: [85].	24
Tabela 5: Propriedades físico-químicas de óleos vegetais, gorduras animais e gorduras residuais. CN = Cetane Number; CP = Cloud Point; PP = Pour Point; FP = Flash Point; HHV = Poder Calorífico Superior; IA = Índice de Acidez.	26
Tabela 6: Rendimentos obtidos pela pirólise e destilação de bio-óleos produzidos por gordura animal e resíduo de granja como relatados por Santos et. al. (2010) [116].	33
Tabela 7: Propriedades Físico-químicas da fração de biodiesel (>200 °C) de gordura animal e resíduo de granja conforme apresentados por Santos et. al. (2010) [116].	34
Tabela 8: Rendimento e propriedades físico-químicas dos produtos de pirólise de óleo de peixe residual conforme apresentados por Wiggers et. al. (2009) [117].	38
Tabela 9: Composição média do gás não condensável obtido por Wiggers et. al. (2009) [117].	39
Tabela 10: Características dos resíduos conforme apresentados por Hassen-Trabelsi et. al. (2014) [33].	40
Tabela 11: Rendimentos e propriedades físico-químicas dos bio-óleos produzidos a partir de resíduos gordurosos conforme apresentados por Hassen-Trabelsi et. al. (2014) [33].	41
Tabela 12: Rendimentos e composição química do bio-óleo obtido por Riyadhhi et. al. [123].	46
Tabela 13: Composição química dos triglicerídeos que compõem os óleos e gorduras testados por Buzetzki et. al. [124].	47
Tabela 14: Parâmetros de processo, rendimentos e propriedades físico-químicas obtidas por Almeida et. al. dos bio-óleos produzidos em escala piloto a 450 °C e 1,0 atm utilizando lama vermelha ativa termicamente [60] e Na ₂ CO ₃ [63].	50
Tabela 15: Características do catalisador ZSM-5 como apresentados por Khammasan et. al. [40].	55
Tabela 16: Propriedades físico-químicas do biocombustível destilado e da matéria-prima utilizada por Khammasan et. al. [40].	55
Tabela 17: Rendimentos e IA obtidos através do uso de diversos catalisadores em experimentos com taxa de aquecimento 10 °C/min e 5% m/m de catalisador conforme apresentados por Mrad et. al. [41].	56
Tabela 18: Propriedades físico-químicas do óleo de peixe residual e bio-óleo obtidos por Mrad et. al. [41].	57
Tabela 19: Composição mássica do produto gasoso e líquido obtido pelo craqueamento catalítico de mono, di-, trioleína a 400 °C e C/F= 20 (HZSM-5) conforme apresentados por Benson et. al. [42].	59
Tabela 20: Especificações dos pellets de carvão ativado GC C-40.	65
Tabela 21: Condições operacionais da análise de GC-MS utilizada para os PLO's produzidos conforme análise realizada por Castro et. al. [120].	69

Tabela 22: Porcentagens de massa e massa atômica dos pellets de carvão ativado, pellets impregnados e calcinados e após o processo de upgrading.	74
Tabela 23: Parâmetros de Processo, balanço de matéria e rendimentos de produtos obtidos através do processo de upgrading.	77
Tabela 24: Efeito do tempo de reação na densidade, viscosidade e índice de acidez dos bio-óleos obtidos durante os experimentos de upgrading.	80
Tabela 25: Índice de Acidez médio apresentado pelos bio-óleos obtidos a partir de craqueamento térmico e upgrading termocatalítico.....	86
Tabela 26: Distribuição dos produtos do PLO conforme tamanho da cadeia carbônica.	88
Tabela 27: Funções orgânicas apresentadas pelos PLOs obtidos através de craqueamento térmico e upgrading catalítico, tempo de reação de 20 minutos.	90

1 – Introdução

Pesquisas com foco na produção de combustíveis de origem renovável (biocombustíveis) têm se fundamentado no contínuo crescimento do consumo de energia pela sociedade, associadas a legislações rigorosas de preservação ambiental no ocidente, assim como a crescente conscientização da sociedade pela preservação do meio ambiente e conservação dos estoques naturais [1,2]. Combustíveis de origem fóssil produzem mais gases tóxicos (NOx e SOx), oxidantes fotoquímicos, compostos a base de enxofre, material particulado e contribuem para o aumento da quantidade de CO₂ na atmosfera [3,4]. Atualmente (desde 2019), apenas 9% da energia produzida no planeta é oriunda de combustíveis renováveis e cerca de 96% da energia derivada de combustíveis fósseis atende o setor de transportes e logística [5], fazendo com que a busca por combustíveis líquidos que sejam capazes de funcionar com a infraestrutura existente seja um dos principais objetivos da pesquisa na área de biocombustíveis [6].

Biocombustíveis são materiais sólidos, líquidos ou gasosos preparados a partir de matéria orgânica em um espaço de tempo relativamente curto [7] diferentemente dos combustíveis fósseis que, embora sejam provenientes de matéria orgânica, passam por processos naturais lentos que levam milhares de anos para ocorrer. Biocombustíveis podem ser preparados a partir de uma diversa gama de materiais, porém aqueles de interesse normalmente estão disponíveis em elevada quantidade ou apresentam custo de produção/obtenção pequenos, tendo em vista a enorme demanda da sociedade por energia [2]. Conseguir transformar estes resíduos em biocombustíveis líquidos de uso imediato pode ser bastante desafiador (necessidade de atendimento a gama variada de especificações de combustíveis) e, muitas vezes, acaba elevando custos de investimento e operacionais que inviabilizam a produção sem algum tipo de incentivo governamental [2,6,8]. A produção de gases combustíveis a partir destes materiais representa uma das melhores formas de realizar a correta disposição de resíduos produzidos pelo ser humano ao mesmo tempo em que diminui a quantidade de gases tóxicos e de efeito estufa gerados pela queima destes resíduos diretamente para produção de energia [5], tendo em vista que a queima de gases combustíveis é mais eficiente do que a combustão direta de sólidos primários, ou seja, produzem mais energia com menor produção de CO, CO₂ e outros gases [9,10].

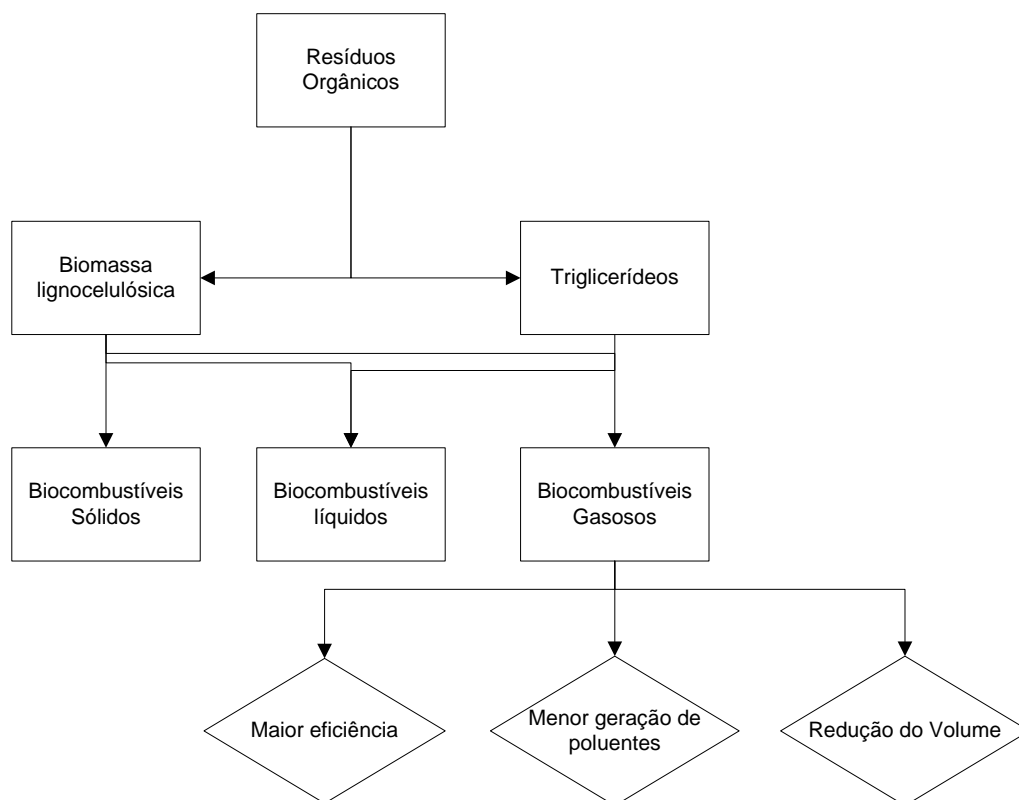


Figura 1: Fluxograma Esquemático das possibilidades da transformação de resíduos em biocombustíveis gasosos.

Óleos e gorduras (lipídios), obtidas a partir de animais e vegetais, constituem uma fonte importante de matéria-prima para a produção de biocombustíveis [11]. Compostos por ésteres de cadeia longa chamados de triglicerídeos, estas moléculas apresentam características químicas desejáveis para fornecer energia na forma de calor através de elevados valores de poder calorífico [12]. A geração de resíduos de base lipídica em grande quantidade também os torna atrativos para a produção de biocombustíveis. Processos de beneficiamento de gordura animal têm sido utilizados a muitos anos na produção de sebo refinado, atendendo a diversas necessidades, principalmente das indústrias produtoras de sabão. O beneficiamento utiliza como matéria-prima o resíduo proveniente de abatedouros e açougues, que geram uma quantidade considerável de gordura residual [13]. Este processo consiste basicamente em extrair a gordura presente no resíduo através de aquecimento a baixa temperatura por longos períodos, gerando como produto o sebo bruto e farinha de carne e ossos. Gordura residual pode ser obtida de caixas de gordura de restaurantes, devido ao cozimento dos alimentos extrair parcialmente a gordura e eliminá-la no efluente de esgoto. Se não houver projeto ou separação das correntes de esgoto, o resíduo obtido apresenta aspecto de graxa e elevado

grau de impurezas, dificultando a utilização como fonte de produção de biocombustíveis [14–18]. A partir de um projeto adequado, é possível obter-se um resíduo semelhante ao sebo bruto obtido nos processos de beneficiamento.

Materiais de base lipídica (óleos e gorduras) compõem cerca de 33% do total de biocombustíveis produzidos [5] e estima-se que são produzidos de 4 a 63 milhões de toneladas/ano de gorduras residuais provenientes de indústrias e consumidor final, mundialmente [19]. Apenas 23% destes combustíveis são preparados com resíduos [20], no entanto, encontrando dificuldades principalmente no que se refere à logística de obtenção destes resíduos e o fato de que o principal processo para transformação de lipídios em biocombustíveis (transesterificação) ser bastante sensível à qualidade da matéria-prima [21–25]. Processos de conversão termocatalíticos, por outro lado, não são tão exigentes, tornando-os atrativos para a produção de biocombustíveis a partir de resíduos sólidos ou líquidos. Além disso, com poucas modificações, os mesmos processos podem ser utilizados para a conversão de materiais de base lipídica e biomassa vegetal (materiais lignocelulósicos).

Um processo interessante de conversão termocatalítica trata-se da pirólise ou craqueamento. Fundamentada no refino de petróleo, o craqueamento consiste no aquecimento da matéria-prima na ausência de oxigênio até temperaturas capazes de realizar a cisão das ligações carbono-carbono presente em suas moléculas (decomposição térmica), gerando um produto sólido (carvão) e moléculas menores em fase gasosa [26,27]. Os gases gerados podem ser queimados para obtenção de energia ou condensados para se obter bio-óleo bruto denominado de produto líquido orgânico (PLO) e gases não condensáveis (GNC). É normalmente utilizado no refino de petróleo para obtenção de melhores rendimentos de frações voláteis através do craqueamento da fração de asfalto obtida na destilação [28].

Quando aplicado à produção de biocombustíveis, o craqueamento também possui a função de realizar a remoção de oxigênio (desoxigenação) do PLO através da conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos e gases como CO e CO₂ [29]. Estes compostos contendo oxigênio apresentam características físico-químicas pouco interessantes do ponto de vista de combustíveis por possuírem elevados valores de densidade, viscosidade, acidez e outras propriedades específicas. Para óleos e gorduras, o PLO é formado por uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, entre outros [30–34], exigindo posterior

purificação (upgrade) através de processos de separação, prejudicando o rendimento do processo e elevando custos de produção.

Uma das formas de upgrade existente se dá através do uso de catalisadores ácidos e/ou básicos (craqueamento termocatalítico), objetivando uma melhor desoxigenação do PLO e efetivamente reduzindo a necessidade de purificação. Estes catalisadores podem ser homogêneos ou heterogêneos e podem ser utilizados em fase líquida (misturados a matéria-prima) ou em fase vapor, constituindo uma etapa subsequente à etapa de craqueamento, geralmente conduzida em leito fixo aquecido ou reator secundário. O Upgrade catalítico de carvão e vapores voláteis provenientes de pirólise é um dos processos mais promissores para aprimorar a qualidade de bio-óleos através da conversão de substâncias indesejáveis em compostos químicos de interesse, particularmente hidrocarbonetos leves, e também obter melhores propriedades físico-químicas (viscosidade, acidez, corrosividade, estabilidade oxidativa).

Nem sempre é possível obter conversão completa dos triglicerídeos em hidrocarbonetos líquidos, mesmo através do processo de upgrading em reator de leito fixo, dependendo de uma série de condições operacionais como temperatura, vazão, quantidade e tipo de catalisador, tempo de residência, entre outros. Um dos motivos para isso é o fato de que a reação de quebra das moléculas (produzindo compostos cada vez menores) ocorre de forma simultânea à desoxigenação, sendo esta etapa relativamente lenta [16], fazendo com que haja produção elevada de hidrocarbonetos de cadeia curta em fase gasosa. Além disso, os produtos iniciais do craqueamento térmico tendem a destilar para fora da seção aquecida quando o processo é executado em pressão atmosférica, diminuindo a velocidade de reação e possivelmente estagnando o processo de desoxigenação.

O mecanismo de desoxigenação da pirólise de triglicerídeos não é conhecido com exatidão e torna-se difícil o desenvolvimento de catalisadores eficazes [35]. Quando se objetiva a produção de gases combustíveis, no entanto, a desoxigenação do bio-óleo não é tão importante, uma vez que a fragmentação das longas cadeias de triglicerídeos através da quebra de ligações C-C existentes sempre irá produzir mais hidrocarbonetos do que compostos oxigenados quando em fase gasosa. Além disso, os compostos oxigenados costumam apresentar pontos de ebulição mais elevados, tornando a separação dos gases produzidos relativamente mais fácil, por exemplo, através de condensadores operando com água a temperatura ambiente.

Os estudos focados em upgrading catalítico de materiais de base lipídica incluem óleos vegetais [36–39], sebo bovino [40], óleo de peixe residual [41], moléculas-modelo de triglicerídeos [42], resíduo de flotor DAF de aviários [43], óleo de fritura usado [44,45], sabões [46–48], resíduos da extração de óleos vegetais [49–53] e micro algas [46,54].

Diversos catalisadores têm sido utilizados para realizar o processo de upgrading e carvão ativado já foi utilizado como suporte de catalisadores no processo de craqueamento de materiais de base lipídica [49,55–59], devido a elevada área superficial e porosidade, carvão ativado também possui sítios ácidos que podem ser utilizados ou modificados para promover reações de craqueamento e/ou outros tipos de reação (condensação, aromatização e polimerização). Métodos para a impregnação de carvão ativado com metais ou outras espécies químicas são descritos na literatura e o material apresenta versatilidade para se combinar com diversas espécies, característica desejável para o estudo do upgrading catalítico de materiais residuais para biocombustíveis [55–59]. O craqueamento catalítico utilizando óxidos básicos é conhecido na literatura com resultados diversos, embora a maior parte dos estudos focaram em realizar o craqueamento catalítico em estágio único [60–68]. Neste trabalho é proposto um catalisador de NaOH impregnado em pellets de carvão ativado, utilizado como suporte, para o craqueamento catalítico em fase vapor (dois estágios).

Apesar de alguns estudos focarem no efeito da razão catalisador/alimentação (razão C/F) no rendimento e composição química de bio-óleos obtidos por upgrade catalítico em escala micro [42,52,54] e de laboratório [36–40,43,46–48], até o momento, nenhum estudo sistemático investigou o efeito da razão catalisador/biomassa no rendimento, composição química e propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade cinemática e acidez) de bio-óleos obtidos em escala semipiloto, utilizando um esquema de processo de dois estágios, assim como a influência do tempo de reação na composição de hidrocarbonetos e oxigenados e propriedades físico-químicas utilizando carvão ativado impregnado com solução de NaOH.

1.1 - Objetivos

1.1.1 – Objetivo Geral

Investigar o processo de upgrading catalítico de vapores provenientes da pirólise à 450 °C e 1,0 atm de gordura residual em leito fixo catalítico de carvão ativado

impregnado com NaOH 10M em escala semi-piloto através da influência da razão catalisador/alimentação (C/F) e tempo de reação nos rendimentos de hidrocarbonetos gasosos e líquidos através da análise de composição química e propriedades físico-químicas do bio-óleo obtido.

1.1.2 – Objetivos Específicos

- Preparação do catalisador através do método de impregnação à úmido de carvão ativado com solução de NaOH 10M.
- Caracterização do catalisador produzido através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e análise elementar por energia dispersiva de raios-x (EDX).
- Investigar o processo de upgrading termocatalítico de gordura residual através da influência das variáveis de tempo de reação e razão C/F nos rendimentos de hidrocarbonetos gasosos e líquidos através da composição química e propriedades físico-químicas do bio-óleo obtido.
- Realizar a caracterização dos bio-óleos obtidos através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), densidade, viscosidade e índice de acidez.
- Discutir o mecanismo de pirólise e upgrading catalítico a fim de otimizar e aprimorar a conversão de gorduras residuais em combustíveis líquidos e gasosos.

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Óleos e gorduras

Óleos e gorduras são misturas de lipídios. São compostos majoritariamente de triacilgliceróis (geralmente acima de 95%) e seus componentes minoritários incluem mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres (FFA), fosfolipídeos, esteróis e seus ésteres, álcoois triterpenos, hidrocarbonetos e vitaminas solúveis. Estes normalmente encontram-se em maior quantidade em óleos crus (recém-extraídos) e são totalmente ou parcialmente removidos no processo de beneficiamento e refino de óleos e gorduras [69].

Triacilglicerídeos são ésteres de 3 ácidos carboxílicos (iguais ou não) ligados a uma molécula de glicerol e os óleos e gorduras encontrados na natureza são compostos por diferentes misturas de triglicerídeos que, por sua vez, são formados por diferentes ácidos carboxílicos. A Figura 2 ilustra a estrutura geral de mono (1), di- (2) e triglicerídeos (3), ácidos graxos (4) e a estrutura da glicerina (5). A Figura 3 ilustra a molécula de trioleína construída a partir do ácido oleico.

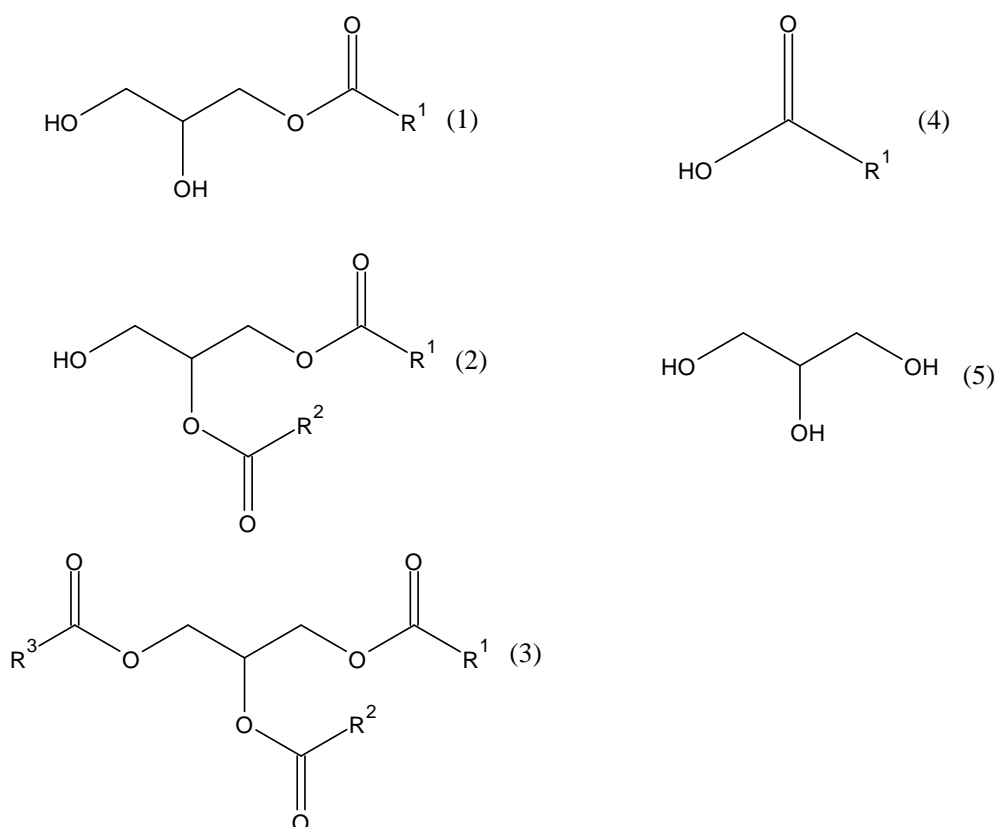


Figura 2: Estrutura geral de mono (1), di-(2), triglicerídeos (3), ácidos graxos (4) e glicerina (5), onde R¹, R² e R³ são diferentes cadeias de hidrocarbonetos.

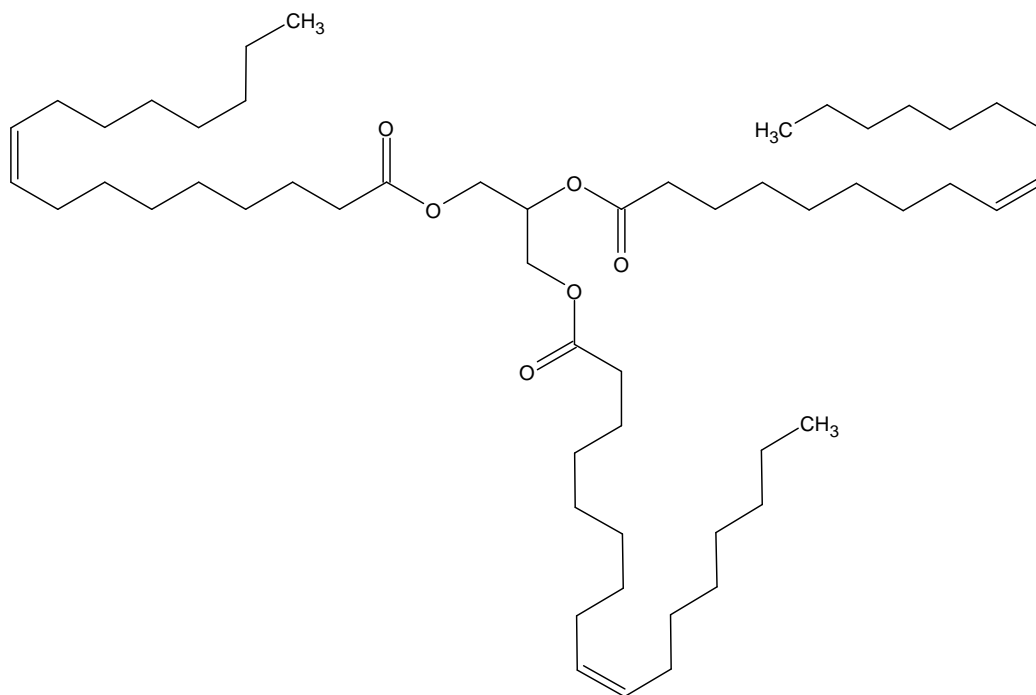


Figura 3: Molécula de trioleína.

Por conterem longas cadeias carbônicas em sua composição, os triglicerídeos apresentam propriedades como elevado poder calorífico, altos pontos de ebulição, insolubilidade em água, elevada viscosidade e densidade inferior à da água. A Tabela 1 exibe valores de propriedades comuns de óleos vegetais e gorduras animais. O tamanho das cadeias carbônicas influencia a capacidade da molécula de gerar energia através da queima, já que uma molécula de triglicerídeo é capaz de produzir vários mols de CO₂ e H₂O. As forças intermoleculares e intramoleculares apresentadas pelas moléculas influenciam suas propriedades físicas como solubilidade, viscosidade e densidade [70].

Tabela 1: Propriedades físico-químicas de óleos vegetais e gorduras animais.

Propriedade Físico-química	Unidade	Óleo de Soja [71]	Óleo de Jatropha [72]	Sebo bovino [71]	Banha Suína [73]
Densidade à 20 °C	g/cm ³	0,926	0,940	0,9198	0,9190
Viscosidade à 40 °C	mm ² /s	28,05	24,5	51,15	39,53
Poder Calorífico	KJ/Kg	39280	38650	40,054	39500
Ponto de fusão	°C	-3,5	4	45	36

Óleos e gorduras são sintetizados bioquimicamente por plantas e animais e possuem inúmeras funções em seu metabolismo, entre elas, servir como reserva de energia [74]. O ser humano utiliza os diversos tipos existentes de óleos e gorduras para finalidades diversas, desde alimentação até como cosméticos e matéria-prima para processos químicos. Estima-se que, em 2019, foram produzidos mais de 220 milhões de toneladas de óleos vegetais e gorduras animais, mundialmente [75]. Algumas aplicações da utilização de óleos e gorduras incluem:

- Indústria alimentícia em geral;
- Tintas;
- Produção de sabão e cosméticos;
- Biocombustíveis;
- Aquecimento e geração de energia;

Tabela 2: Produção mundial de óleos e gorduras. Fonte: [75].

Óleos e gorduras	Quantidade produzida (ton)
Óleo de coco	3.160.511
Óleo de algodão	4.446.766
Óleo de amendoim	4.228.685
Óleo de linhaça	738.940
Óleo de milho	3.541.630
Óleo de oliva	3.097.803
Óleo de palma	74.583.225
Óleo da amêndoa de palma	8.226.464
Óleo de colza	24.407.916
Óleo de cártamo	76.848
Óleo de gergelim	1.034.073
Óleo de soja	59.904.292
Óleo de girassol	20.054.680
Sebo bovino	7.282.835
Banha suína	6.043.913
Total	220.828.581

Óleos vegetais são normalmente extraídos por prensagem à frio ou extração com solventes, enquanto que gorduras animais são obtidas principalmente durante o abate de animais, gerando uma gordura bruta que passa por um processo de beneficiamento para se transformar em sebo [69]. Além da origem, as principais diferenças entre óleos e gorduras advém da composição de ácidos graxos dos triglicerídeos presentes. Óleos e

gorduras apresentam em sua composição triglicerídeos formados a partir de ácidos graxos saturados (apenas ligações simples entre os átomos da cadeia carbônica) e insaturados (apresentam ligações duplas entre átomos da cadeia carbônica). Óleos exibem maiores teores de triglicerídeos compostos por ácidos graxos insaturados e, conseqüentemente, apresentam menores capacidades de empacotamento de suas moléculas e por isso apresentam pontos de fusão mais baixos, sendo líquidos à temperatura ambiente. Gorduras são mais ricas em triglicerídeos saturados, possuindo melhor capacidade de empacotamento e se apresentam como sólidos (ou semissólidos) à temperatura ambiente [76]. A Tabela 3 ilustra a composição de vários óleos vegetais e gorduras animais representada na forma de seus ácidos graxos. Normalmente, utiliza-se uma nomenclatura específica para ácidos graxos onde na forma CX:Y, onde X indica o número de carbonos na cadeia e Y indica o número de insaturações presentes.

Tabela 3: Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. Fonte: [70].

Ácido Graxo (%)	Símbolo	Soja	Colza	Palma	Coco	Sebo bovino
Láurico	C12:0	0	0	0	44-51	0
Mirístico	C14:0	0	1,5	0,6-2,4	13-18,5	3-6
Palmítico	C16:0	2,3-11	1-4,7	32-46,3	7,5-10,5	25-37
Estearico	C18:0	2,4-6	1-3,5	4-6,3	1-3	14-29
Oléico	C18:1	22-30,8	13-38	37-53	5-8,2	26-50
Linoléico	C18:2	49-53	9,5-22	6-12	1-2,6	1-2,5
Linolênico	C18:3	2-10,5	1-10	0	0	0
Erúico	C22:1	0	40-64	0	0	0

Óleos e gorduras existem, basicamente, em três formas. Os óleos crus são aqueles obtidos a partir da extração de óleos vegetais e gorduras animais e contém, além de triglicerídeos, mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis e seus ésteres, álcoois triterpenos, hidrocarbonetos e vitaminas solúveis [69]. Estes óleos podem

passar por processos de refino ou beneficiamento para remoção parcial e/ou total destes componentes e são chamados de óleos e gorduras comestíveis ou refinados. Estes compõem a maior parte dos óleos utilizados na alimentação humana e como precursores na produção de compostos químicos, a exemplo da produção de biodiesel através de transesterificação [1,2,8,14,21,22,70,77–81]. Uma terceira classe destes compostos se refere à óleos e gorduras residuais, ou seja, aqueles produzidos como resíduos de atividades humanas e processos de beneficiamento. Incluem-se, por exemplo, óleos utilizados para a fritura de alimentos (óleo de fritura usado), resíduos de indústrias e processamento de materiais de base lipídica como borras de neutralização [61], ácidos graxos provenientes da desodorização de óleos e gorduras [69], resíduo do abate de animais [43,82,83] e graxas obtidas dos sistemas de caixas de gordura residenciais ou comerciais [14,16,17,62,80,84]. A Figura 4 ilustra a relação existente entre óleos e gorduras crus, refinados e residuais.

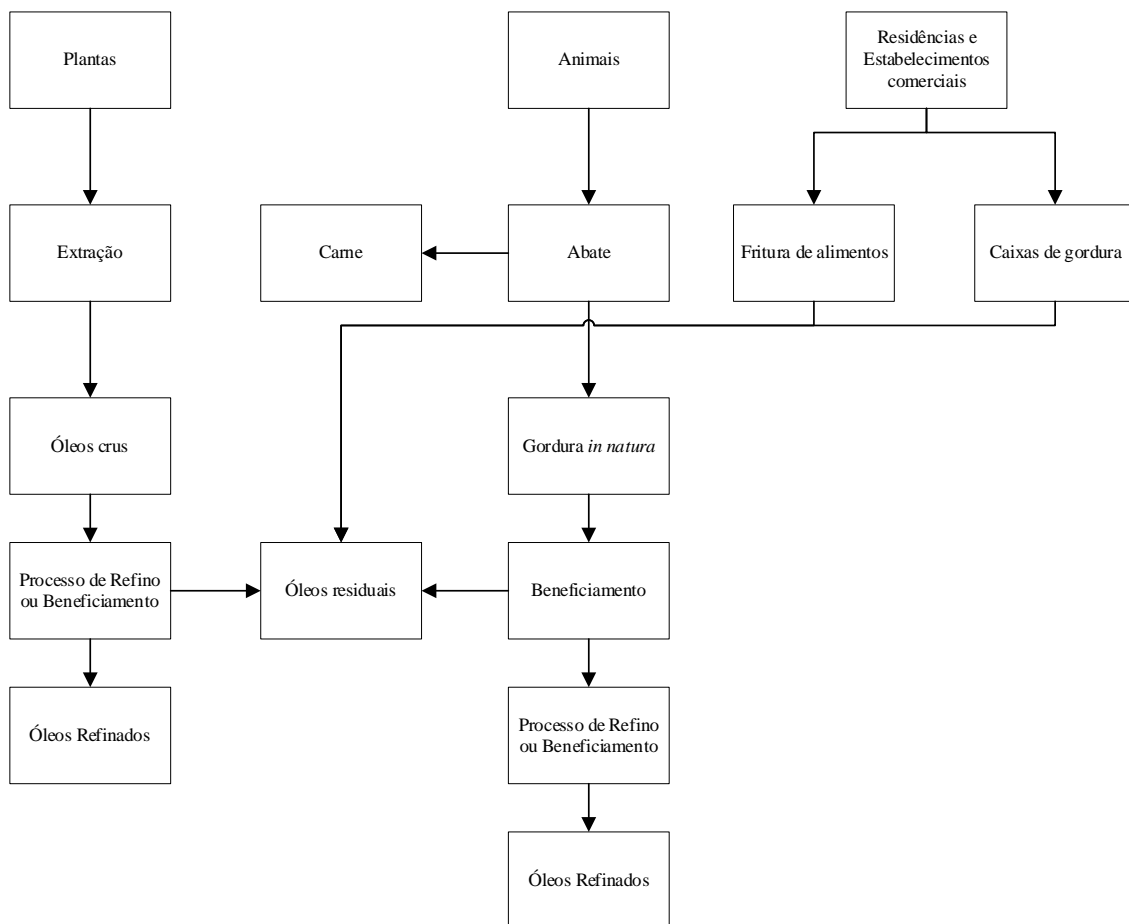


Figura 4: Fluxograma simplificado do processo de produção de óleos e gorduras crus, refinadas e residuais.

Estes óleos e gorduras residuais geralmente contém, além de triglicerídeos, a presença de ácidos graxos livres, água, sólidos suspensos e, no caso de graxas de caixas de gordura, sabão e detergentes utilizados na lavagem de utensílios, além de outros contaminantes [60]. A composição destes resíduos depende da origem dos mesmos, projeto e sistema de tratamento e acondicionamento destes resíduos. Espera-se grande variação de propriedades dependendo destas condições. A Tabela 4 compara propriedades físico-químicas de gorduras residuais utilizadas como matéria-prima na produção de biocombustíveis, embora estes materiais contenham grande quantidade de material lipídico, sua utilização exige a presença de etapas de pré-tratamento e este tópico compõe uma das problemáticas da produção de biocombustíveis a partir de material lipídico [85]. Grandes quantidades destes resíduos são geradas continuamente e seu reaproveitamento para geração de energia e receita não pode ser desconsiderado. Estima-se que sejam produzidos cerca de 40-60 milhões de toneladas por ano de gorduras residuais [86]. Além disso, o gerenciamento incorreto destes resíduos provoca uma série de danos ambientais e problemas urbanos, como bloqueio de sistemas de esgoto, despejo de óleos em corpos aquáticos, problemas em sistemas de tratamento de efluentes sanitários e prejudicam a disposição de rejeitos em aterros, impedindo a decomposição de biodegradáveis devido à formação de camadas impermeáveis à água [85].

Tabela 4: Propriedades físico-químicas de óleos residuais. II = Índice de Iodo, IS = Índice de saponificação. Fonte: [85].

Parâmetro	FFA (%m)	H ₂ O (%m)	II (g I ₂ /100 g)	IS (mg KOH/g)
Óleo de Fritura Usado	<6,0	<0,51	>75	>193,2
Óleo da moagem de Palma	7,8	2,36	51	147,3
Óleo de Peixe Residual	0,11	-	>94	>182
Graxa de caixas de gordura	31,0	-	-	-
Graxa amarela	<15,0	<1,29	52	198,4
Graxa marrom	>25,0	<1,00	-	-
Óleo de Palma residual	23,2-49,3	<1,50	52,9	206,25
Óleo Residual Kraft	45-55	-	150-180	150-170
Destilados de desodorização	<63,0	<0,36	100-127	165-175
Borra de neutralização	<10	<50,0	<100	<50

2.2 – Biocombustíveis a partir de triglicerídeos

Triglicerídeos, por serem compostos por cadeias longas de hidrocarbonetos ligados à uma molécula de glicerol, possuem estrutura molecular semelhante ao petróleo cru, contendo alto poder calorífico e se apresentam como importante alternativa de combustíveis renováveis [12]. Óleos vegetais, gorduras animais e microalgas possuem elevados teores de triglicerídeos em suas composições, fazendo com que sejam uma importante fonte de matéria-prima para a transformação em biocombustíveis líquidos [6]. As vantagens na utilização de óleos e gorduras como combustíveis incluem portabilidade, disponibilidade, poder calorífico (cerca de 90% do poder calorífico do Diesel n^o2), menor teor de enxofre, menor teor de aromáticos e biodegradabilidade [81].

Óleos vegetais crus já foram utilizados diretamente como combustíveis [87], porém algumas modificações são necessárias. O uso direto de óleos vegetais em motores convencionais pode ocasionar depósitos de carbono em injetores e outras partes, dissolução de gaxetas e aumento de viscosidade de óleos lubrificantes [88,89]. Além disso, são menos voláteis, possuem maior custo e são mais reativos devidos às insaturações presentes nas cadeias de hidrocarbonetos dos triglicerídeos [11]. Misturas de óleos vegetais com Diesel, entretanto, podem ser utilizadas sem maiores problemas em motores a diesel convencionais [90]. Processos de transformação físico-químicos são então necessários para a conversão de óleos vegetais e gorduras animais em substitutos (podendo ser utilizados sem alterações nos motores existentes) aos combustíveis fósseis, principalmente no que se refere à alta viscosidade apresentada por óleos e gorduras quando comparados ao Diesel. A Tabela 5 apresenta propriedades físico-químicas de óleos vegetais e gorduras animais comparados ao diesel.

Tabela 5: Propriedades físico-químicas de óleos vegetais, gorduras animais e gorduras residuais. CN = Cetane Number; CP = Cloud Point; PP = Pour Point; FP = Flash Point; HHV = Poder Calorífico Superior; IA = Índice de Acidez.

Material	CN	CP (K)	PP (K)	FP (K)	Viscosidade (mm ² /s)	HHV (MJ/Kg)	IA (mg KOH/g)	Ref.
Óleo de Soja	37,9	269,1	260,8	527	32,6	38,9	0,31	[70], [91]
Óleo de Palma Cru	38,0	305,7	-	553	36,8 [92]	38,0	4,80	[92], [67]
Gordura animal	40,1	-	-	474	51,2	40,1	0,73	[70], [71]
Óleo de fritura Usado (Soja)	35,48	-	270	422	38,4	44,5	5,89	[93]
Diesel N°2	47	258	240	325	2,7	45,3	<0,5	[70]

Para adequar e melhorar as propriedades físico-químicas de triglicerídeos para sua utilização como combustíveis, uma série de processos são usualmente aplicados. Micro emulsões e misturas diretas de óleo vegetal com diesel já foram estudadas com resultados mistos [88,90,94]. A transformação de óleos vegetais e gorduras animais em seus ésteres metílicos (FAME) ou etílicos de ácidos graxos (FAEE), chamados de biodiesel, através do processo de esterificação e/ou transesterificação, reduz a viscosidade e melhora as propriedades de combustão dos triglicerídeos, constituindo a principal infraestrutura de biocombustíveis de base lipídica instalada no mundo atualmente [12,21,81,95]. Processos de conversão termocatalíticos são alternativas à produção de biodiesel através de transesterificação e possuem como vantagens maior flexibilidade quanto à matéria-prima utilizada (transesterificação exige óleos com baixos valores Índice de Acidez) e maior

diversidade de produtos obtidos (frações de gasolina, querosene e diesel) [6,11,26,96,97]. Para bases lipídicas, estes processos podem ser divididos em pirólise ou craqueamento térmico, craqueamento termocatalítico e hidrocrackeamento.

2.3 – Craqueamento de Triglicerídeos

A diversidade de fontes é uma alternativa atraente para a obtenção de óleo bruto, isto é, como uma matéria prima para a produção de produtos químicos utilizados nas formulações de combustíveis de transporte e aplicações industriais. Atualmente, os triglicerídeos são usados nos processos de transesterificação, o qual produz a maioria do biodiesel comercialmente disponível hoje [98]. O uso de triglicerídeos e ácidos graxos residuais para a produção de biodiesel utilizando as reações de esterificação/transesterificação é objeto de muitos estudos. Porém, vários fatores inibem o uso desta tecnologia, principalmente, quando as matérias primas são resíduos de biomassa com base em triglicerídeos. Os principais fatores são a variação do índice de acidez, o teor de sólidos, o emprego de equipamentos pesados para grandes produções, a necessidade de usar álcool em excesso e a sua recuperação, e, em alguns casos, a purificação de biodiesel [60].

Pesquisas anteriores sugerem que o craqueamento térmico resultante da clivagem de ligações carbono-carbono em triglicerídeos pode produzir produtos orgânicos com massa molecular menor, os quais podem ser mais atraentes em formulações de combustíveis e/ou produtos químicos do que as reações de transesterificação simples usadas atualmente para transformar lipídios em biodiesel [67]. A decomposição térmica ou craqueamento é um método utilizado para a produção de combustíveis líquidos e sólidos transformando moléculas de cadeias carbônicas maiores e mais complexas em moléculas mais simples e leves, com o objetivo de aumentar a proporção dos produtos mais voláteis constituintes do petróleo [99].

O craqueamento é definido como processo de fornecimento de calor a um dado material a fim de romper ligações químicas das estruturas presentes no meio reacional formando novos produtos [95]. Segundo Suarez et. al. (2007) [100] no processo de craqueamento de óleos vegetais, é possível obter uma mistura de hidrocarbonetos, similares aos encontrados no petróleo, e, compostos oxigenados. Os autores destacam que este processo ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador, e que, nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais

como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. Os triglicerídeos serão fragmentados mediante aquecimento suficiente para tal, observando o fato que este tratamento pode ser unicamente térmico-catalítico, ou seja, a reação se dá não somente com aquecimento, onde é requerida uma menor quantidade de energia térmica para romper as ligações, reduzir o tempo total da reação, induzir a formação de maiores frações de certos produtos e aumentar o rendimento total da reação em relação ao processo realizado na ausência do catalisador [101].

Quirino (2006) [102] explica que os triglicerídeos sofrem uma decomposição primária formando ácidos graxos, cetonas e acroleína decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo ou gordura conforme a reação (i) da Figura 5. Os cetenos e a acroleína reagem formando ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos, esta etapa é chamada de craqueamento primário. Já os ácidos carboxílicos sofrem a desoxigenação formando hidrocarbonetos e água e monóxido ou dióxido de carbono, conforme as reações (ii), chamado de processo de descarbonilação e (iii), chamado de processo de descarboxilação. Estas etapas são chamadas de craqueamento secundário.

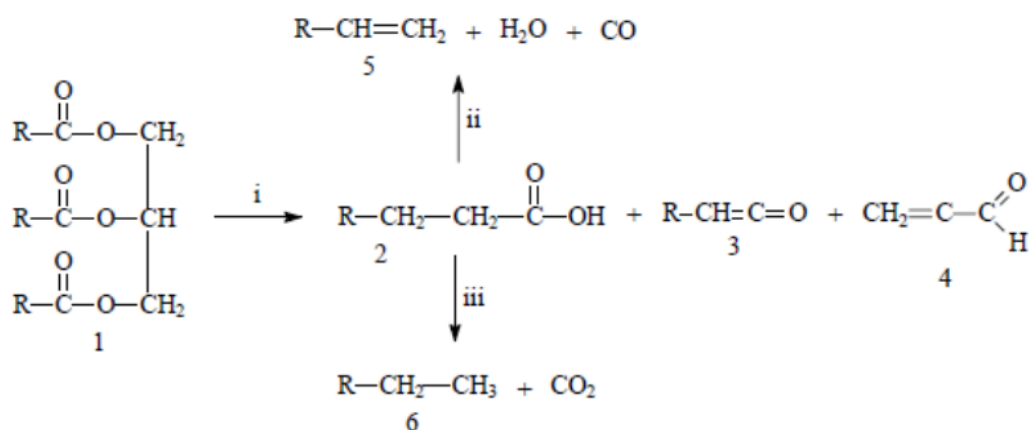


Figura 5: Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando a formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. Fonte: QUIRINO, 2006 [102].

Posteriormente, outras reações acontecem como a condensação de cetenos (Figura 6) e decomposição de acroleína em monóxido de carbono (CO) e eteno (C₂H₄), além de

mais de 15 reações, incluindo a decomposição em elementos, desidrogenação e decomposição de parafinas, isomerização, polimerização de olefinas e outros [103].

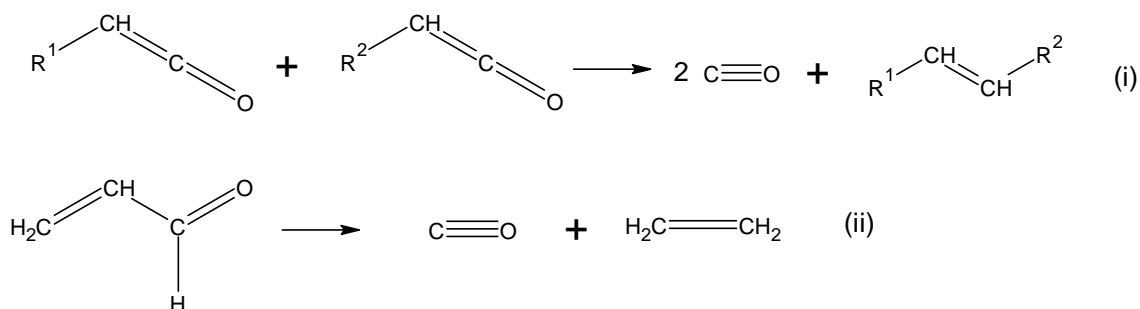


Figura 6: Reação de condensação de cetenos na pirólise de triglicerídeos saturados (i) e decomposição de acroleína (ii). Fonte: Chang e Wang (1947) [103].

O craqueamento térmico de triglicerídeos caracteriza-se pela pirólise dos óleos, ou gorduras, realizadas na ausência de catalisador. Nesse processo, o efeito térmico é o único responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes inicialmente, resultando em uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos, e, em menor quantidade, de compostos oxigenados [104].

Durante o processo de craqueamento, com o aumento da temperatura, a agitação das partículas do sistema tende a aumentar assim como a vibração das diversas ligações químicas ali presentes. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química supera a energia potencial que os mantém unidos, dá-se início ao processo de degradação térmica conhecida como craqueamento de triglicerídeos [30]. Ao atingir a temperatura aproximada de 400 °C, a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais iniciam seu processo de degradação, marcadas pela quebra das primeiras ligações químicas da estrutura original do triglicerídeo que está sendo utilizado [96,102].

A pirólise é uma alternativa para a gaseificação e se apresenta como uma opção cada vez mais popular para a conversão de biomassa em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. As vantagens da pirólise incluem o fato de que é simples e barato de construir [105]. A aplicação de calor à biomassa formará produtos líquidos com frações gasosas, líquidas e sólidas, sendo que as proporções são fortemente dependentes das condições da pirólise.

Atualmente, a maioria das pesquisas, é focada na maximização do rendimento do produto líquido. O produto líquido orgânico pode ser facilmente armazenado e

transportado, facilmente refinado para a produção de combustíveis de alta qualidade, e podem conter produtos químicos em quantidades economicamente recuperáveis. O método é caracterizado por uma temperatura de aproximadamente 500 °C no reator, baixo tempo de residência, alta taxa de aquecimento [106].

2.3.1 – Craqueamento térmico de óleos vegetais

Vários trabalhos de craqueamento térmico com óleos vegetais foram realizados usando diferentes tipos de matérias-primas como óleo de tungue [103]; óleo de pequi e babaçu [107]; óleo de girassol e soja [108]; óleo de canola [109]; óleo da fruta de macaúba [31]; óleo de mamona e palma [30] e óleo de canola [110];

Sadrameli e Green (2007) [110] estudaram o craqueamento térmico de óleos vegetais visando à produção de olefinas, os quais são importantes produtos químicos orgânicos. A matéria-prima foi o óleo de canola, a faixa de temperatura foi de 200 a 800 °C. Os produtos obtidos foram o coque sólido, óleo líquido orgânico e gases ricos em hidrocarbonetos leves.

Wiggers (2007) [111] realizou ensaios de craqueamento térmico de óleo de soja degomado e óleo de fritura, avaliando tecnicamente a produção de biocombustíveis. Os experimentos realizados a 525°C obteve produtos semelhantes à gasolina e frações de óleo diesel de petróleo. As amostras do produto líquido orgânico foram analisadas pelos métodos como cromatografia gasosa, infravermelho e por gráficos que demonstram os diferentes pontos de ebulição para uma determinada faixa de temperatura para cada combustível.

Prado e Filho (2009) [104] estudaram o craqueamento térmico do óleo de soja. O perfil cromatográfico dos biocombustíveis obtidos por craqueamento mostrou compostos de hidrocarbonetos, tais como alcanos, alcenos e compostos aromáticos, assim como alguns compostos oxigenados tais como ácidos carboxílicos, cetonas e álcoois.

Biswas e Sharma (2013) [112] estudaram a cinética do craqueamento térmico do óleo de pinhão manso utilizando análise termogravimétrica em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹), sob fluxo de nitrogênio, a partir da temperatura ambiente até 800 °C. Os autores também realizaram o craqueamento do óleo de pinhão manso em um reator descontínuo, nas temperaturas de 300, 350 e 375 °C. Os dois métodos revelaram que existe uma conversão completa do óleo de pinhão manso.

2.3.2 – Craqueamento Térmico de gorduras animais e gorduras residuais

O craqueamento térmico de gorduras animais se diferencia devido aos diferentes níveis de insaturação presentes. Gorduras animais tendem a possuir maiores níveis de saturação de seus triglicerídeos e isto influencia propriedades físico-químicas como viscosidade, densidade, pontos de ebulição e fusão, temperatura e produtos de reação de pirólise [60,113]. Estudos apontaram que os produtos de reação dependem do nível de insaturação presentes nos triglicerídeos, aumentando a produção de olefinas e aromáticos [114].

A conversão de gorduras animais em biocombustíveis através do craqueamento térmico foi estudada utilizando como matérias-primas: ácido esteárico [115], sebo bovino [80,116], gordura suína [96], óleo de peixe [117], resíduo de peixe [118], resíduo emulsificado de gordura animal [119], resíduo proveniente de açougues [33] e resíduo de caixas de gorduras (brown grease) [16].

Maher et. al. (2008) [115] estudaram o craqueamento térmico de ácido esteárico como modelo de triglicerídeo saturado, obtido a partir da hidrólise de sebo bovino. As reações de pirólise foram conduzidas em batelada em um micro reator (15 mL) de aço inoxidável e as reações foram conduzidas sob pressão com purga do oxigênio antes do início do processo. As reações foram conduzidas entre 1.0 e 3.1 MPa e 350 a 500 °C, com tempos de reação variando entre 0.5 a 8 h. A 350 °C, o produto primário de reação é o n-heptadecano. À medida que a temperatura e tempo de reação aumentam, mais alcanos e olefinas são formados, a 450 °C e 1 h foi possível obter alcanos e olefinas de menores tamanhos moleculares e apenas 5% da massa de ácido esteárico permaneceu no reator. É importante notar que em temperaturas mais elevadas, compostos aromáticos como benzeno, tolueno e etilbenzeno foram formados, confirmando a possibilidade proposta no mecanismo de Chang e Wang (1947) [103], a 500 °C quase todos os produtos formados são aromáticos. O estudo exemplifica que a desoxigenação do ácido esteárico é a primeira etapa de reação com a formação de n-heptadecano e que o aumento de temperatura, pressão e tempo de reação produz hidrocarbonetos de menores tamanhos moleculares. Reações de condensação começam a ser mais proeminentes em condições mais severas, produzindo compostos aromáticos e sólidos (carvão). As condições ótimas para a produção de hidrocarbonetos alifáticos foram de 430°C e tempo de reação menor do que 1 hora.

Ikura et. al. (2007) [80] compararam em escala de laboratório a pirólise em leito fixo de gordura animal beneficiada e resíduo de caixa de gordura. Testes preliminares indicaram que a gordura animal começou a se decompor em 350°C e a maior geração de gases ocorreu a 420 °C. A reação se completou em cerca de 60 minutos. A pirólise em modo contínuo de gordura animal foi realizada em 410 °C em pressão atmosférica com purga utilizando nitrogênio. De forma semelhante, o resíduo de caixa de gordura começou a se decompor a 395 °C e maior geração de gases ocorreu a 410 °C, continuando a reação em 420 °C de forma mais lenta quando comparada à pirólise de gordura animal. A pirólise ocorreu em atmosfera pressurizada com N₂ (300 KPa). Para as duas matérias-primas, o tempo de craqueamento foi de 40 minutos. Análise dos gases gerados revelou a presença de H₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos (alcanos e alcenos) contendo de 1 a 5 carbonos para os dois materiais. CO₂ constitui o gás mais abundante (70% mol). A presença deste sugere a conversão de triglicerídeos em ácidos graxos e subsequente descarboxilação para alcanos e alcenos. Importante ressaltar que não houve presença de gases sulfurosos gerados (como H₂S) devido à baixa presença de enxofre na gordura animal e resíduo. A pirólise produziu rendimento de destilado médio (Ponto de ebulição entre 165 e 345 °C) de 67.1 % para gordura animal e 63.0% para o resíduo de caixa de gordura com maior formação de água neste caso. A água produzida apresentou características ácidas devido à presença de compostos oxigenados como propanal, acroleína e ácidos carboxílicos de cadeia curta (ácido acético, ácido propanóico, ácido pentanóico e ácido hexanóico).

Santos et. al. (2010) [116] estudaram a pirólise de gordura animal beneficiada e resíduo de granjas (composto por vísceras, penas e partes não comestíveis de aves). Foi utilizado um reator de aço inoxidável de 5L e as reações foram realizadas sem catalisador em modo semi-contínuo entre 350 e 400 °C com taxa de aquecimento de 4 °C/min. Os autores relatam que os vapores começaram a ser formados em torno de 350 °C e que produtos sólidos, líquidos e gasosos puderam ser obtidos. O produto líquido era composto por uma fase aquosa e outra orgânica que foi destilada para obter frações destiladas correspondentes às obtidas durante o refino do petróleo. Para a gordura animal e resíduo de granja, foi obtido um líquido de alta viscosidade semelhante ao piche que permaneceu no reator após o término da reação.

Os rendimentos obtidos pelos autores estão na Tabela 6 e pode-se observar que os produtos de reação do resíduo de granja pouco se assemelham com os obtidos através da pirólise de gordura animal, gerando maior quantidade de água (66%) e pouco produto

líquido orgânico (8%). Além disso, a gordura animal produziu maior quantidade de destilados na faixa do diesel (>200 °C) enquanto o resíduo de granja obteve melhores rendimentos na faixa de 140 a 200 °C.

Tabela 6: Rendimentos obtidos pela pirólise e destilação de bio-óleos produzidos por gordura animal e resíduo de granja como relatados por Santos et. al. (2010) [116].

Rendimento de Pirólise (%)	Gordura Animal	Resíduo de Granja
Gases	10%	10%
Fração Aquosa	0%	66%
Produto Líquido Orgânico (PLO)	54%	8%
Resíduo	36%	16%
Rendimento de Destilação (%)		
<80 °C	4%	5%
80-140 °C	31%	40%
140-200 °C	14%	35%
>200 °C	51%	20%

Os autores também investigaram as propriedades físico-químicas do biodiesel produzido pela destilação (fração >200 °C) e seus resultados estão expostos na Tabela 7. Pode-se observar que os biocombustíveis produzidos apresentam elevado Índice de Cetanos e poder calorífico, porém apresentam valores de IA bastante elevados inviabilizando a utilização destes combustíveis sem algum tipo de purificação ou refino (upgrading).

Tabela 7: Propriedades Físico-químicas da fração de biodiesel (>200 °C) de gordura animal e resíduo de granja conforme apresentados por Santos et. al. (2010) [116].

Parâmetro	Unidade	Gordura Animal	Resíduo de Granja	Especificação Brasileira	Método de Análise
Densidade (20 °C)	Kg/m ³	822	840	820-880	ASTM D4052
Viscosidade (40 °C)	mm ² /s	4,83	4,93	2,0-5,0	ASTM D445
Índice de Cetano	-	63,03	50,57	45 (mín)	ASTM D4737
Índice de Acidez	mgKOH/g	87,07	114,43	-	ASTM D664
Poder Calorífico	KJ/g	45,3	43,3	41,8 (mín)	ASTM D4809

Adebanjo et. al. (2005) [96] realizaram a pirólise de banha suína em modo contínuo para investigar o potencial do processo para a produção de biodiesel, outros químicos e gás de alto poder calorífico. Os experimentos foram conduzidos em pressão atmosférica em um micro reator contínuo de leito fixo empacotado contendo partículas de quartzo (inerte). A banha era pré-aquecida e injetada no reator através de uma bomba-seringa e fluxo de gás inerte (N₂) foi utilizado para purgar o reator e controlar o tempo de residência dos vapores de pirólise. A Figura 7 reproduz o aparato utilizado pelos autores.

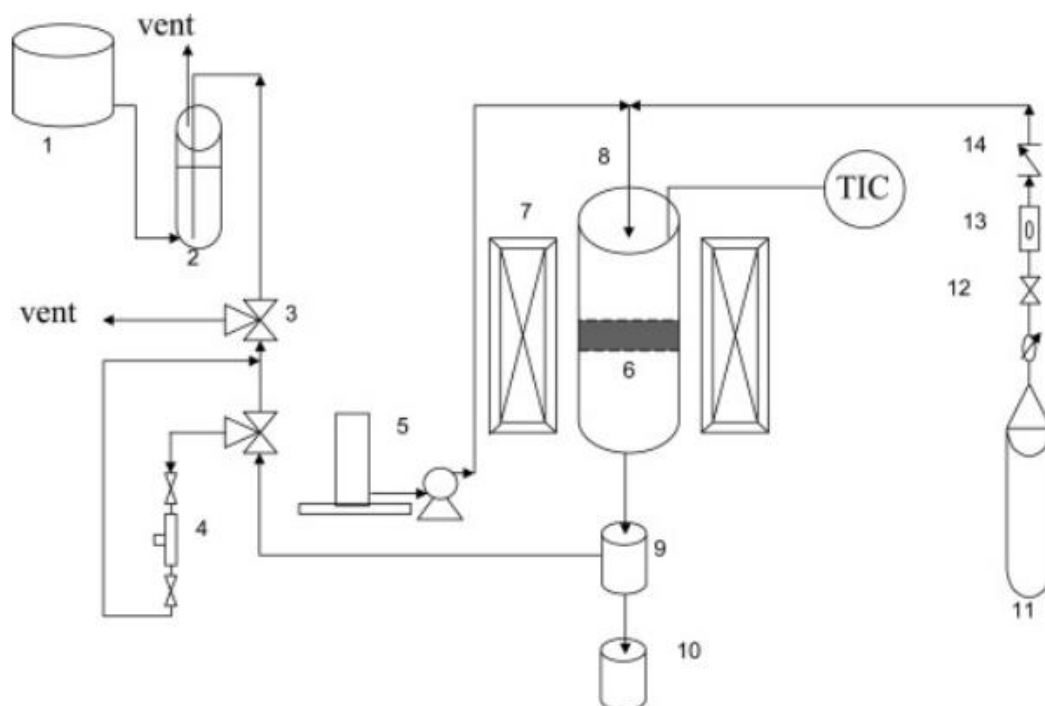


Figura 7: Diagrama esquemático do setup experimental para a pirólise de banha conforme apresentado por Adebajo et. al. (2005) [96]: (1) tanque de solução salina, (2) coletor de gás, (3) válvula duas vias, (4) amostrador, (5) bomba-seringa, (6) chips de quartzo, (7) fornalha, (8) reator, (9) condensador, (10) coletor de condensado, (11) cilindro de nitrogênio, (12) válvula agulha, (13) medidor de vazão, (14) válvula de retenção.

Os autores investigaram a influência da temperatura, tempo de residência e tamanho dos chips de quartzo nos produtos de reação e rendimento do processo. Os produtos da reação consistiram em hidrocarbonetos líquidos e gasosos, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, ésteres, CO, CO₂, H₂ e carvão. Os autores puderam identificar as seguintes reações observando os produtos obtidos:

1. Formação de ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas e aldeídos através de reações de eliminação dos triglicerídeos presentes, começando entre 240 a 300 °C.
2. Descarboxilação de ácidos carboxílicos saturados e insaturados produzindo CO₂.
3. Descarboxilação de hidrocarbonetos oxigenados (aldeídos e cetonas) produzindo CO.
4. Simultaneamente, as reações 2 e 3 produzem radicais de hidrocarbonetos que podem realizar várias reações como isomerização, desproporcionamento e transferência de hidrogênio produzindo hidrocarbonetos lineares e ramificados.

5. Ácidos carboxílicos insaturados também podem sofrer ciclização produzindo ciclo-olefinas e ciclo parafinas podem ser formadas através da adição de prótons a ciclo-olefinas.
6. Hidrocarbonetos aromáticos se formam através da reação térmica entre olefinas e diolefinas e também através da eliminação de hidrogênio de ciclo-olefinas.
7. Hidrogênio é produzido na formação de ciclo-olefinas e aromáticos, reações de polimerização, quebra de hidrocarbonetos e desidrogenação de aromáticos.
8. Hidrocarbonetos pesados são formados através de reações de polimerização que ocorrem em altas temperaturas.

Como as reações de descarboxilação, descarbonilação e quebra das ligações carbono-carbono são fortemente endotérmicas [109], a taxa de reação cresceu com o aumento de temperatura e o poder calorífico do gás de pirólise diminuiu. À medida que a temperatura aumenta, a composição química dos produtos muda, enriquecendo os vapores de pirólise com hidrocarbonetos menores, diminuindo o poder calorífico. A elevadas temperaturas, a dehidrogenação do radical etil para etileno é favorecida, produzindo mais hidrogênio. Os autores também notaram que a produção de hidrocarbonetos na faixa do diesel possui ponto ótimo em torno de 550 °C.

Os efeitos do tamanho de partículas não ficaram muito claros no trabalho pois apresentaram aumento de rendimento de produto líquido de 45 para 53% (e aumento de viscosidade) com a diminuição do tamanho de partículas e os autores teorizaram que seria devido à maior taxa de transferência de calor apresentada. O rendimento de diesel, no entanto, praticamente não foi afetado pela mudança no tamanho de partículas. O Índice de Cetanos aumentou cerca de 10% com a diminuição do tamanho de partículas. O aumento da viscosidade observada foi descartado pelos autores devido a estar dentro do erro de reprodutibilidade medido.

Os efeitos do tempo de residência no rendimento dos produtos e propriedades físico-químicas também foi avaliado através da variação da vazão de gás de arraste e observa-se que o rendimento de produto líquido diminui com o aumento de tempo de residência. O Índice de cetanos foi avaliado e observou-se que este possui um ponto ótimo em torno do tempo de residência estudado. Os autores avaliaram um tempo de residência entre 2,8 a 1,2 s. A quantidade de gás gerada tende a aumentar com o aumento do tempo de residência, evidenciando que o maior tempo de reação permite a formação de hidrocarbonetos menores e também maior desoxigenação do produto líquido gerando

mais CO e CO₂. Reações de eliminação e dehidrogenação contribuem para a maior geração de gases e, como estas estão presentes no mecanismo de pirólise em fases tardias da reação, são favorecidas em um maior tempo de residência. Um resultado incomum é o fato de que a viscosidade aumentou com o aumento do tempo de residência, porém o esperado seria o contrário já que favorece a formação de compostos de menor peso molecular, talvez isto seja devido a reações de polimerização que ocorrem em tempos de residência elevados.

Wiggers et. al. (2009) [117] avaliaram o craqueamento térmico em escala piloto de óleo de peixe residual obtido da estação de tratamento de uma indústria de beneficiamento de peixe. Os experimentos foram realizados em modo contínuo em um reator de aço inoxidável tubular com aquecimento elétrico conforme a Figura 8. Os experimentos foram conduzidos com temperaturas entre 400 e 550 °C na seção de reação e o tempo de residência utilizado foi de 20 s de forma a maximizar a produção de biogasolina [36]. A Tabela 8 reúne as informações obtidas a respeito dos rendimentos e características físico-químicas do bio-óleo obtido e suas frações destiladas avaliadas pelos autores. É possível notar que os Índices de Acidez do bio-óleo aumentaram devido à formação de ácidos carboxílicos durante a primeira etapa da reação de craqueamento. Os autores realizaram balanço de energia e calcularam a entalpia de vaporização do líquido no pré-aquecedor e a entalpia de reação com valores, respectivamente, de 816,7 KJ/Kg e 3086,8 KJ/Kg. Foi realizado também análises do gás não-condensável obtido e os gases obtidos confirmam os mecanismos previamente propostos [102,103]. A composição média dos gases obtidos se encontra na Tabela 9.

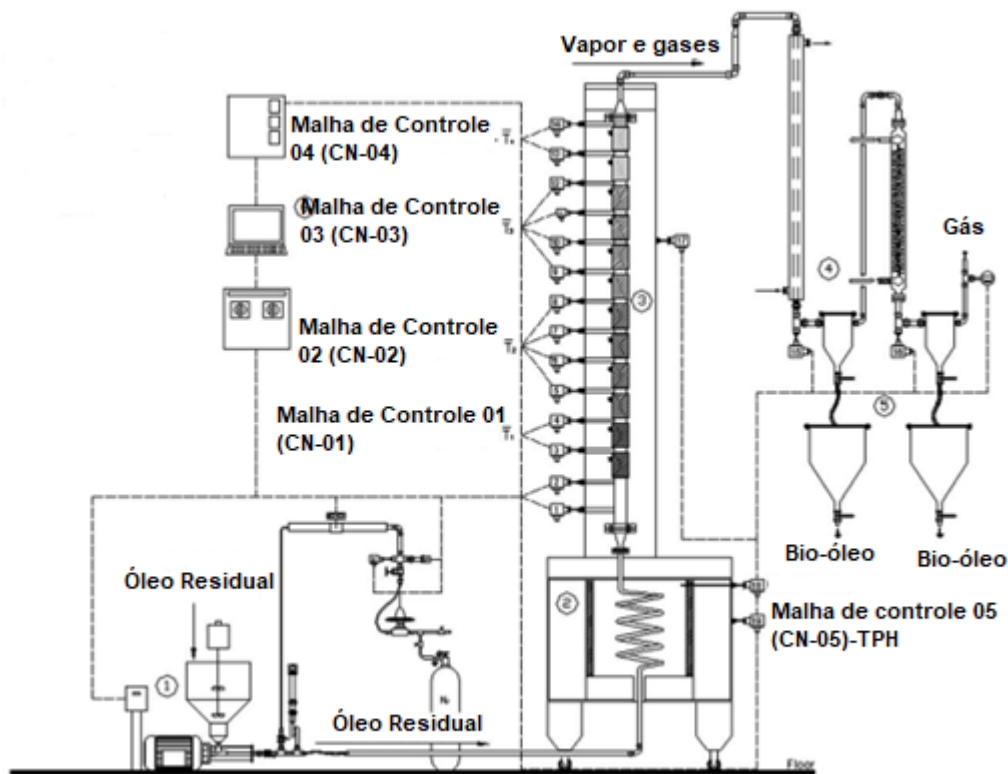


Figura 8: Esquemático do Sistema de Pirólise utilizado por Wiggers et. al. (2009) [117]. (1) Seção de alimentação, (2) seção de pré-aquecimento, (3) Seção de reação, (4) Seção de condensação, (5) seção de armazenamento, (6) Instrumentação e Controle. Fonte: adaptado de [117].

Tabela 8: Rendimento e propriedades físico-químicas dos produtos de pirólise de óleo de peixe residual conforme apresentados por Wiggers et. al. (2009) [117].

Parâmetro	Óleo de Peixe	Bio-óleo	Fração Leve	Fração Pesada
Rendimento (%)	-	72,83	35,86	34,83
Teor de Água (%)	0,26	0,68	0,06	0,04
IA (mgKOH/g)	28,4	131,1	107,3	142,5
Índice de Iodo (cg I ₂ /g)	88	64	98	67
Densidade (Kg/m ³)	978,9	896,5	835,9	886,6

Tabela 9: Composição média do gás não condensável obtido por Wiggers et. al. (2009) [117].

Gases (%)	Média
H ₂	4,73
O ₂	1,94
N ₂	5,57
CO	12,94
CH ₄	15,30
CO ₂	10,42
C ₂ H ₄	22,94
C ₂ H ₆	8,64
C ₃ -C ₄	17,52
Total	100,00

Hassen-Trabelsi et. al. (2014) [33] estudaram os efeitos de temperatura e taxa de aquecimento na distribuição de produtos de pirólise de resíduos gordurosos (cordeiros, suínos e aves) obtidos de açougues. Os autores caracterizaram tanto o bio-óleo quanto o carvão produzido pela reação. Os experimentos foram conduzidos em escala de laboratório em um reator de aço inoxidável de leito fixo aquecido em uma fornalha elétrica. Todos os experimentos foram conduzidos em pressão atmosférica e condições inertes utilizando como gás de arraste N₂. Os vapores foram condensados e a fração não condensável foi purificada e analisada para determinar a composição gasosa. Os autores também observaram como a distribuição de produtos é influenciada por características da matéria-prima, as Tabelas 10 e 11 reúnem as informações coletadas e analisadas sobre os resíduos e bio-óleos obtidos, respectivamente.

Tabela 10: Características dos resíduos conforme apresentados por Hassen-Trabelsi et. al. (2014) [33].

Composição Elementar (%)	Cordeiros	Aves	Suínos
C	74,63	63,25	65,38
H	12,11	11,26	11,32
O	12,50	23,64	21,99
N	0,15	1,03	0,58
S	0,27	0,23	0,09
Teor de cinzas (%)	0,34	0,59	0,64
Composição GC-MS			
Ácido Palmítico (C16:0)	28%	22%	16%
Ácido Esteárico (C18:0)	23%	-	11%
Ácido Oleico (C18:1)	32%	34%	18%
Ácido Linoleico (C18:2)	-	15%	-
Ácido Behenico (C22:0)	-	-	10%
Outros ácidos	17%	29%	45%

Tabela 11: Rendimentos e propriedades físico-químicas dos bio-óleos produzidos a partir de resíduos gordurosos conforme apresentados por Hassen-Trabelsi et. al. (2014) [33].

Rendimento	Unidade	Cordeiro	Aves	Suíno
Fase Orgânica	%	61,6	46,1	45,8
Fase Aquosa	%	16,3	21,5	12,2
Fase Sólida	%	1,8	1,1	1,5
Fase Gasosa	%	20,3	31,3	40,5
Propriedades físico-químicas				
Índice de Acidez	mgKOH/g	-	124,34	138,95
pH	-	-	2,9	2,2
Poder Calorífico	Kcal/kg	-	9638	9516
Viscosidade a 40 °C	cSt	-	5,230	5,648
Densidade a 15 °C	Kg/L	-	0,8862	-
Flash Point	°C	-	46	40
Teor de Água	%	-	0,7	0,9
Teor de Cinzas	%	-	0	0

Observa-se que um elevado percentual de água foi produzido por todos os resíduos. Isto se deve principalmente à umidade apresentada pelas matérias-primas e os autores sugerem que o material seja desidratado antes dos experimentos pois a água presente nos bio-óleos influencia suas propriedades físico-químicas como densidade, poder calorífico e viscosidade. Resíduos gordurosos como estes também apresentam composição diferenciada quando comparados à óleos e gorduras que são compostos primariamente por triglicerídeos. Devido à presença de outros componentes como cartilagens e carne, os produtos de pirólise se assemelham à pirólise de outros resíduos de composição complexa como resíduos lignocelulósicos [120] e lodos [121].

Quanto aos efeitos de temperatura e taxa de aquecimento, os autores reportaram que o rendimento de líquido tende a aumentar com o aumento da temperatura na faixa investigada (400 a 550 °C) até se estabilizar entre 500 e 550 °C juntamente com o rendimento de gases. Os rendimentos de sólido diminuíram com o aumento de temperatura indicando que o aumento de rendimento líquido está associado a maior quebra do material inicial. Os efeitos da taxa de aquecimento mostraram tendência contrária ao efeito da temperatura com diminuição do rendimento com o aumento da taxa de aquecimento. Maior taxa de aquecimento se traduz em aumento de taxa de reação para reações endotérmicas como o craqueamento térmico, proporcionando maior quebra das moléculas, diminuindo o rendimento de líquido e aumentando o rendimento de gases. Foi possível praticamente eliminar a formação de líquidos em elevadas taxas de aquecimento, maximizando a produção de gases. Interessante notar que o aumento da taxa de aquecimento provocou aumento da produção de carvão, evidenciando que estágios tardios da reação de pirólise ocorrem com maiores taxas de aquecimento como reações de polimerização do material.

Pratt et. al. (2020) [16] estudaram a pirólise de resíduo de caixas de gordura (brown grease) em um reator batelada sob pressão. Uma síntese anterior do mesmo grupo à pressão atmosférica e com temperaturas entre 300 e 350 °C encontrou várias dificuldades para efetuar a conversão do material para hidrocarbonetos com baixos índices de acidez. Controlar a temperatura de pirólise se torna um desafio em pressão atmosférica devido a este tipo de material apresentar elevados valores de umidade. Embora água não influencie diretamente com as reações, ela destila ou refluxa no reator, formando azeótropos com componentes voláteis e produtos intermediários de reação. Além disso, outros componentes (como ácidos carboxílicos formados durante a primeira etapa de reação) também podem destilar após sua formação, prejudicando a desoxigenação que deveria ocorrer, necessária para a formação de hidrocarbonetos. Os tempos de reação, então, são excessivamente longos, mesmo no reator pressurizado, os autores encontraram tempos de reação relativamente longos para reduzir o % de ácidos graxos para menos de 1%. Foi possível obter 81,1 % de hidrocarbonetos leves com 48,6 % de rendimento líquido, 0,4% de ácidos graxos e 9,9% de cetonas a 400 °C com uma média de 4 horas de reação.

2.4 – Craqueamento Termocatalítico de triglicerídeos em estágio único

O craqueamento térmico muitas vezes não consegue obter conversão completa dos triglicerídeos e ácidos graxos presentes em hidrocarbonetos [16,33,80,96,115–117], principalmente devido aos elevados tempos de residência necessários [16]. Para atingir esta finalidade, catalisadores ácidos e básicos têm sido utilizados para acelerar as reações de desoxigenação e converter ácidos graxos em hidrocarbonetos e também proporcionar outras reações de interesse como ciclizações e aromatizações [42].

Define-se catalisador para o craqueamento termocatalítico como substâncias capazes de acelerar e/ou modificar o mecanismo de desoxigenação dos triglicerídeos em hidrocarbonetos sem serem consumidos durante o processo [64,68]. A catálise pode ser realizada em fase homogênea ou heterogênea e a literatura apresenta diversos trabalhos sobre o assunto [122]. Além disso, existem diferenças quanto ao número de estágios utilizados para realizar o craqueamento catalítico. Os catalisadores podem ser misturados ao material de alimentação e craqueados em um reator único, realizando o processo em estágio único [60,62,63,123,124] ou pode ser realizado o chamado upgrading termocatalítico dos vapores da pirólise térmica, onde se realiza o craqueamento térmico em um reator primário e a reação catalisada ocorre em um segundo reator de leito fixo preenchido com catalisador [39,52,125–156].

O craqueamento termocatalítico de gorduras animais é um tópico menos estudado quando comparado ao craqueamento de óleos vegetais. Em fase líquida (catalisadores em contato direto com o material previamente depositado no reator), as seguintes matérias-primas foram estudadas: sebo bovino [123], gordura suína [124] e resíduo de caixa de gordura (FOG) [60,62,63].

Riyadhi et. al. (2019) [123] realizaram a conversão termocatalítica de sebo bovino utilizando catalisador de MgO preparado através da calcinação de MgCO₃ a 700 °C. A caracterização do catalisador foi bem descrita através das análises área superficial BET, difração de raios-x (XRD) e composição elemental através de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) acoplado a dispersão de raios-x (EDX). A área superficial medida foi de 53,42 m²/g e tamanho de poro médio de 17,76 nm.

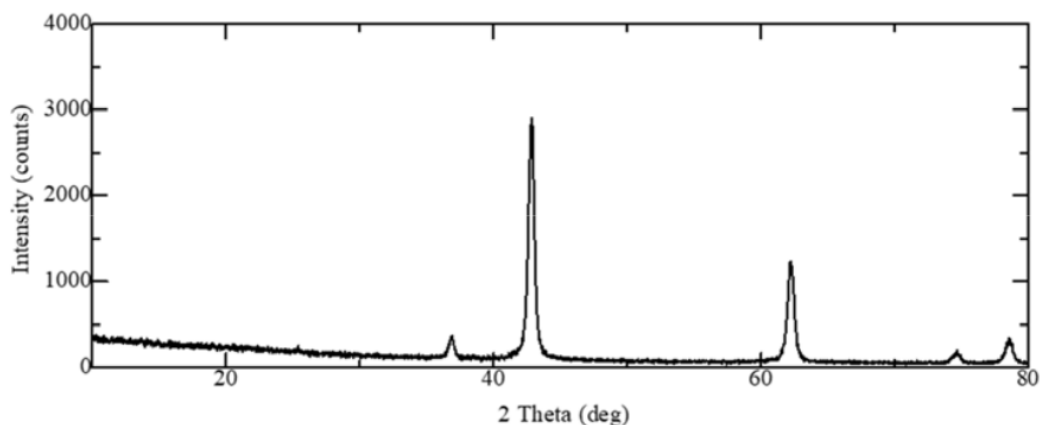


Figura 9: Padrão de DRX do catalisador MgO obtido a partir da calcinação de MgCO_3 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ conforme apresentados por Riyadhhi et. al. [123].

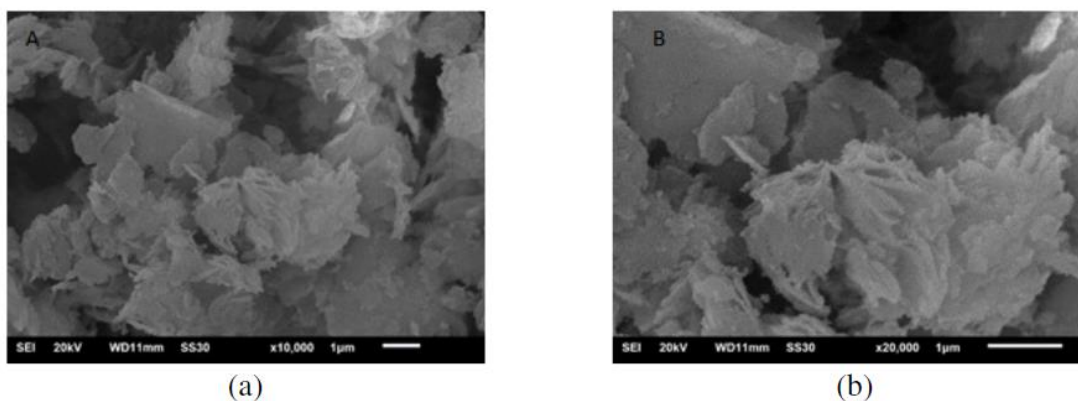


Figura 10: MEV do catalisador MgO preparado por Riyadhhi et. al. [123], (a) 10000x de magnificação, (b) 20000x de magnificação.

O craqueamento foi realizado em um reator de aço inoxidável em modo semi-contínuo de 150 mL, utilizando 25 g de sebo bovino e 2 e 4% m/m de catalisador MgO inseridos no reator. Os experimentos foram realizados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos e o produto líquido orgânico (PLO) obtido foi analisado para obtenção de sua composição química através de GC-MS e os compostos separados em suas funções químicas e também como frações de gasolina, querosene e diesel. Os rendimentos e composição química do bio-óleo obtida por Riyadhhi et. al. [123] se encontram na Tabela 12. Utilizando mais catalisador percebe-se aumento do rendimento de líquido e fração gasosa, entretanto os autores não investigaram um maior percentual de catalisador além de 4%, talvez necessário para verificar um limite para o rendimento de líquido ou até sua redução conforme a reação progride para a formação de hidrocarbonetos e compostos oxigenados

de menor tamanho molecular conforme outros autores [16,42,60]. O rendimento de semi-sólido, referente ao resíduo que permanece no reator semelhante ao asfalto, permaneceu relativamente elevado indicando e a julgar pela temperatura utilizada de 300 °C mais conversão poderia ser obtida. Entretanto, os autores utilizaram um reator na pressão atmosférica e a destilação dos produtos impedem que eles permaneçam por um maior tempo no reator, prejudicando o controle de temperatura e conversão do produto quando se realiza a pirólise térmica conforme relatado por Pratt et. al. [16]. Os autores não relataram o índice de acidez do produto obtido, porém não há presença de ácidos carboxílicos na composição indicando a eficiência de conversão do catalisador utilizado. Observa-se que com o aumento do percentual de catalisador a concentração de ésteres reduziu de 23,42% para 0% e também houve aumento do percentual de alcanos e alcenos, indicando que o catalisador proporcionou maior desoxigenação do PLO.

Tabela 12: Rendimentos e composição química do bio-óleo obtido por Riyadhhi et. al. [123].

Produtos da pirólise (% m)	2% m/m MgO	4% m/m MgO
Fração líquida	38,24	41,52
Fração gasosa	27,20	30,96
Fração semi-sólida	34,56	27,52
Fração em combustíveis (%)		
Gasolina (C ₅ -C ₁₁)	22,28	28,84
Querosene (C ₁₂ -C ₁₅)	30,13	35,50
Diesel (C ₁₆ -C ₂₆)	47,59	35,66
Funções orgânicas (%)		
Alcanos	45,61	55,56
Alcenos	4,12	8,94
Álcoois	3,96	5,27
Cetonas	8,55	13,73
Ésteres	23,42	-
Compostos cíclicos	14,34	16,50

Buzetki et. al (2011) [124] estudaram o craqueamento catalítico de óleos vegetais e gorduras animais na presença de catalisadores de zeólitas NaY, H-ZSM5 e zeólita clinoptilotita (CL) para investigar a influência do tipo de óleo na distribuição de produtos a fim de preparar combustíveis líquidos com propriedades semelhantes ao diesel. Os testes foram realizados com os óleos descritos na Tabela 13 juntamente com suas composições em ácidos graxos determinados por GC-MS. Os experimentos foram conduzidos em um reator de aço inoxidável de 70 mm em modo semi-contínuo e os autores relatam que o craqueamento ocorreu entre as temperaturas de 350 e 440 °C por um período de 20 a 30 minutos. Os gases de pirólise foram condensados em bio-óleo e os

gases não condensáveis analisados mostrando presença majoritária de CO e CO₂ com pequenas quantidades de CH₄, C₂H₆ e C₂H₄, entretanto não houve presença de gás H₂. O bio-óleo foi separado de sua fase aquosa por decantação e evaporado a temperaturas de 190 °C a fim de evaporar a fração leve (5 a 7%) e ajustar o flash point para valores acima de 56°C. O produto foi então analisado por GC-MS e propriedades físico-químicas como viscosidade cinemática, densidade e índice de acidez. Os autores concluíram que houve pouca influência do tipo de óleo na distribuição de produtos e rendimentos da reação obtendo rendimentos semelhantes entre 75 e 93% para a fração líquida e IA entre 74 e 119 mg KOH/g para todos os óleos estudados. Os autores relatam que embora o óleo de colza apresente composição bem diferente do óleo de girassol, os experimentos com estes dois óleos apresentaram rendimentos e índice de acidez bastante semelhantes. Interessante notar que os experimentos conduzidos com banha produziram material semi-sólido indicando baixa conversão do material.

Tabela 13: Composição química dos triglicerídeos que compõem os óleos e gorduras testados por Buzetzki et. al. [124].

Tipo de Óleo	C14	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20	C22
Fritura 1	0,5	9,5	0,3	3,4	49,9	28,8	4,2	1,8	0,9
Fritura 2	-	5,6	-	3,3	60,8	27,3	2,1	0,4	0,5
Fritura 3	0,6	6,7	0,3	2,7	52,6	29,2	6,1	0,8	0,3
Colza	-	5,1	-	1,2	63,6	20,3	9,3	0,5	-
Girassol	-	7,1	-	4,2	25,4	63,2	-	-	-
Jatropha	-	14,5	1,2	5,6	38,1	39,9	0,7	-	-
Soja	1,1	11,4	-	3,6	25,9	51,8	7,2	-	-
Banha		37,9	0,2	4,6	40,2	14,1	0,3	0,4	0,1

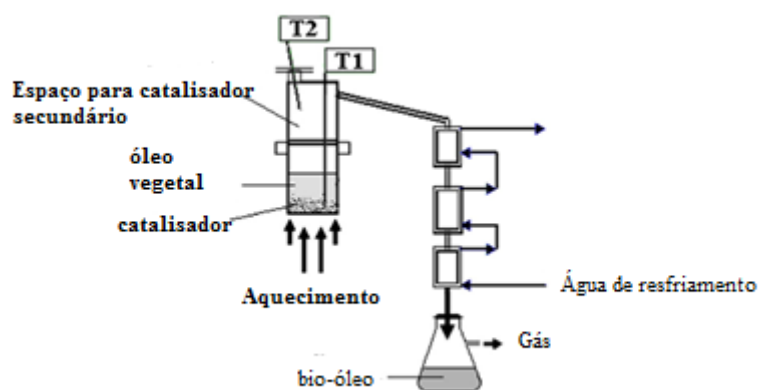


Figura 11: Setup experimental utilizado por Buzetzkí et. al. [124]. Fonte: Buzetzkí et. al. [37].

Almeida et. al. [60,63] estudaram o craqueamento catalítico em estágio único de gordura residual de caixas de gordura em escala piloto em um reator de leito fixo de 143 L operando em modo semi-contínuo à 450 °C e 1.0 atm. Os autores investigaram a influência da quantidade de catalisador utilizada no processo definida em 5, 10 e 15% m/m de lama vermelha ativada termicamente à 1000 °C [60]. Os autores descreveram um processo semelhante em [62] onde avaliaram a performance do craqueamento catalítico em 3 escalas: laboratório, semi-piloto e piloto utilizando gordura residual de caixas de gordura como matéria-prima, Na₂CO₃ como catalisador (10% m/m) e a mesma temperatura e pressão utilizada no trabalho anterior. Todos os experimentos foram realizados em modo semi-contínuo em todas as escalas. Os autores relataram como as escalas de produção podem influenciar na distribuição e qualidade do bio-óleo final, entretanto, as propriedades físico-químicas da gordura residual oscilaram bastante entre as três escalas. Além disso, foram utilizados purga e gás de arraste apenas nas escalas de laboratório e semi-piloto. Os valores de Índice de acidez apresentados para a gordura residual variaram entre 155,42 mg KOH/g (escala laboratório) e 72,41 mg KOH/g (escala piloto) e os autores relataram que o craqueamento em escala piloto apresentou temperaturas iniciais de craqueamento menores (300 °C) do que para as escalas de laboratório e bancada (350 °C). Pratt et. al. relatou como a presença de água afeta o controle de temperatura em craqueamentos em pressão atmosférica, formando azeótropos com os componentes da gordura e destilando/refluxando, impedindo que a temperatura atinja valores elevados enquanto durar a destilação [16]. A gordura residual utilizada em

escala piloto apresentou valores de umidade de 12,0%, entretanto não foi relatada a umidade da gordura das escalas de bancada e semi-piloto.

É possível comparar os experimentos conduzidos em escala piloto como os dois catalisadores: lama vermelha utilizada em [60] e Na_2CO_3 em [63]. Os resultados obtidos pelos autores para as concentrações de 10% de lama vermelha ativada termicamente a 1000 °C e 10 % de Na_2CO_3 estão descritos na Tabela 12. Observa-se que o catalisador básico de carbonato de sódio apresentou melhores resultados em diversas etapas do processo. Embora os tempos de reação tenham sido próximos, a massa utilizada nos experimentos com Na_2CO_3 era maior e a temperatura inicial de craqueamento foi menor, indicando maior velocidade de reação e mudança de mecanismo (menor temperatura). Os experimentos conduzidos na presença de carbonato de sódio também apresentaram fração aquosa que pode indicar a presença de reações de descarbonilação [102] ou elevada presença de água na gordura residual utilizada. A desoxigenação do material também foi melhor para o carbonato com valores de Índice de acidez de 14,97 mg KOH/g. Outros autores descreveram a pirólise de sabões de ácidos carboxílicos obtidos a partir de gordura vegetal e relataram baixos valores de Índice de acidez e produção de hidrocarbonetos na faixa do diesel mostrando a efetividade dos catalisadores básicos [84,157].

Tabela 14: Parâmetros de processo, rendimentos e propriedades físico-químicas obtidas por Almeida et. al. dos bio-óleos produzidos em escala piloto a 450 °C e 1,0 atm utilizando lama vermelha ativa termicamente [60] e Na₂CO₃ [63].

Parâmetro de Processo	Lama Vermelha 10% m/m	Na ₂ CO ₃ 10% m/m
Temperatura de pirólise (°C)	450	450
Massa de alimentação (Kg)	22,84	34,8
Tempo de reação (min)	145	129
Agitação (rpm)	150/90	150
Temperatura inicial de reação (°C)	350	306
Rendimentos		
Fração Líquida (%)	62,34	66,57
Fração gasosa (%)	34,41	18,24
Fração aquosa (%)	0	5,46
Fração Sólida (%)	3,25	9,73
Propriedades Físico-químicas		
Densidade (g/cm ³)	0,8718	0,820
Índice de Acidez (mg KOH/g)	84,89	14,97
Viscosidade (cSt)	13,43	3,485

2.5 – Craqueamento termocatalítico em dois estágios (*Upgrading* termocatalítico em fase vapor)

Usualmente, os bio-óleos produzidos por craqueamento térmico e/ou termocatalítico a partir de óleos vegetais e gorduras animais apresentam conversão incompleta dos triglicerídeos presentes em hidrocarbonetos, contendo em sua composição diversos compostos oxigenados (aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos) [33,40,60,62,63,80,116,123,124]. A presença destas substâncias no bio-óleo prejudica suas propriedades físico-químicas impedindo sua utilização direta como biocombustíveis

substitutos de combustíveis fósseis [30–34]. Apesar do craqueamento primário ser relativamente rápido em pressão atmosférica, produzindo ácidos carboxílicos e outros componentes oxigenados, o craqueamento secundário, onde ocorre a conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos, é mais lento e à pressão atmosférica o processo é prejudicado devido à destilação dos ácidos carboxílicos formados, diminuindo o tempo de residência dos vapores formados dentro do reator e conseqüentemente impedindo que a reação prossiga até a conversão completa do material em hidrocarbonetos [16].

As propriedades físico-químicas destes bio-óleos podem ser melhoradas através da correta aplicação de processos de separação e/ou processos reacionais adequados como destilação fracionada [68], neutralização [41], esterificação [106] e hidroxidação [82,124]. Outra forma de melhorar os produtos de reação é realizar o *upgrading* dos vapores de pirólise em um segundo estágio reacional utilizando um reator de leito fixo ou fluidizado aquecido contendo catalisadores ou materiais inertes [39,52,125–156], diminuindo custos de investimento e produção ao se reduzir as etapas necessárias à adequação dos bio-óleos como combustíveis substitutos. Além disso, muitos estudos conduziram o *upgrading* à pressão atmosférica e sem a utilização de gás hidrogênio, podendo ser uma vantagem quando comparada à hidroxidação com custos operacionais mais baixos.

Estudos avaliaram o processo de *upgrading* catalítico à pressão atmosférica e sem a presença de hidrogênio de vapores pirolíticos de biomassa vegetal (resíduos lignocelulósicos) [125,131–133,135–141,143,144,146,147,150–153,156], carvão [126–130,134,145,154], material de base lipídica [36,37,39–43,50,52,158] e até resíduos de pneu [148]. Uma síntese dos processos e resultados mais importantes segue abaixo.

Tamunaidu et. al. [36] estudaram o craqueamento termocatalítico em um reator de leito fluidizado à pressão atmosférica. Eles estudaram o craqueamento de óleo de palma utilizando zeólita-Y de terras raras (REY) através dos efeitos de temperatura (400-500 °C), razão catalisador-alimentação (C/F) entre 5 e 10 e tempo de residência (10 s-30 s) no rendimento de bio-gasolina e gás. Metodologia de superfície de resposta foi utilizada para determinar os valores ótimos das variáveis no rendimento de hidrocarbonetos. A Figura 12 detalha o aparato utilizado pelos autores.

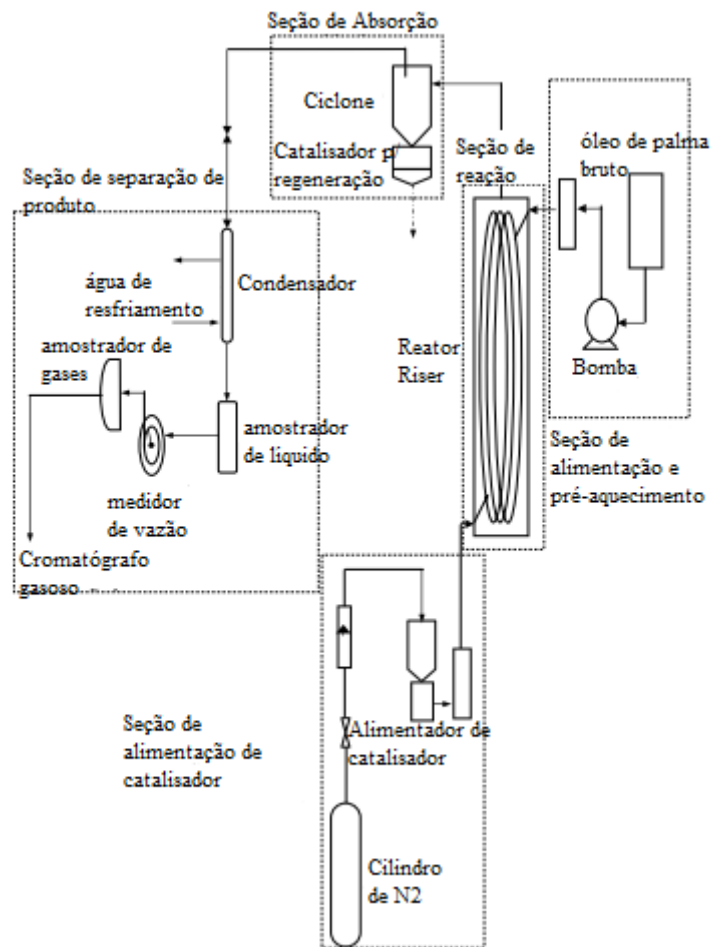


Figura 12: Setup experimental utilizado por Tamunaidu et. al. [36]. Fonte: Tamunaidu et. al. [36].

Os autores reportaram que o rendimento de PLO apresenta comportamento passível de otimização no que diz respeito à temperatura e tempo de residência, com aumento do rendimento ao se elevar os valores destes parâmetros. Esta tendência se mantém até certo limite onde o aumento dos parâmetros gera queda de rendimento. Conforme a reação avança devido ao aumento de temperatura e tempo de residência, moléculas de menor tamanho vão sendo formadas, enriquecendo a fração de gás e diminuindo a fração líquida produzida. Para a quantidade de catalisador, foi verificado que o rendimento de PLO diminui com o aumento de catalisador e são produzidos mais gases, demonstrando a eficácia de realizar o processo em fase vapor. O rendimento de gasolina apresentou a mesma tendência que o rendimento de PLO. As condições ótimas determinadas foram de 450 °C, C/F = 5 e tempo de residência de 20 s [36].

Buzetki et. al. [37] investigaram o craqueamento de óleo de colza na presença de diversos catalisadores para realizar o upgrading das propriedades da fração líquida. Os

experimentos foram realizados em modo semi-contínuo em um reator de aço inoxidável em escala de bancada (0,4 L) sem agitação mecânica. A catálise foi realizada tanto dentro do reator quanto em um leito catalítico carregado com catalisador acima do reator primário, configurando um craqueamento em dois estágios. Apesar de um grande número de catalisadores terem sido testados e obtidos elevados rendimentos de fração líquida (entre 60 a 90%), não foi possível efetuar a desoxigenação do bio-óleo com valores de Índice de acidez entre 77 e 141 mg KOH/g. Os autores identificaram a presença de gases CO e CO₂ na fase gasosa, porém o foco foi colocado em obter o maior rendimento líquido e muitas vezes, este objetivo se contrapõe com a desoxigenação do óleo, pois deve haver geração de gases CO e CO₂ para uma redução eficaz do IA dos PLO's obtidos [103]. Alta geração de gases foi observada utilizando alumina como catalisador (57%), por exemplo, porém não foi medido o valor do Índice de acidez com este catalisador. Os valores mais baixos de IA foram obtidos em um teste utilizando MgSiO₃ como catalisador secundário na fase vapor com 35 mg KOH/g. Os autores reportaram menores tempos de reação com o aumento da razão C/F para os catalisadores NaY, H-ZSM5 e Na-ZSM5.

Khammasan et. al. (2018) [40] avaliaram o craqueamento catalítico de sebo bovino utilizando ZSM-5 como catalisador. Os autores utilizaram um desenho de experimentos com composto central para descobrir o ponto de máxima conversão em bio-óleo. As variáveis analisadas incluem temperatura entre 350 e 450 °C, tempo de reação entre 20 a 60 minutos e o % de catalisador entre 1.0 a 10.0 % m/m. Os autores encontraram um ponto ótimo com rendimento líquido de 73% m/m com temperatura de 443 °C, 60 minutos de reação e 6.3% m/m de catalisador.

O sebo bovino utilizado por Khammasan et. al. (2018) [40] foi preparado através do processo de beneficiamento com o material *in natura* sendo obtido de um abatedouro e o setup experimental consistia em um reator de aço inoxidável com 370 mm de altura, 152 mm de diâmetro e 10 mm de espessura. Todos os experimentos foram conduzidos em atmosfera inerte com purga utilizando gás nitrogênio. É conveniente mostrar o esquemático utilizado pelos autores (Figura 13), pois o setup é bastante comum na avaliação de procedimentos termocatalíticos [16,40,60–63,120,121,157,159]. Entretanto, a maior parte destes estudos [60–63,120,121,157,159] foram realizados em modo semi-contínuo onde os vapores de pirólise são removidos do reator logo que são produzidos e condensados, os autores destes estudos [16,40] realizaram a pirólise sob pressão, mantendo os gases no reator por um tempo pré-determinado antes de realizar sua

condensação para obtenção de bio-óleo. As propriedades do catalisador ZSM-5 utilizados se encontram na Tabela 15. O bio-óleo obtido foi destilado e suas propriedades físico-químicas determinadas e os resultados obtidos se encontram na Tabela 16. É possível observar que embora o rendimento líquido tenha sido maximizado, o índice de acidez do biocombustível destilado permaneceu com valores elevados de 142,27 mg KOH/g indicando que não houve conversão completa dos ácidos carboxílicos formados na primeira etapa de reação para hidrocarbonetos, resultados diferentes dos encontrados por Pratt et. al [16] que realizou ensaios semelhantes com um reator batelada pressurizado provavelmente devido aos menores tempos de reação investigados (1 hora contra 4 horas). A análise de GC-MS identificou compostos na faixa do querosene e diesel demonstrando a eficácia do catalisador no processo e a baixa viscosidade do biocombustível leve obtido indica que a acidez é proveniente de ácidos caboxílicos de cadeia curta.

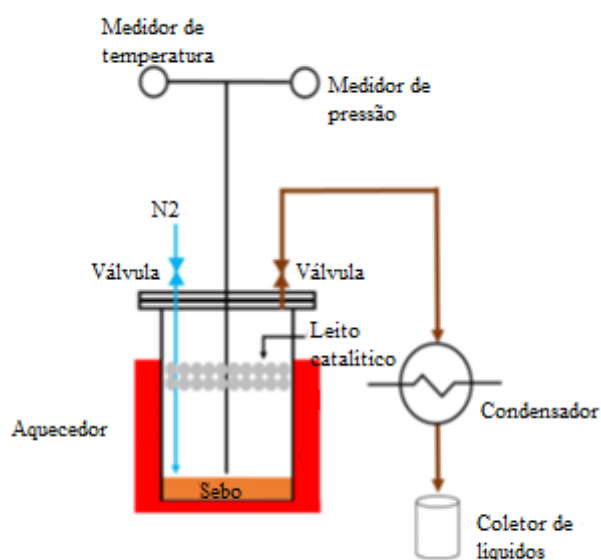


Figura 13: Setup experimental utilizado por Khammasan et. al. (2018) [40]. Fonte: Khammasan et. al. (2018) [40].

Tabela 15: Características do catalisador ZSM-5 como apresentados por Khammasan et. al. [40].

Aparência	Pellets cilíndricos, sólido
Razão Molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	38
Dimensões	Ø 2 mm, 2-10 mm de comprimento
Volume de Poro	≥ 0,25 cm ³ /g
Área Superficial BET	≥ 250 m ² /g
Densidade	~ 0,72 Kg/m ³

Tabela 16: Propriedades físico-químicas do biocombustível destilado e da matéria-prima utilizada por Khammasan et. al. [40].

Parâmetro	Unidade	Método ASTM	Biocombustível Leve	Sebo bovino
Poder Calorífico	MJ/Kg	4809	45,8	36,64
Viscosidade a 40 °C	cSt	D88	3,2	46,37
Densidade	Kg/m ³	D4052	870	929
Índice de Acidez	mgKOH/g	D664	142,27	5,3

Mrad et. al. [41] estudaram o craqueamento catalítico de óleo de peixe residual para investigar o efeito de temperatura, tipo de catalisador e taxa de aquecimento no rendimento de PLO e em seu índice de acidez. Os experimentos foram conduzidos em modo semi-contínuo em reator de aço inoxidável de 0,3 L. O catalisador foi colocado em um pequeno leito acima do óleo de peixe residual e apenas os vapores entraram em contato com o catalisador. Os rendimentos, tipos de catalisadores e índice de acidez reportados pelos autores se encontram na Tabela 17.

Tabela 17: Rendimentos e IA obtidos através do uso de diversos catalisadores em experimentos com taxa de aquecimento 10 °C/min e 5% m/m de catalisador conforme apresentados por Mrad et. al. [41].

Catalisador	PLO (%)	Água (%)	IA (mg KOH/g)
Nenhum	17,08	54,21	22,00
Na ₂ CO ₃	69,25	2,85	13,00
Al ₂ O ₃	45,68	15,25	15,25
K ₂ CO ₃	51,20	18,00	12,00
Zeólita 5A	28,00	12,00	12,00
ZSM-5	61,75	7,65	14,70
SiO ₂	13,20	13,20	12,34
MgSO ₄	49,70	20,45	17,88
MgSO ₄ /Na ₂ CO ₃	68,10	<1,00	8,75
Al ₂ O ₃ /Na ₂ CO ₃	72,00	<1,00	11,00

Os valores relativamente baixos de Índice de acidez reportados no caso do craqueamento térmico (22 mg KOH/g) e elevado valor de quantidade de água gerada (54,21%) indicam que grande parte da desoxigenação do bio-óleo é proveniente de reações de descarbonilação, onde os produtos gerados são CO e H₂O. A utilização de catalisadores ocasionou diminuição do rendimento de fase aquosa e aumento da geração de bio-óleo com diminuição dos valores de IA indicando que a desoxigenação ocorreu através de reações de descarboxilação, gerando CO₂. Os melhores resultados foram obtidos pelo catalisador MgSO₄/Na₂CO₃ e a influência de temperatura e taxa de reação foram avaliadas para este catalisador. Foi reportado que os valores de IA tendem a diminuir com o aumento de temperatura, uma vez que temperaturas na faixa de 300-375 °C promovem a formação de ácidos carboxílicos, porém a atividade de catalisador ainda é baixa, elevando o índice de acidez. Com maiores valores de temperatura, acima de 415 °C, a atividade aumentada do catalisador promove a descarboxilação do material. Com o

aumento da taxa de aquecimento foi verificado aumento do índice de acidez, explicado por um menor tempo de contato entre catalisador e vapores. Uma maior taxa de aquecimento promove aumento da quantidade de vapores gerados e, por consequência, menor tempo de contato entre a superfície do catalisador e vapores de pirólise, desfavorecendo as reações de desoxigenação. As propriedades físico-químicas do bio-óleo produzido por Mrad et. al. [41] se encontram na Tabela 18 e a análise de GC-MS revelou a presença de hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas, sem a presença de aromáticos.

Tabela 18: Propriedades físico-químicas do óleo de peixe residual e bio-óleo obtidos por Mrad et. al. [41].

Parâmetro	Óleo de Peixe residual	PLO
Densidade, 20 °C	0,89	0,82
Poder Calorífico (MJ/Kg)	39,00	44,00
Viscosidade (mm ² /s) a 40 °C	27,00	2,30
Índice de Acidez (mg KOH/g)	2,00	0,36
Número de Cetanos	-	56
Cinzas (%)	0,07	<0,01
Flash Point (°C)	318	38

Benson et. al. [42] investigaram o mecanismo de craqueamento catalítico de mono-, di- e triacilgliceróis em catalisadores ácidos heterogêneos (HZSM-5, faujasita e sílica-alumina). Os experimentos foram realizados através de pirólise flash/analítica a 400 °C utilizando um micro reator de pulso acoplado a um analisador em tempo real por cromatografia gasosa com análise de espectro de massas (GC-MS). O diagrama esquemático do equipamento utilizado pelos autores está descrito na Figura 14. Os autores utilizaram como moléculas-modelo 1-monooleína, 1,3-dioleína e trioleína. Em um experimento típico com este equipamento 1 mg de reagente entra em contato com 5-25 mg de catalisador e foi avaliado a distribuição de produtos utilizando razão C/F de 5, 10 e 20 para simular maiores tempos de residência no reator.

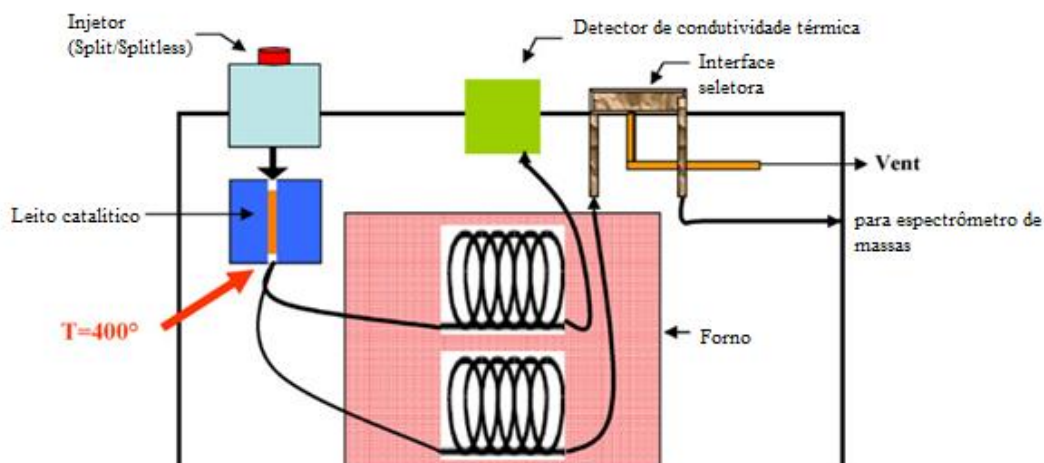


Figura 14: Diagrama esquemático do pirolisador/analizador em tempo real por GC-MS (Quatra C) utilizado por Benson et. al. Fonte: Benson et. al. [42].

Os autores reportaram que há aumento da produção de gases com o aumento da razão C/F. Quanto maior a relação C/F (maiores tempos de residência), maior a formação de propileno. Isto também é observado quando se passa de um monoglicerídeo a um triglicerídeo, indicando que o craqueamento inicial em catalisadores ácidos ocorre ao longo da cadeia olefínica e não na estrutura de glicerol. Ácido octadecanóico também foi observado na distribuição de produtos de dioleína e trioleína, mas não na mono-oleína. A Tabela 19 apresenta a composição mássica do produto obtido utilizando C/F= 20 com HZSM-5 como catalisador para os três reagentes estudados. Como pode ser observado, a adição de cadeias de ácido oleico provocou redução da produção de CO, CO₂, etano e propenil-benzeno e aumento de propileno, olefinas C₄ e C₅ e alcanos C₄. Os autores identificaram dois mecanismos de reação que podem acontecer durante o craqueamento catalítico de triglicerídeos, exposto na Figura 15.

Tabela 19: Composição mássica do produto gasoso e líquido obtido pelo craqueamento catalítico de mono, di-, trioleína a 400 °C e C/F= 20 (HZSM-5) conforme apresentados por Benson et. al. [42].

Composição Fase Gás (%)	Trioleína	Dioleína	Mono-oleína
CO + CO ₂	5,5	9,6	25,3
Metano	-	-	-
Etileno	10,3	10,9	0,0
Etano	12,3	17,2	35,8
Propileno	44,1	30,9	19,6
Propano	13,6	20,1	11,2
C ₄ olefina	5,2	4,4	3,9
C ₄ parafina	4,8	3,5	3,0
C ₅ olefina	4,3	3,4	1,1
C ₅₊	-	-	-
Composição Fase líquida (%)			
Benzeno	39,3	35,0	30,6
Tolueno	22,8	19,0	19,2
Etil-benzeno	5,5	1,0	3,1
Xileno	1,1	1,5	1,3
C ₉₊ aromáticos	31,3	43,5	45,9

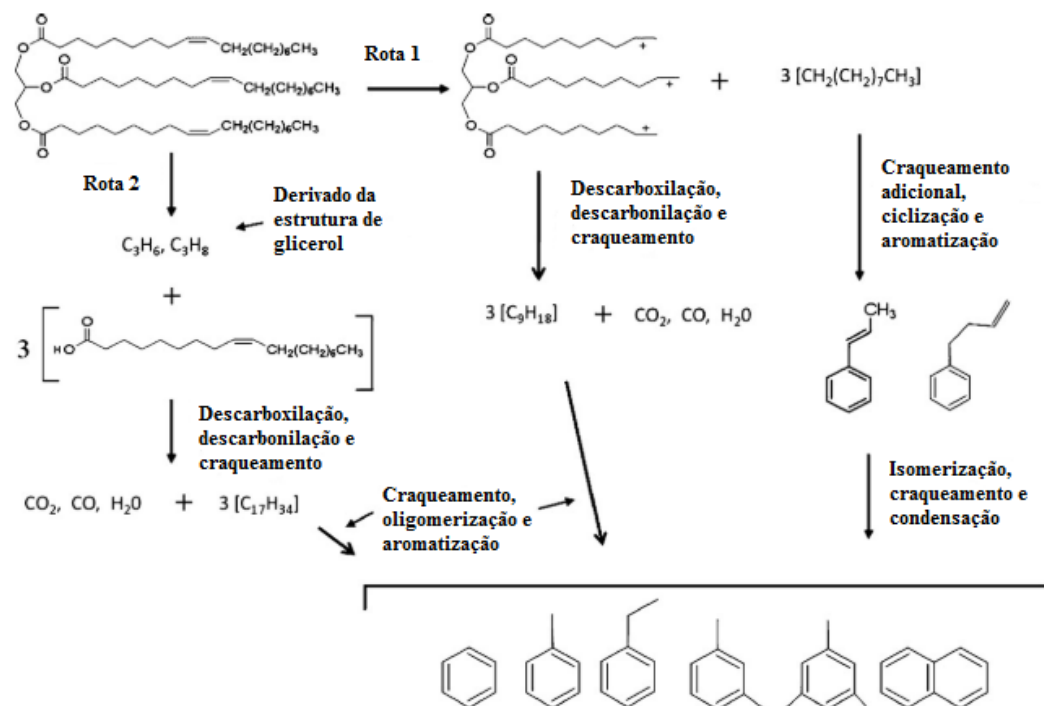


Figura 15: Mecanismos de reação propostos por Benson et. al. Fonte: adaptado de Benson et. al. [42].

Hilten et. al. [43] realizaram o upgrading catalítico de resíduo gorduroso de flotor de aviários através de craqueamento térmico para produção de bio-óleo e o mesmo foi vaporizado em um reator de aço inoxidável contendo um leito fixo com catalisador (HZSM-5 ou FCC) em modo contínuo. O bio-óleo produzido pelos autores conseguiu melhores propriedades físico-químicas do que o bio-óleo original com valores menores de viscosidade e melhores valores de poder calorífico e outras propriedades. O rendimento de bio-óleo diminuiu com o aumento de temperatura.

Vichaphund et. al. [52] investigaram a influência da razão C/F no rendimento e composição química da fase orgânica do upgrading catalítico de vapores da pirólise de torta de jatropha sobre catalisador HZSM-5 impregnado com Co e Ni utilizando pirólise rápida/analítica (Py-GC/MS). Os experimentos foram realizados a 500 °C por 30 segundos utilizando HZSM-5, Co/HZSM-5 e Ni/HZSM-5 com razões C/F de 1, 5 e 10. Os resultados mostraram que, para todos os catalisadores, o rendimento de bio-óleo diminuiu com o aumento de C/F. A análise de GC-MS mostrou que a concentração de hidrocarbonetos aumentou drasticamente com o aumento de C/F, variando entre 30,43 e 96,3% para HZSM-5, entre 31,96% e 95,33% para Co/HZSM-5 e 34,76 e 97,55% para

Ni/HZSM-5. O maior rendimento de bio-óleo foi obtido para o catalisador de Ni/HZSM-5, razão C/F de 1, sendo aproximadamente 53%.

Koul et. al. [39] avaliaram os efeitos da razão C/F no rendimento de PLO ao bio-óleo obtido através do upgrading catalítico de vapores da pirólise de óleo de semente de rícino sobre diferentes catalisadores (caulim, CaO e ZnO) utilizando um esquema em dois estágios em escala de laboratório. As propriedades físico-químicas de pH e viscosidade cinemática foram determinadas e avaliadas para o experimento com maior rendimento. O reator de pirólise ($\varnothing = 6$ cm, H = 21 cm, V = 593,7 mL) contendo 40 g de óleo foi separado do leito catalítico através da utilização de lâ-de-vido. Os experimentos foram conduzidos a 550 °C, taxa de aquecimento de 25 °C/min com 5, 10, 15 e 20% de catalisador. Os resultados mostraram que os maiores rendimentos são obtidos com 15% de caulim, 15% de CaO e 10% de ZnO. Os maiores rendimentos foram 64,9, 66,4 e 65,8 % para caulim, CaO e ZnO, respectivamente exibindo valores de pH de 8,36, 9,25 e 8,32 enquanto que as viscosidades cinemáticas medidas foram 39,0, 8,3 e 28,0 mm²/s. As análises de FTIR e GC-MS revelaram a presença de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, alcinos e compostos aromáticos), ácidos carboxílicos, aminas, amidas, ésteres, álcoois, éteres e compostos não identificados.

Yu et. al. [38] investigaram os efeitos da razão C/F e temperatura de processo no rendimento e composição química do bio-óleo obtido através do upgrading catalítico de vapores provenientes da pirólise do óleo de sebo chinês (tallow kernel oil) utilizando MCM-41 disperso em espuma de carboneto de sílica. Os reatores tubulares utilizados eram feitos de quartzo e inseridos em dois aparelhos de micro-ondas, onde os vapores produzidos no primeiro reator fluem para o segundo reator contendo o leito fixo de catalisador. As temperaturas do reator de pirólise foram 450, 500, 550, 600 e 650 °C enquanto as temperaturas investigadas no reator de leito fixo foram de 200, 250, 300, 350 e 400 °C com razões C/F de 1:2, 2:1, 3:2, 1:1 e 2:3. Para os experimentos mantendo razão C/F constante e igual 1:2, temperatura do leito catalítico de 350 °C e variando a temperatura de pirólise entre 450 e 650 °C, o rendimento de bio-óleo diminui conforme a temperatura aumenta. Além disso, a concentração de hidrocarbonetos aumenta de 53,18% para 93,20% (área.) entre 450 e 600 °C. Para os experimentos com variação de temperatura do leito catalítico entre 200 e 400 °C, o rendimento de bio-óleo aumenta com o aumento de temperatura do reator e a concentração de hidrocarbonetos aumentou de 89,14 para 93,20%. Os experimentos com variação da razão C/F mostraram que há

diminuição do rendimento de bio-óleo com o aumento de C/F. Foi observado também que a razão C/F teve pouca influência na seletividade para hidrocarbonetos. O maior rendimento de bio-óleo (72,77%) foi obtido com o reator de pirólise em 450 °C, leito fixo em 350 °C e razão C/F de 1:2. A análise de GC-MS revelou a presença de alcanos, alcenos, compostos aromáticos, ésteres, ácidos carboxílicos, cetonas e álcoois.

3 – Materiais e Métodos

3.1 – Metodologia

O fluxograma de processo ilustrado na Figura 16 resume a metodologia aplicada, descrita em uma sequência lógica de ideias, métodos e procedimentos para produzir bio-óleo através do upgrading catalítico de vapores provenientes da pirólise de gordura residual à 400 °C e 1,0 atm, utilizando reator de leito fixo carregado com pellets de carvão ativado impregnado com hidróxido de sódio 10M. Inicialmente, a gordura é coletada e pré-tratada através de filtração e evaporação. Os pellets de carvão ativado são impregnados com solução 10M de NaOH através de método de impregnação à úmido. Em seguida, os pellets impregnados são lavados com água deionizada e submetidos à secagem e ativação térmica através de calcinação. Os experimentos foram realizados utilizando dois estágios de craqueamento, consistindo em um estágio de pirólise térmica e um estágio de craqueamento catalítico em leito fixo, contendo o catalisador. Os efeitos da razão C/F e tempo de reação foram avaliados nas propriedades físico-químicas e composição de hidrocarbonetos e oxigenados.

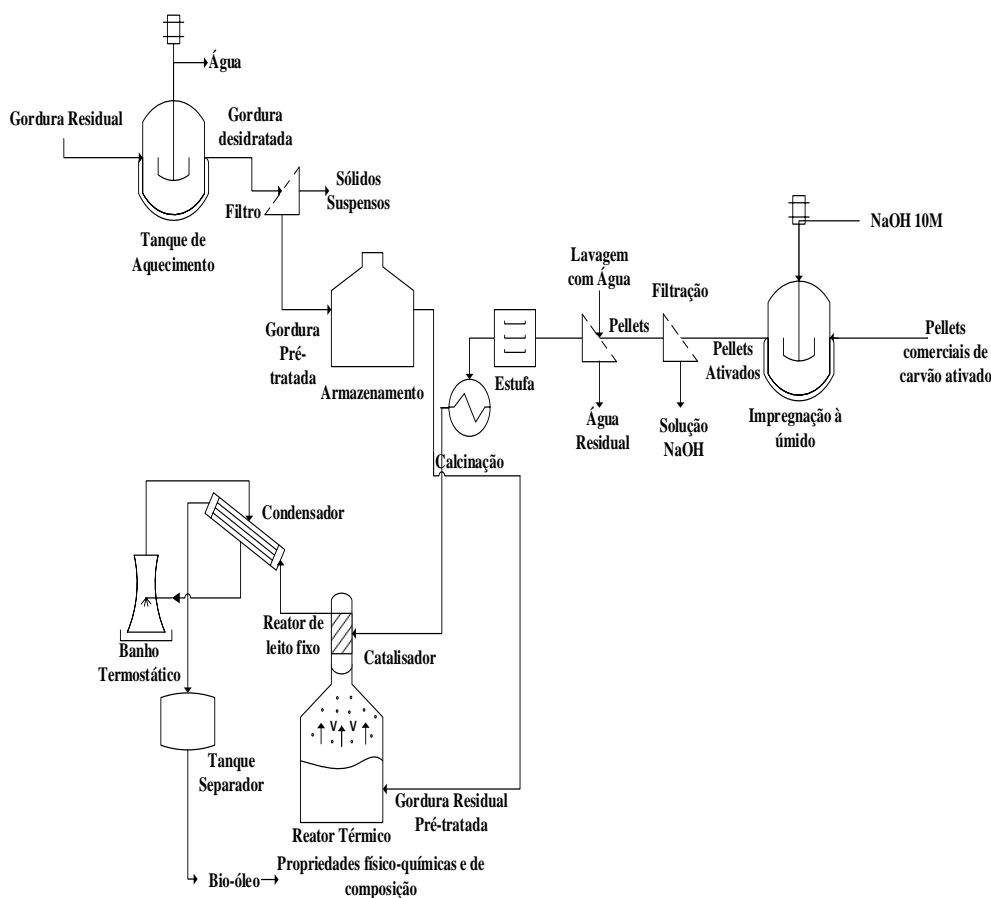


Figura 16: Fluxograma de processo do upgrading catalítico realizado.

3.2 – Materiais

A gordura residual utilizada foi coletada do sistema de caixas de gordura do restaurante universitário da UFPa, mais especificamente, da caixa de gordura responsável por coletar a gordura proveniente do processo de preparação de carnes do restaurante. Esta caixa é segregada de outras responsáveis por coletar o efluente da lavagem de utensílios e é composta predominantemente por triglicerídeos e ácidos graxos. A gordura foi coletada quando a caixa estava cheia e seria, posteriormente, limpa. Como o restaurante não possui grande variedade de carnes preparadas e a caixa de gordura coleta todo a gordura extraída em um período de um mês (frequência de limpeza), sua composição é relativamente constante e adequada como gordura residual modelo para o estudo.

A gordura residual foi submetida a pré-tratamento através de processo de aquecimento e filtração, além de evaporação, como descrito anteriormente [60,62,63]. Através do pré-tratamento, a gordura foi submetida a aquecimento e agitação mecânica para homogeneização do material. A gordura líquida foi então filtrada para remoção de sólidos indesejáveis em suspensão. A gordura residual após o pré-tratamento está ilustrada na Figura 17.



Figura 17: Gordura residual pré-tratada utilizada como gordura residual modelo nos experimentos de upgrading catalítico.

3.3 – Ativação química dos pellets comerciais de carvão ativado

Pellets comerciais de carvão ativado (General Carbon Corp., Nova Jersey, GC C-40), quimicamente ativado/impregnado com solução NaOH 10M, foram utilizados como catalisador. As especificações dos pellets estão descritas na Tabela 20.

Tabela 20: Especificações dos pellets de carvão ativado GC C-40.

Especificações GC C-40	Unidades
Tamanho de partículas (mm)	3.9-4.1
Diâmetro médio (mm)	4.0
Atividade CCl ₄ (%)	60 (mín)
Atividade Butano (%)	23 (típica)
Índice de Iodo (mg/g)	900
Área superficial (m ² /g)	900
Dureza (%)	95
Umidade (%)	5.0 (máx)
Densidade (g/cm ³)	0.45-0.55
pH	9.0-11.0

3.3.1 – Impregnação à úmido, secagem e calcinação

Os pellets de carvão ativado foram impregnados com NaOH através de impregnação à úmido. Como o método depende da difusão do precursor químico para os poros internos dos pellets, uma elevada concentração de hidróxido de sódio foi utilizada para se obter melhores taxas de difusão para os poros internos e efetivamente chegar aos sítios ativos presentes nos pellets. Além disso, soluções concentradas permitem que exista uma elevada relação mássica entre NaOH e carvão ativado, garantindo que todos os sítios disponíveis pudessem ser atacados. Como o método foi realizado com os pellets já prontos, pensou-se que a maior concentração de NaOH pudesse produzir melhores resultados.

A impregnação à úmido acontece em inúmeras etapas como ilustrado na Figura 16. Primeiramente, 500 g de pellets de carvão ativado foram misturados a 320 g de solução 10M de NaOH por 8 horas à 30 °C. Em seguida, a solução foi filtrada dos pellets e os mesmos lavados com água deionizada para remover o excesso de álcali e o procedimento repetido até que estabilidade de pH fosse obtida (pH 10). Os pellets foram então submetidos a secagem em estufa (Modelo Bio SEA – 40L) por um período de 12 horas, à temperatura de 105 °C. Finalmente, os pellets ativados foram calcinados à 600 °C por um período de 3 horas em mufla. Um total de 4 bateladas foram realizadas. O processo de impregnação está ilustrado na Figura 18.

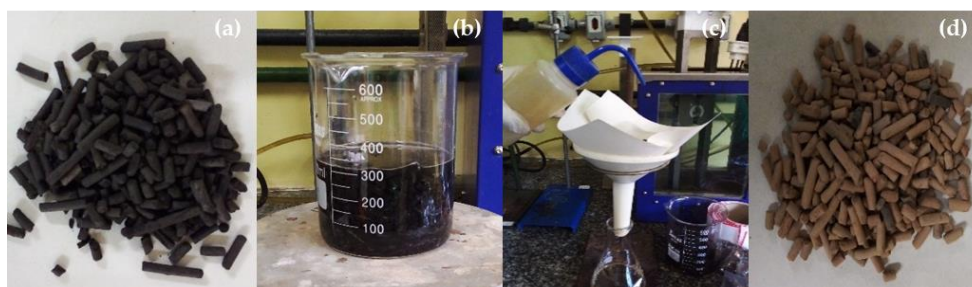


Figura 18: Processo de impregnação à úmido dos pellets de carvão ativado com solução 10M de NaOH. Pellets de carvão (a), impregnação à úmido (b), lavagem com água (c), pellets calcinados (d).

3.4 – Caracterização de gordura residual

Densidade de gordura foi medida à 40 °C em picnômetro de vidro de 5 mL, calibrado com água destilada de acordo com método oficial AOCS Cc 10c-95. A viscosidade cinemática determinada à 40 °C em banho termostático e viscosímetro Cannon-Fenske ($\varnothing=50$) de acordo com método ASTM D2515. O índice de acidez foi determinado utilizando 2,0 g de gordura em 125 mL de solvente tolueno/isopropanol 50/50 (%m/m) e titulada com solução padrão 0,1N de KOH com fenofaleína como indicador ácido-base, de acordo com o método AOCS Cd3d-63 [60–63,120].

3.5 – Aparato Experimental e procedimentos

3.5.1 – Aparato Experimental

A unidade de craqueamento termocatalítico com leito fixo em escala semi-piloto está ilustrada na Figura 19. Os dois reatores são dispostos de modo que a saída de gases do reator R-1 (reator de craqueamento térmico/pirólise) acopla na entrada do reator de aço inoxidável AISI 304 (R-2). O reator R-2 apresenta geometria tubular com 30 cm de altura e 15 mm de diâmetro interno ($V_{R-2} = 53$ mL) e é aquecido através de uma resistência elétrica em espiral acoplada em volta do reator com 1,5 KW. Jaquetas de lã-de-vidro são utilizadas como isolante térmico para evitar perdas de energia para o ambiente. Para medição de temperatura, termopares do tipo K são inseridos dentro dos reatores R-1 e R-2. A Figura 20 exhibe o esquemático do sistema de upgrading termocatalítico.



Figura 19: Unidade de craqueamento termocatalítico em escala semi-piloto utilizado nos experimentos de upgrading.

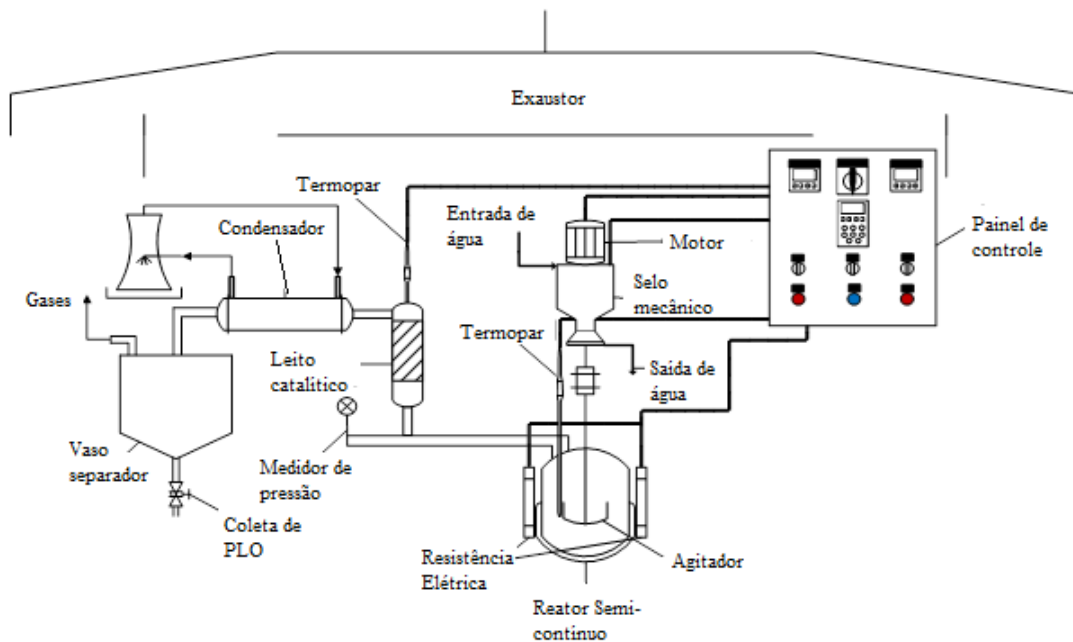


Figura 20: Diagrama esquemático da unidade de craqueamento termocatalítico.

3.5.2 – Procedimentos Experimentais

3.5.2.1 – Craqueamento térmico

Para os experimentos de craqueamento térmico (pirólise) de gordura residual, o material foi pesado (1000 g) utilizando balança eletrônica (Mars, AL500). Em seguida, a

gordura foi introduzida no reator R-1. Após o fechamento do reator, o aparato experimental foi montado. O sistema de condensação setado a 10 °C. O reator foi programado com controle de temperatura para utilizar taxa de aquecimento de 10 °C/min, temperatura de 450 °C e agitação mecânica de 90 rpm. Os parâmetros operacionais anotados a cada 10 minutos. Em cada experimento térmico, quatro amostras de bio-óleo foram retiradas de acordo com o tempo de reação para verificar a evolução de distribuição dos produtos da reação. Além disso, os gases não condensáveis foram queimados na saída de gases. O sólido residual no reator R-1 foi coletado e pesado, com a quantidade de gases gerada computada por diferença. Os rendimentos dos produtos de reação foram obtidos através de balanço de massa. O produto líquido orgânico (PLO) obtido foi decantado para remoção de fase aquosa, que foi pesada e descartada, e o PLO caracterizado através de densidade, viscosidade cinemática, índice de refração e índice de acidez.

3.5.2.2 – Upgrading termocatalítico

Para os experimentos de craqueamento termocatalítico, os pellets foram introduzidos no reator R-2. Em seguida o reator R-2 acoplado verticalmente à saída do reator R-1 e na entrada do condensador, como mostra a Figura 20. Os parâmetros foram setados no painel de controle com taxa de aquecimento em 10 °C/min, temperatura de craqueamento em 450 °C em ambos os reatores e agitação mecânica de 90 rpm. A temperatura do reator de leito fixo foi setada 20 °C maior do que aquela para o reator R-1 para evitar queda de temperatura quando da passagem dos vapores provenientes do reator R-1. Desta forma, craqueamento térmico ocorre no reator R-1, produzindo vapores que fluem através dos poros do catalisador, onde uma reação heterogênea gás-sólido ocorre. Os experimentos foram realizados com 5,0, 7,5 e 10,0 % m/m de pellets de carvão ativado impregnados com NaOH 10M no reator R-2. Em cada experimento, três a quatro amostras de bio-óleo foram retiradas de acordo com o tempo de reação para verificar a evolução de distribuição dos produtos da reação. Além disso, os gases não condensáveis foram queimados na saída de gases. O sólido residual no reator R-1 foi coletado e pesado, com a quantidade de gases gerada computada por diferença. Os rendimentos dos produtos de reação foram obtidos através de balanço de massa. O produto líquido orgânico (PLO) obtido foi decantado para remoção de fase aquosa, que foi pesada e descartada, e o PLO caracterizado através de densidade, viscosidade cinemática, índice de refração e índice de acidez.

3.6 – Análise físico-química e de composição química do PLO obtido

3.6.1 – Análise físico-química do PLO

Os bio-óleos obtidos foram caracterizados através de análise de densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez (IA) de acordo com os métodos oficiais AOAC Cc 10c-95, AOAC Cc 7-25, AOAC Cd3d-63 e ASTM D2515 [60,62,63,67,120].

3.6.2 – Análise de composição química do PLO

A composição química dos bio-óleos foi determinada através de análise de cromatografia gasosa acoplada a espectro de massas (GC-MS) de acordo com o procedimento realizado por Castro et. al. [120]. A análise dos componentes presentes foi realizada no equipamento Agilent Technologies – Modelo CG-7890B acoplado a Espectrômetro de Massas modelo MS-5977A, coluna capilar de sílica fundida SLBTM-5ms (30m x 0,25mm x 0,25um). As condições operacionais de análise encontram-se na Tabela 21.

Tabela 21: Condições operacionais da análise de GC-MS utilizada para os PLO's produzidos conforme análise realizada por Castro et. al. [120].

Temperatura de injeção das amostras (°C)	250
Vaiacão da temperatura de injeção (°C/min)	10
Split	1:50
Fluxo (mL/min)	6,0
Volume de amostra (µL)	1,0
Temperatura do Detector (°C)	230
Gás de arraste	Hélio
Fluxo de gás de arraste (mL/min)	30,0
Temperatura do Quadrupolo (°C)	150

O tratamento dos dados foi realizado no software Data Analysis e a partir da interpretação dos cromatogramas foi registrada a intensidade, o tempo de retenção e a identificação do composto para cada pico obtido, de acordo com a biblioteca de espectros

de massas da National Institute of Standards and Technology (NIST Standard Reference Database 1ª v14) que faz parte do software. A identificação é feita baseando-se na similaridade do espectro de massas do pico obtido com os espectros (padrão) que fazem parte do banco de dados da biblioteca. Os teores de todos os compostos oxigenados identificados presentes em cada amostra e os teores de hidrocarbonetos identificados presentes foram separados e estimada a composição química do bio-óleo obtido em cada experimento.

3.7 – Caracterização dos pellets de carvão ativado impregnados com NaOH 10M

3.7.1 – Análise de MEV e EDX

A caracterização morfológica dos pellets foi realizada através de microscopia de varredura eletrônica (MEV) utilizando microscópio Tescan GmbH, Modelo Vega 3. As amostras recobertas com filme de ouro utilizando equipamento apropriado (Leica Biosystems, Alemanha, Modelo: Balzers SCD050). Análise elementar e mapeamento foi realizada através de espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (Oxford Instruments, UK, modelo Aztec 4.3).

3.7.2 – Análise de difração de raios-x

A caracterização de fase cristalina dos pellets foi realizada utilizando difratômetro (Rigaku, Japão, modelo MiniFlex600) no Laboratório de Caracterização Estrutural (FEMAT/UNIFESPA) e as especificações do equipamento descritas: gerador (potência máxima: 600 W; voltagem do tubo: 40 kV; corrente do tubo: 15mA; tubo de Cu), óptica (divergência fixa, espalhamento e abertura de recebimento; filtro; folha K β ; monocromador: grafite; abertura: 5,0°), goniômetro (modelo: vertical, raio: 150 mm, faixa de escaneamento: -3A, 145° (2 θ); velocidade de escaneamento: 0,01 a 100°/min (2 θ); precisão: $\pm 0,02^\circ$) e detector (fita de silicone de alta velocidade).

3.8 – Balanço de matéria do processo de upgrading

Ao se realizar um balanço de matéria dentro do volume de controle que consiste nos reatores R-1 e R-2, obtém-se a equação (1). As massas de alimentação, sólidos e bio-óleo foram determinadas em balança analítica e a equação (1) permite a determinação da massa de gases não condensáveis produzida durante o processo.

$$m_{Feed} = m_{sólido} + m_{gás} + m_{bio-óleo} \quad (1)$$

A performance do processo foi avaliada calculando-se os rendimentos (Yield) de bio-óleo, sólidos (coque) e gases definidos pelas equações (2), (3) e (4), respectivamente.

$$Y_{bio-oleo}[\%] = \frac{M_{bio-oleo}}{M_{Feed}} \times 100 \quad (2)$$

$$Y_{sólidos}[\%] = \frac{M_{sólidos}}{M_{Feed}} \times 100 \quad (3)$$

$$Y_{gás}[\%] = 100 - (Y_{bio-oleo} + Y_{sólidos}) \quad (4)$$

4 – Resultados e Discussão

4.1 – Caracterização do catalisador

4.1.1 – Análise Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

As imagens de microscopia dos pellets de carvão ativado (General Carbon Corp., Nova Jersey, GC C-40) exibem sua estrutura porosa conforme Figura 6 (c) e as imagens de MEV estão de acordo com Thakur et. al. [160]. Após a calcinação, na Figura 7 (c), as imagens mostram o aparecimento de cavidades com tamanhos entre 4,0 a 10,0 μm , mostrando o efeito que a ativação química provocou na textura e morfologia dos pellets. As imagens MEV do catalisador após o processo de upgrading mostra que estas cavidades e poros estão preenchidas com moléculas de carbono devido às reações na superfície do catalisador, como mostra a Figura 8 (c). Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) são moléculas precursoras de carvão [161] e sabe-se que as etapas finais (longos tempos de residência) do craqueamento contém reações de condensação, polimerização e aromatização, levando a formação de PAH's e, possivelmente, sua conversão parcial em carvão [42,103]. Estas moléculas formadas na superfície do catalisador provavelmente apresentam tempos de residência elevados, permitindo que a reação de craqueamento catalítico ocorra até as etapas de formação de compostos cíclicos e aromáticos.

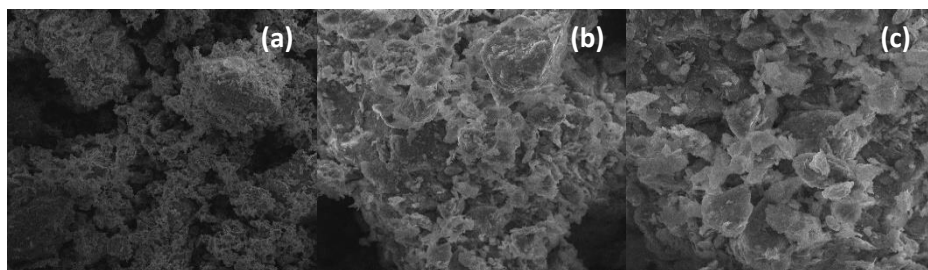


Figura 21: Imagens MEV dos pellets de carvão ativado, MAG: 838 x (a); MAG: 3,33 kx; MAG: 6,67 kx (c).

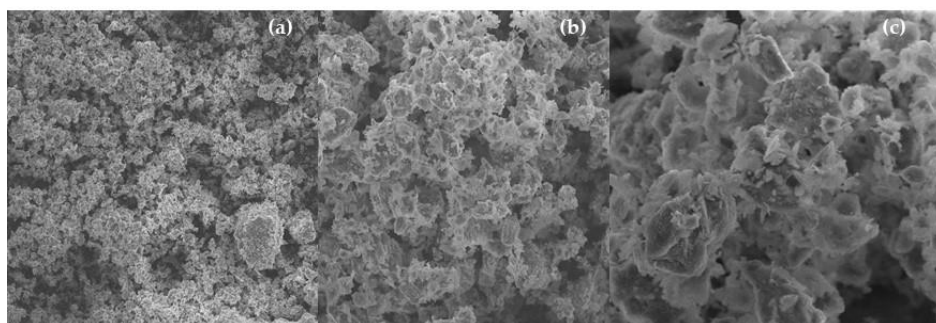


Figura 22: Imagens MEV dos pellets após o processo de impregnação e calcinação, MAG: 338 x (a); MAG: 1,67 kx (b); MAG: 5,00 kx (c).

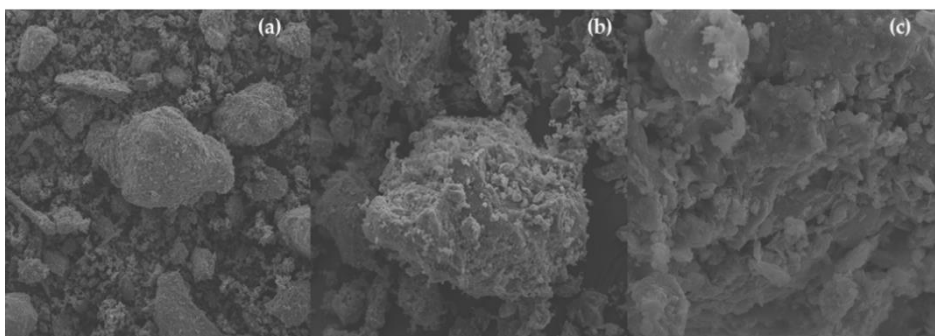


Figura 23: Imagens MEV do catalisador após o processo de upgrading. MAG: 838 x (a); MAG: 3,33 kx (b); MAG: 6,67 kx (c).

4.1.2 – Análise de EDX

A Tabela 22 exibe os resultados de análise elementar realizada através de espectroscopia por energia dispersiva de raios-x dos pellets de carvão, após o processo de impregnação e após os experimentos de upgrading. É interessante notar que os pellets não parecem ser constituídos de carbono e sim de óxidos de silício e alumínio. Os pellets de carvão ativado comerciais sem qualquer tipo de modificação apresentaram teores de 58,21% de oxigênio, 22,49% de silício e 10,93% de alumínio e não foi detectado carbono na análise elementar dos pellets antes ou após a impregnação, carbono pôde ser identificado apenas após o processo de upgrading com teor de 43,28% provavelmente devido à deposição de carbono no catalisador durante o processo de upgrading. A impregnação dos pellets com NaOH modificou os valores de Si e Na, além de elevar o teor de oxigênio presente. A massa de Si diminuiu após a impregnação, provavelmente devido à dissolução de silicatos presentes na estrutura dos pellets [162]. O aumento de Na mostra que houve interação entre o catalisador e a solução de NaOH, embora a mudança tenha sido pequena (os valores passaram de 0,40 a 1,82%). Também foi observado aumento do teor de carbono e redução dos valores de oxigênio, indicando a formação de depósitos de material carbonáceo na superfície do catalisador como previamente mencionado.

Avaliando mecanismos propostos de reações para o craqueamento térmico e catalítico de triglicerídeos, é possível notar que as últimas etapas produzem polímeros e compostos policíclicos aromáticos (PAH) [42,103], responsáveis inclusive por constituir a fase sólida que permanece no reator R-1 após os experimentos de upgrading. Por apresentar os maiores tempos de residência, forma-se o material sólido semelhante a piche ou asfalto através de reações de condensação, ciclização, aromatização e polimerização.

Sabe-se que PAH são moléculas precursoras de carvão [161] e a presença de carbono nos pellets através da análise de EDX confirma que o processo de upgrading conseguiu atingir etapas finais dos mecanismos propostos para o craqueamento termocatalítico.

Tabela 22: Porcentagens de massa e massa atômica dos pellets de carvão ativado, pellets impregnados e calcinados e após o processo de upgrading.

Elementos Químicos	Pellets de carvão ativado			Pellet após impregnação e calcinação			Pellets após processo de upgrading		
	Massa [m.%]	Massa Atômica [m.%]	DP	Massa [m.%]	Massa Atômica [m.%]	DP	Massa [m.%]	Massa Atômica [m.%]	DP
C	-	-	-	-	-	-	43,28	56,58	0,37
O	58,21	72,00	0,11	61,67	74,58	0,08	31,67	31,08	0,30
Mg	0,94	0,77	0,02	1,01	0,80	0,02	0,30	0,19	0,02
Al	10,93	8,02	0,04	10,77	7,73	0,03	4,20	2,44	0,04
Si	22,49	15,85	0,07	17,88	12,32	0,04	8,67	4,85	0,07
K	2,05	1,04	0,02	1,93	0,96	0,01	1,18	0,47	0,02
Ca	1,40	0,69	0,01	1,72	0,83	0,01	4,84	1,90	0,04
Fe	3,07	1,09	0,02	2,20	0,76	0,01	3,50	0,98	0,04
Ti	0,45	0,19	0,01	0,49	0,20	0,01	0,23	0,08	0,01
Na	0,40	0,34	0,03	1,82	1,53	0,02	2,05	1,40	0,04
Mn	0,06	0,02	0,01	0,05	0,02	0,01	0,08	0,02	0,01

4.1.3 – Análise de DRX

O DRX dos pellets de carvão ativado impregnado com solução 10M de NaOH após calcinação a 600 °C está mostrado na Figura 24. O difratograma mostra a presença de três fases cristalinas, quartzo (SiO_2), calcita (CaCO_3) e hidrato de óxido de sódio ($\text{H}_2\text{Na}_2\text{O}_2$). A fase cristalina de quartzo foi identificada através dos picos nas posições 2θ : 26,6 (100%) e 20,8 (21,6%). A fase de calcita foi identificada nos picos 2θ : 29,4 (100%) e 48,6 (19,1%). A presença de fase de óxido de sódio confirma que a impregnação dos pellets com NaOH foi efetiva e a mesma foi identificada nas posições 2θ de 37,1 e 40,8. A presença de elevados teores de sílica, no entanto, questiona se o catalisador produzido teria características ácidas ou básicas, já que a mesma se encontra presente em variados catalisadores ácidos e contém sítios ativos [49,57–59]. A análise de DRX não pôde confirmar a presença de carbono nos pellets após o processo de upgrading (Figura 25) pois os picos referentes a amostras de carvão normalmente se sobrepõem àqueles provenientes do quartzo [163,164]. A presença de elevada quantidade de cristais de quartzo pode ter atenuado o sinal proveniente de carbono em fase cristalina.

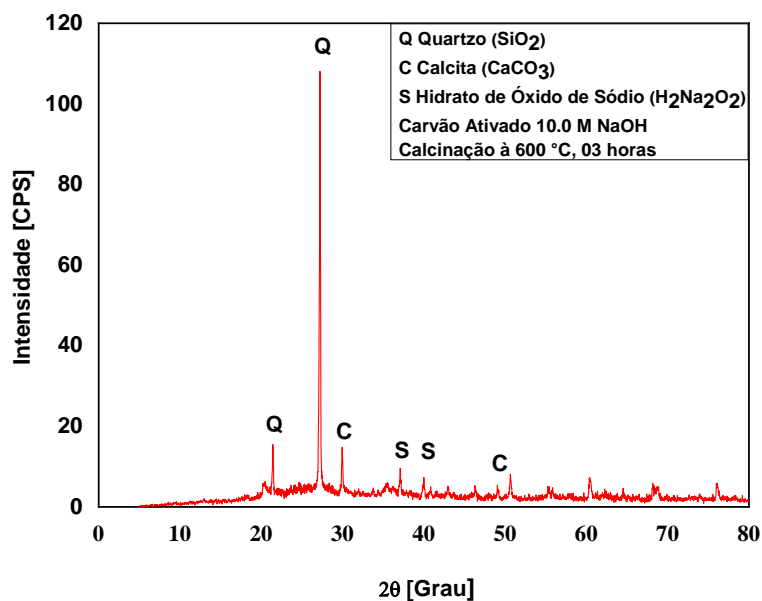


Figura 24: Difratoograma de raios-x dos pellets impregnados e calcinados.

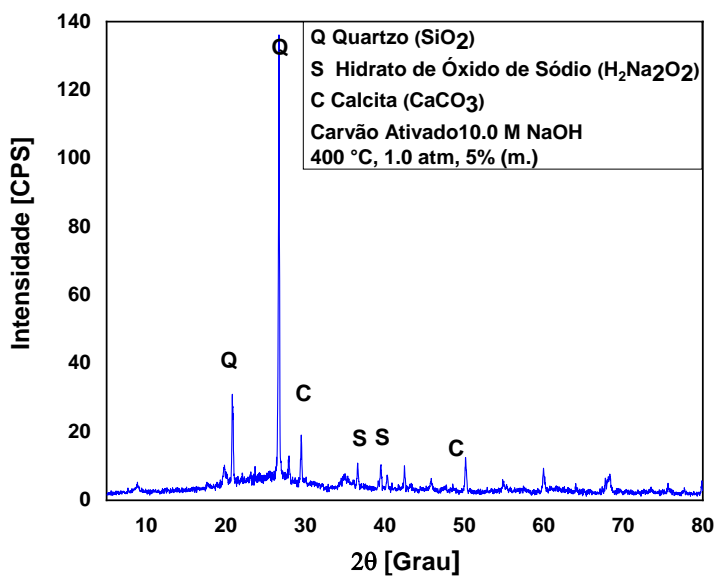


Figura 25: Difratoograma dos pellets após o processo de upgrading.

4.2 – Upgrading dos vapores da pirólise sobre o catalisador de carvão ativado

4.2.1 – Condições de Processo, balanços de massa e rendimentos de produtos

A Tabela 23 exhibe rendimentos de bio-óleo entre 30,22 e 76,41%, fase aquosa entre 2,83 e 6,55% e rendimentos de gás entre 12,87 e 55,60%. Os elevados rendimentos de gás obtidos mostram que foi possível craquear os triglicerídeos em moléculas menores

e os resultados estão de acordo com os reportados por outros autores [38–40,60,123]. A pequena quantidade de fase aquosa gerada indica que houve pouca desoxigenação do bio-óleo através de reações de descarbonilação [103]. Como será visto em frente, o bio-óleo apresentou em sua composição química a presença de ácidos carboxílicos de cadeia curta, indicando que houve pouca desoxigenação do bio-óleo mesmo através de reações de descarboxilação e provavelmente os gases gerados durante o processo foram de gases combustíveis. Benson et. al. elucidaram o mecanismo de craqueamento catalítico sobre catalisadores ácidos e explicaram que é provável a presença de dois mecanismos de craqueamento [42]. Em um deles, que é o mecanismo proposto de craqueamento térmico [103], ocorre a geração de ácidos carboxílicos através de quebras de ligação próximas à estrutura do glicerol nos triglicerídeos, que posteriormente sofrem desoxigenação para hidrocarbonetos. O outro mecanismo propõe que a quebra de ligações ocorre ao longo da cadeia carbônica, produzindo gases combustíveis e monoglicerídeos, diglicerídeos e ácidos carboxílicos de cadeia curta. Como o craqueamento catalítico ocorre na presença de temperaturas elevadas, é salutar pensar que ambos os mecanismos ocorrem em variado grau de proporção, dependente da quantidade de catalisador, tempo de residência e temperatura dos gases de pirólise e leito catalítico.

Tabela 23: Parâmetros de Processo, balanço de matéria e rendimentos de produtos obtidos através do processo de upgrading.

Parâmetros de Processo	400 (°C)			
	0,0%	5,0%	7,5%	10,0%
	(m.)	(m.)	(m.)	(m.)
Massa de gordura Residual (g)	1200	700,4	700	700
Tempo de craqueamento (min)	80	100	90	120
Temperatura Inicial de craqueamento (°C)	360	370	395	396
Velocidade de Agitação (rpm)	100	600	600	600
Massa de Sólidos (Coque) (g)	50	59,95	68,25	73,8
Massa de líquidos (PLO) (g)	917,0	424,09	353,07	211,55
Massa de H ₂ O (g)	78,66	19,8	22,35	21,00
Massa de gás (g)	154,34	196,49	256,36	393,65
Yield de PLO (wt.%)	76,41	60,55	50,44	30,22
Yield de H ₂ O (wt.%)	6,55	2,83	3,19	3,00
Yield de Coque (wt.%)	4,17	8,56	9,75	11,18
Yield de Gás (wt.%)	12,87	27,89	36,62	55,60

Percebe-se que o tempo de reação aumentou com o aumento da quantidade de catalisador e isto pode estar relacionado a maior perda de carga do leito. Como os experimentos térmicos foram realizados sem a presença do leito catalítico, a perda de carga foi menor e tempos de reação menores puderam ser obtidos. As diferenças entre os experimentos mostram que a presença do leito catalítico afetou significativamente condições de processo físicas e químicas e modificando os produtos de reação obtidos. Os rendimentos de gases, líquidos e sólidos obtidos corroboram a informação onde a presença do leito catalítico aquecido aumentou a formação de gases e coque.

4.2.2 – Efeito da razão C/F no rendimento de bio-óleo

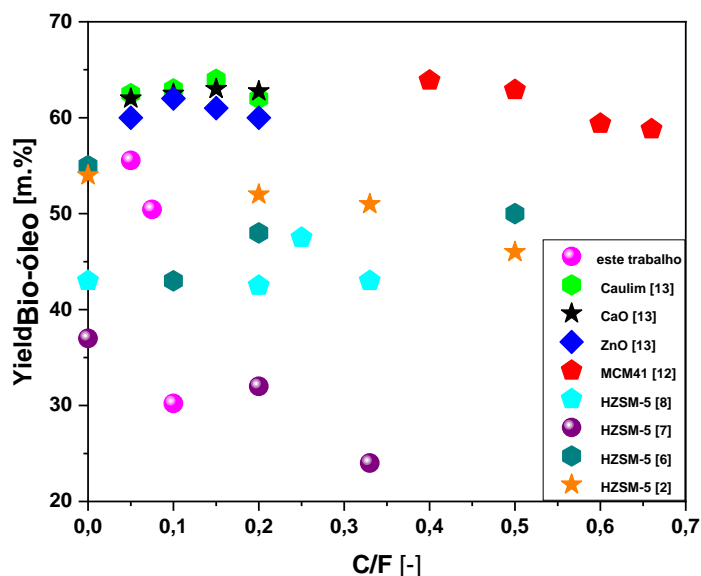


Figura 26: Efeito da razão C/F no rendimento de bio-óleo obtido através do processo de upgrading comparado a outros resultados da literatura.

A Figura 26 mostra a variação do rendimento de bio-óleo com a razão C/F dos experimentos de upgrading catalítico dos vapores da pirólise de gordura residual comparado a outros trabalhos na literatura [38,39,46–48,52]. O aumento da razão C/F ocasiona diminuição do rendimento de bio-óleo à medida que a reação avança e produz moléculas menores conforme reportado por Benson et. al. [42]. Pode-se relacionar a razão C/F com o tempo de residência à medida que maiores C/F representam leitos catalíticos mais longos e os vapores da pirólise permanecem mais tempo em contato com o catalisador sólido. Benson et. al reportaram o mesmo comportamento para o aumento da quantidade de catalisador. Koul et. al [39] reportaram que o catalisador de ZnO reage com ácidos carboxílicos formados pelo craqueamento térmico formando carboxilatos (sabões de zinco) que posteriormente são quebrados em moléculas de hidrocarbonetos. Outros autores reportaram o mesmo comportamento para a pirólise térmica de sabões [35,61,84,165]. A análise de composição elementar revelou presença de Na em pequena quantidade que pode ter promovido as reações de formação de sabões e desoxigenação em pequena quantidade. Quando comparado a outros resultados da literatura, percebe-se que o efeito da razão C/F foi muito mais acentuado para os pellets de carvão ativado do que para os outros trabalhos publicados, indicando possivelmente boa atividade do

catalisador ou características da usina utilizada. Como o craqueamento catalítico depende da dinâmica de processo como tempo de contato entre catalisador e gás, contato efetivo entre eles, poros do catalisador, área superficial, velocidade do vapor e geometria de pellets e leito catalítico [36], é esperado que o design dos equipamentos utilizados possua grandes efeitos no processo de upgrading. Além disso, já foi demonstrado que os rendimentos e composição química de bio-óleo são fortemente influenciados por variáveis de processo como temperatura, tempo de residência e composição química do material [16,96,124].

4.2.3 – Efeito do tempo de reação nas propriedades físico-químicas do bio-óleo

Os efeitos do tempo de reação na densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez do bio-óleo obtido através do processo de upgrading estão descritos na Tabela 24. É possível observar que há redução dos valores de densidade, viscosidade e índice de acidez com o aumento do tempo de reação. Como já foi mencionado, conforme a reação progride, compostos de cadeia longa presentes inicialmente como mono, di-, triglicerídeos e ácidos graxos presentes no material de alimentação e no gás de pirólise que flui para alimentar o reator R-2, são quebrados para formar moléculas menores que podem ser oxigenadas ou não formando CO, CO₂, hidrocarbonetos gasosos (C₂-C₅) ácidos carboxílicos de cadeia curta, hidrocarbonetos líquidos (alcanos, alcenos), aldeídos e cetonas [40,42,96,123]. Valores baixos de IA estão relacionados a presença de hidrocarbonetos no craqueamento catalítico de triglicerídeos e gorduras residuais [60,64,84,120] e observa-se que os experimentos realizados sem a presença de leito catalítico obtiveram os melhores resultados neste parâmetro indicando a presença de hidrocarbonetos em quantidade elevada. Estes compostos costumam apresentar densidade, viscosidade e índice de acidez menores quando comparados à ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas presentes no bio-óleo obtido pelo upgrading catalítico.

Tabela 24: Efeito do tempo de reação na densidade, viscosidade e índice de acidez dos bio-óleos obtidos durante os experimentos de upgrading.

Temperatura	t _{Reação} [min]	Propriedades físico-químicas		
		ρ [g/cm ³]	I.A [mg KOH/g]	ν [mm ² /s]
400 °C	50	0,8520	135,26	8,10
	60	0,8372	54,24	5,70
	70	0,8299	7,12	3,60
	80	0,8220	2,37	3,03
400 °C, 5% cat. (m.)	50	0,9266	144,14	7,74
	60	0,8956	133,98	7,64
	80	0,8864	131,36	4,36
	100	0,8436	75,4	2,89
400 °C, 7.5% cat. (m.)	70	0,8957	143,39	2,72
	90	0,8688	134,32	2,68
	120	0,8507	51,71	2,65
400 °C, 10% cat. (m.)	60	0,8599	143,39	3,74
	70	0,8493	132,49	3,69
	90	0,8414	64,92	2,24

4.2.3.1 – Efeito do tempo de reação na densidade de bio-óleo

O efeito do tempo de reação na densidade do bio-óleo pode se melhor observada na forma do gráfico da Figura 27.

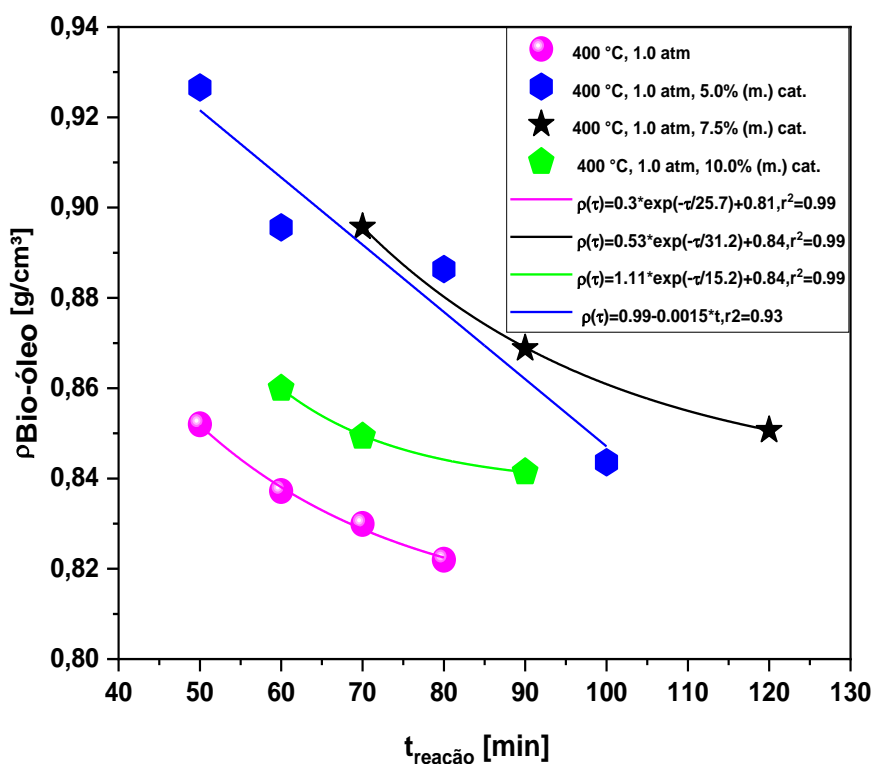


Figura 27: Efeito do tempo de reação na densidade do bio-óleo obtido através do processo de upgrading.

A redução de densidade dos bio-óleos pôde ser correlacionada com o tempo de reação, em geral, através de equações exponenciais de 1ª ordem, exceto pelo experimento realizado com 5,0% de catalisador porém isto pode estar relacionado a presença de outliers. Observa-se também que os experimentos realizados com a presença do leito catalítico tendem a atingir um valor mínimo e as densidades finais dos experimentos com catalisador ficaram em torno de 0,84 g/cm³, valor acima daqueles apresentados para o craqueamento térmico que ficaram em torno de 0,82 g/cm³. Como apresentado na Tabela 24, os valores de IA do experimento realizado sem catalisador apresentou valores abaixo de 5 mg KOH/g em tempos finais de reação e o parâmetro está relacionado a presença de compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas [60,64,84,120]. Ácidos carboxílicos exibem maiores valores de densidade do que hidrocarbonetos de mesmo tamanho e a análise de composição revelou maior presença de compostos oxigenados para o experimento catalítico.

4.2.3.2 – Efeito do tempo de reação na viscosidade do bio-óleo

A Figura ilustra o efeito do tempo de reação na viscosidade do bio-óleo obtido através do processo de upgrading. É possível observar que os valores de viscosidade tendem a atingir um valor mínimo em torno de 3,0 mm²/s e os experimentos utilizando ou não o leito catalítico apresentaram a mesma tendência. Interessante notar que, embora os valores de IA do bio-óleo obtido pelo processo de upgrading sejam elevados, seus valores de viscosidade foram bem semelhantes aos obtidos pelo experimento térmico indicando a presença de ácidos carboxílicos de cadeia curta no bio-óleo como foi identificado na análise de composição GC-MS realizada.

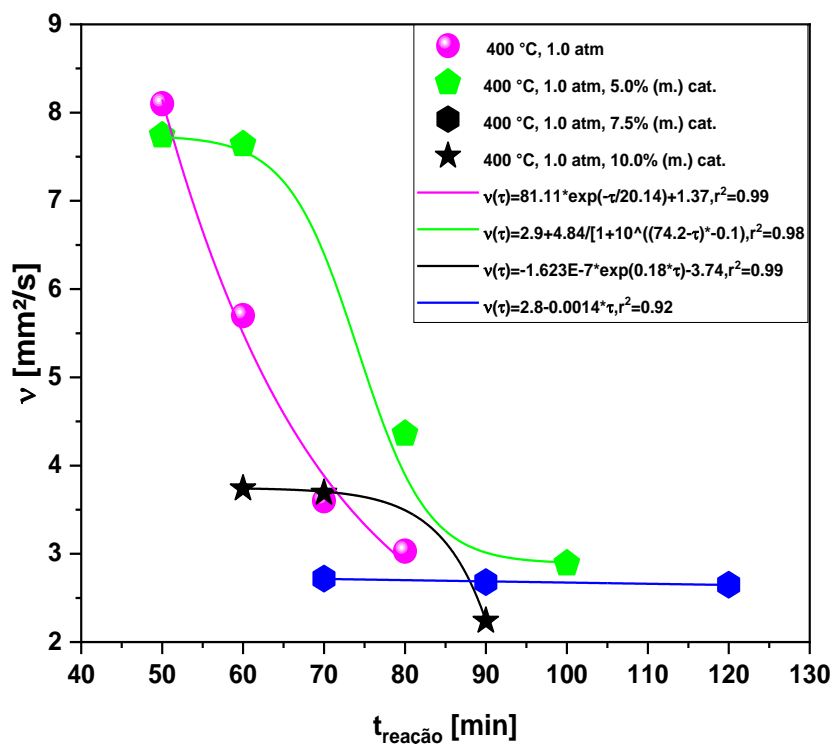


Figura 28: Efeito do tempo de reação na viscosidade do bio-óleo obtido.

4.2.3.3 – Efeito do tempo de reação na acidez do bio-óleo

O Índice de Acidez (IA) é um parâmetro importante para avaliar a conversão de materiais de base lipídica em hidrocarbonetos. Mecanismos propostos para o craqueamento térmico de triglicerídeos incluem uma etapa inicial onde ocorre a cisão da ligação de carbonila presente na estrutura de triglicerídeos formando ácidos graxos, cetenos e acroleína [42,102,103]. Estes compostos, por sua vez, podem passar por reações

de desoxigenação, produzindo compostos menores contendo o oxigênio (CO, CO₂, H₂O, entre outros) e hidrocarbonetos. O PLO separado da fase aquosa, se for composto predominantemente por hidrocarbonetos, deve apresentar baixos valores de IA. Entretanto, caso a extensão do craqueamento tenha sido de modo a produzir maiores quantidades de gases combustíveis, pode haver concentração dos compostos oxigenados remanescentes em fase líquida, já que muitos ácidos carboxílicos são líquidos à temperatura ambiente. Mesmo que não seja à prova de falhas, como o IA é determinado através de um procedimento simples de titulação, ele pode ser utilizado para avaliar a composição de hidrocarbonetos nas fases líquidas (diretamente) e gasosas (indiretamente) produzidas.

A Figura 29 ilustra o efeito do tempo de reação no bio-óleo. Percebe-se que o comportamento do IA com o tempo seguiu por rotas bem distintas quando se compara o experimento térmico com os termocatalíticos apesar de terem apresentados valores semelhantes no início da reação. Observa-se que o IA do experimento térmico obteve valores significativamente menores e com queda mais acentuada do valor com o tempo enquanto que os experimentos catalíticos apresentaram valores relativamente constantes no início e diminuindo conforme a reação aconteceu. Este comportamento mostra que houve bastante diferença em como a reação aconteceu com ou sem a presença de leito catalítico. Interessante notar que embora os IA dos experimentos catalíticos estejam na faixa de 100 a 150 mg KOH/g, houve elevada produção de gases indicando que a presença do leito catalítico aquecido carregado com catalisador aumentou o grau de craqueamento das moléculas vaporizadas.

Benson et. al. descreveram como o craqueamento de triglicerídeos sobre catalisadores heterogêneos pode produzir moléculas de hidrocarbonetos gasosos através do rompimento de ligações adjacentes às insaturações presentes nas cadeias carbônicas dos ácidos graxos que compõem óleos e gorduras [42]. Maher et. al. descreveu um comportamento semelhante para a decomposição térmica do ácido esteárico [115]. Além disso, pode haver o craqueamento subsequente de hidrocarbonetos produzidos através de reações de descarboxilação ou descarbonilação, gerando hidrocarbonetos menores em fase gasosa. É possível observar que o experimento realizado sem a presença de leito catalítico apresentou rendimentos gasosos de 12,87% enquanto que os experimentos catalíticos apresentaram quantidade crescente de gases formados com o aumento de catalisador, variando de 27,89 para 55,60%. Os valores de IA, no entanto, permaneceram

elevados para o craqueamento catalítico indicando que houve concentração dos ácidos graxos remanescentes e produção de gases combustíveis.

O comportamento de variação dos IA dos bio-óleos obtidos pelo upgrading catalítico também indicam que houve concentração dos ácidos graxos no bio-óleo. Observa-se comportamento praticamente constante do IA para os experimentos catalíticos com redução apenas para os últimos tempos de reação. Para o experimento térmico, no entanto, se observa brusca redução do IA logo nos primeiros tempos de reação. É importante lembrar que a composição química do experimento térmico realizado sem a presença de catalisador, serve como uma estimativa da composição do vapor pirolítico que entra em contato e reage na superfície do catalisador de carvão ativado presente no leito fixo aquecido, por isso a escolha de realização do experimento térmico sem a presença de um leito fixo inerte. Se os rendimentos de PLO fossem semelhantes, o comportamento do IA com o tempo deveria ser semelhante para todos os experimentos. O fato de que o IA dos experimentos catalíticos tenha apresentado comportamento diferente até tempos elevados de reação, juntamente com a elevada produção de gases indica que a presença do leito catalítico concentrou os compostos oxigenados em fase líquida ao elevar o grau de craqueamento das moléculas, produzindo gases combustíveis.

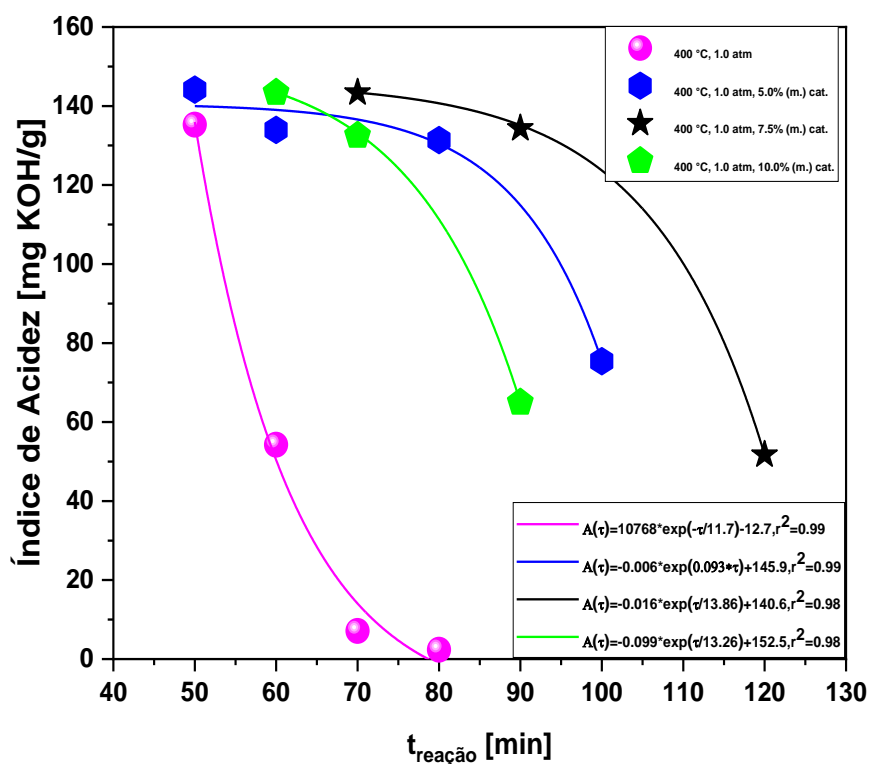


Figura 29: Efeito do tempo de reação na acidez dos bio-óleos obtidos.

Como os bio-óleos produzidos foram separados em frações com diferentes tempos de reação, é importante lembrar que estes valores não representam o IA médio obtido em cada experimento. Para isto, é necessário realizar cálculos adicionais considerando a massa de PLO obtida em cada tempo de reação. A Tabela 25 exhibe os valores de IA médio dos bio-óleos obtidos juntamente com suas respectivas massas e IA de cada fração de bio-óleo.

Tabela 25: Índice de Acidez médio apresentado pelos bio-óleos obtidos a partir de craqueamento térmico e upgrading termocatalítico.

Experimento	Tempo de reação [min]	Massa de bio-óleo [g]	I.A [mg KOH/g]	IA médio [mg KOH/g]
400 °C	50	237,32	135,26	62,12
	60	441,28	54,24	
	70	76,45	7,12	
	80	161,95	2,37	
400 °C, 5% cat. (m/m)	50	119,10	144,14	126,93
	60	110,70	133,98	
	80	96,17	131,36	
	100	63,14	75,4	
400 °C, 7,5% cat. (m/m)	70	105,48	143,39	126,77
	90	75,17	134,32	
	120	30,90	51,71	
400 °C, 10% cat. (m/m)	60	119,12	143,39	112,91
	70	112,43	132,49	
	90	121,52	64,92	

Observa-se que o IA médio do bio-óleo produzido através de craqueamento térmico (62 mg KOH/g) apresenta cerca de metade do valor apresentado pelos bio-óleos obtidos através do upgrading catalítico, entre 112,91 e 126,93 mg KOH/g. Os rendimentos de gases foram consideravelmente diferentes, entretanto, indicando que houve concentração dos ácidos carboxílicos no PLO. Além disso, observa-se que houve

pouca variação do IA médio quando se consideram os experimentos realizados com a presença do leito catalítico embora os mesmos apresentaram crescente rendimento de gases. Estes resultados revelam como o sistema de condensação pode ser utilizado para separar compostos indesejáveis da fração gasosa produzida. Um sistema de recirculação poderia re-alimentar o bio-óleo ao reator e maximizar a produção de gases combustíveis. O IA médio dos experimentos térmicos está de acordo com resultados obtidos na literatura [60,62,63,116,124]. Hassen-Trabelsi et. al. obteve valores de IA de 124,34 e 138,95 mg KOH/g para os bio-óleos de gordura de aves e suínos, respectivamente. Os rendimentos de gases também foram elevados para as duas matérias-primas [33]. Embora os autores não tenham usado nenhum tipo de catalisador e não tenham feito craqueamento em fase vapor, isto revela que o IA do bio-óleo produzido pode ser largamente influenciado pelo grau de craqueamento obtido, produzindo gases combustíveis e concentrando ácidos graxos na fase líquida.

Embora possa ser difícil comparar processos de upgrading catalítico devido à diversidade de variáveis operacionais e de desenho dos equipamentos, foram encontradas semelhanças entre o IA e processos utilizados na literatura. Buzetski et. al. conduziram experimentos de upgrading catalítico de óleo de colza com diversos catalisadores e nos experimentos contendo elevada produção de gases não foi possível analisar o IA, talvez por apresentarem IA muito elevados [37]. Khammasan et. al. [40] obteve IA de 142 mg KOH/g para o bio-óleo obtido pelo upgrading catalítico de sebo bovino, porém não reportou rendimentos para comparação.

4.2.4 – Efeito do tempo de reação na seletividade de hidrocarbonetos e oxigenados no bio-óleo

O teor de hidrocarbonetos é um dos mais importantes aspectos da produção de biocombustíveis a partir de materiais de base lipídica. É desejável atingir elevados teores seja na fase líquida ou gasosa. A análise de composição química por CG-MS é uma técnica investigativa altamente sensível capaz de avaliar qualitativamente e quantitativamente os produtos de reação. Embora a determinação quantitativa (em massa) dos compostos presentes seja de considerável dificuldade (substâncias diferentes respondem de formas diferentes à ionização e fragmentação das moléculas, sendo necessário a injeção de padrões certificados da substância para determinar a relação entre área do pico da substância no cromatograma e sua concentração), as variações das áreas dos picos do cromatograma podem ser utilizadas para avaliar o efeito de variáveis

operacionais e mudanças no processo na composição química dos produtos líquidos e gasosos. A análise por CG-MS também é capaz de fornecer importantes informações que não podem ser obtidas através da análise de parâmetros físico-químicos. Estas incluem a distribuição dos produtos baseados no tamanho da cadeia carbônica, presença de compostos aromáticos e alguns compostos oxigenados (aldeídos, cetonas).

Uma análise da distribuição dos produtos baseada no tamanho da cadeia carbônica do PLO foi utilizada para avaliar o grau de craqueamento fornecido pelo leito catalítico aquecido. É importante observar que quanto maior o grau de craqueamento, maior a capacidade de produção de moléculas de pequeno tamanho molecular presentes em fase gasosa. A Tabela 26 compara a distribuição de produtos dos experimentos térmico (ausência de leito catalítico) e catalítico (10% de catalisador), para tempos iguais de reação (20 minutos) contados a partir do momento que os primeiros vapores começam a eluir do reator.

Tabela 26: Distribuição dos produtos do PLO conforme tamanho da cadeia carbônica.

Tamanho da cadeia carbônica	0,0% (sem leito fixo catalítico) [% .área]	10,0% [% .área]
C ₅ -C ₁₀	12,89	29,15
C ₁₁ -C ₁₅	45,99	31,61
C ₁₆₊	41,17	39,24

Considerando que os rendimentos de gases obtidos para os experimentos térmico (0,0%) e catalítico (10,0%) foram de 12,87% e 55,60%, respectivamente, observa-se que a utilização de leito fixo aquecido carregado com catalisador de carvão ativado modificou a distribuição de produtos, produzindo compostos de menor tamanho molecular. Houve um aumento de mais de 100% na geração de compostos contendo entre 5 e 10 carbonos. Analisando o percentual em área do cromatograma para as outras classes, observa-se que houve pouca variação da quantidade de compostos com mais de 15 carbonos (C₁₆₊), indicando que a maior quantidade de compostos entre 5 e 10 carbonos foram produzidos a partir daqueles contendo entre 11 e 15 carbonos. De fato, foi observado uma quantidade considerável de ácido decanóico para o experimento catalítico (10,77% .área), composto

não observado na composição do bio-óleo obtido termicamente. Benson et. al. e outros autores [42,96,115] descreveram como o mecanismo de pirólise termocatalítica pode gerar ácidos carboxílicos de menor tamanho molecular através da quebra de ligações C-C presentes em sua estrutura. Um efeito semelhante pode ser observado com hidrocarbonetos de cadeia longa.

Para informação e comparação adicionais, a Tabela 27 exibe a composição dos bio-óleos ressaltados na Tabela 26 divididos em suas diferentes funções orgânicas. Pode se observar que a composição dos bio-óleos é largamente diferente, sendo o bio-óleo obtido termicamente composto principalmente por hidrocarbonetos lineares (alcanos e alcenos) com percentual somado de 76,82% enquanto que o bio-óleo obtido através do processo de upgrading é composto principalmente por hidrocarbonetos (46,31%) e ácidos carboxílicos (41,98%). Como já foi observado, o catalisador de carvão ativado utilizado não foi seletivo para a produção de hidrocarbonetos através de reações de desoxigenação tendo em vista a elevada quantidade de ácidos carboxílicos apresentada e menor quantidade de hidrocarbonetos em fase líquida. A elevada quantidade de gases gerada e distribuição dos produtos apresentada na Tabela 26 indicam que a geração de hidrocarbonetos ocorreu principalmente através de cisões de ligações C-C presentes ao longo da estrutura carbônica de diversos compostos. A menor quantidade de cetonas gerada pelos experimentos catalíticos também evidencia que houve baixa desoxigenação do bio-óleo, já que se supõe que estes compostos são intermediários na descarboxilação de ácidos graxos [96,103,116].

Interessante que, embora o craqueamento térmico tenha produzido maior quantidade de hidrocarbonetos cíclicos, não houve produção de compostos aromáticos enquanto que foi obtido sinal para compostos aromáticos como benzenos e naftalenos, no caso dos experimentos de upgrading. Trabalhos publicados de craqueamento de triglicerídeos e ácidos graxos comentam a respeito de como os estágios finais de reação produzem compostos aromáticos [42,96,103,115]. Benson et. al. conduziram experimentos de upgrading catalítico de vapores do craqueamento de tri-oleína em escala analítica Py-GC/MS utilizando elevadas razões C/F (de 1 a 10) para simular elevados tempos de residência e obtiveram produto com elevada composição de hidrocarbonetos aromáticos [42]. A presença de compostos aromáticos policíclicos (PAH) como os naftalenos estão relacionadas a produção de carvão [161] e, de fato, houve deposição de carvão na superfície do catalisador conforme ressaltado na Seção 4.1.2.

Tabela 27: Funções orgânicas apresentadas pelos PLOs obtidos através de craqueamento térmico e upgrading catalítico, tempo de reação de 20 minutos.

Função Orgânica	0,0% [% .área]	10,0% [% .área]
Alcanos	39,26	23,72
Alcenos	37,56	22,59
Hidrocarbonetos cíclicos	11,69	5,13
Hidrocarbonetos Aromáticos	0,0	2,39
Ácidos carboxílicos	4,34	41,98
Cetonas	5,14	2,73
Não-identificados	1,99	1,46

As Figuras 30 e 31 ilustram a variação da composição química dos bio-óleos obtidos termicamente (0,0% catalisador) e através do processo de upgrading (10,0%) com o tempo de reação, respectivamente. Para melhor comparação entre os dois, o tempo de reação foi parametrizado, com o início da reação indicando $t=0$. Observa-se para o craqueamento térmico que o bio-óleo produzido apresenta elevada tendência de produção de hidrocarbonetos na fase líquida, com crescente concentração de hidrocarbonetos com o aumento de tempo de reação. Elevada concentração de ácidos graxos foi observada apenas nos primeiros 10 minutos de reação com subsequente diminuição do teor de ácidos graxos, corroborando os mecanismos de craqueamento de triglicerídeos descritos na literatura, onde a fase inicial de craqueamento produz ácidos graxos [42,96,102,103,115].

Além de ácidos carboxílicos, observou-se uma formação crescente de compostos oxigenados, especialmente cetonas, com tendência a estabilização de sua concentração (entre 5 e 10%). Ácidos carboxílicos podem ser descarboxilados produzindo cetonas, CO_2 e água na presença de base e/ou calor, porém a seletividade desta reação é baixa dependendo das condições utilizadas, principalmente quando os reagentes são ácidos carboxílicos diferentes. A reação é normalmente conduzida com ácidos carboxílicos contendo duas carboxilas e já foi utilizada para a produção de acetona. Reações

secundárias de descarboxilação cetônica incluem a formação de hidrocarbonetos [166]. Cetonas podem ser intermediários de reação no mecanismo de desoxigenação de triglicerídeos e ácidos graxos para hidrocarbonetos, já que apresentam concentrações relativamente constantes ao longo do tempo de reação.

Os compostos cíclicos observados apresentam ciclizações de parte da cadeia carbônica de hidrocarbonetos presentes como o hexadecano e pentadecano e formam compostos como o nonil-ciclohexeno. A formação destes compostos também pode estar relacionada a desoxigenação através do mecanismo de descarboxilação através de cetonas. A descarboxilação do ácido adípico para formação de ciclopentanona é descrita na literatura [166] e um mecanismo semelhante pode estar relacionado a formação de compostos cíclicos e aromáticos a partir de ácidos graxos. No caso do craqueamento térmico não foi observado a presença de compostos aromáticos, no entanto.

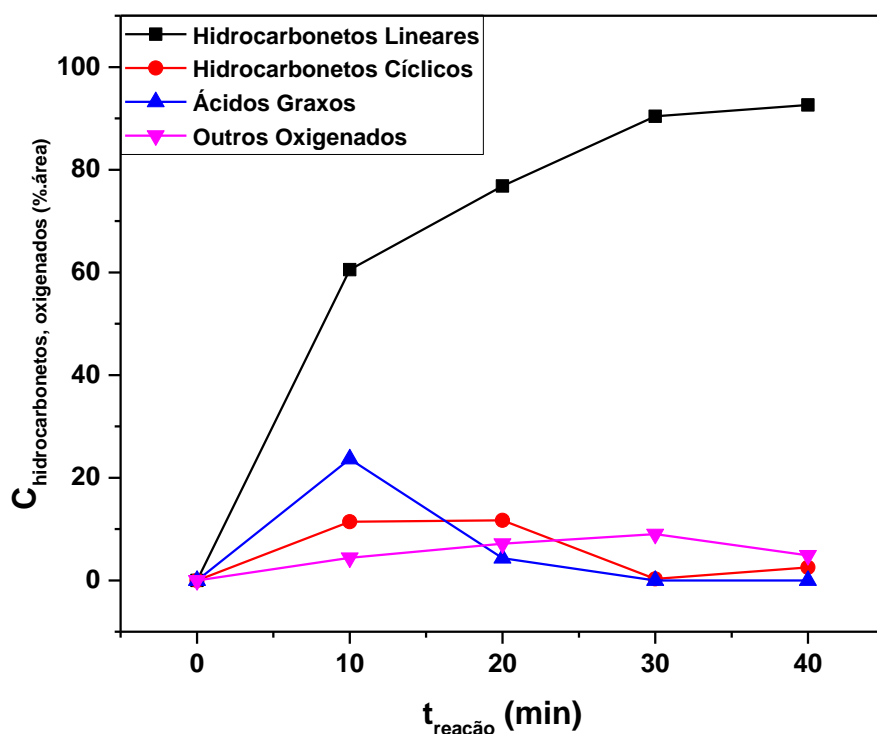


Figura 30: Efeito do tempo de reação na concentração de hidrocarbonetos e oxigenados para o processo de craqueamento térmico à 400 °C.

A Figura 31 exibe como diferenciou-se os experimentos de upgrading do experimento térmico realizado. É importante considerar que não houve presença de leito

fixo para o experimento térmico, desta forma a composição do bio-óleo poderia ser comparada à do vapor que chega ao leito catalítico durante o experimento de upgrading. Além de comparar os dois processos, desta forma é possível analisar com mais clareza os efeitos de craqueamento fornecido pelo leito aquecido e os efeitos do catalisador no processo. Pode-se considerar, por exemplo, que a composição do bio-óleo obtido através de craqueamento térmico em $t_{\text{reação}} = 10$ minutos é semelhante à composição do vapor pirolítico que é admitida ao leito catalítico aquecido e gera o bio-óleo obtido para $t_{\text{reação}} = 10$ minutos. Observa-se que para $t_{\text{reação}} = 10$ min, a composição (%.área) em hidrocarbonetos e ácidos graxos era cerca de 60% e 20%, respectivamente, para o experimento térmico, enquanto foi observado concentrações praticamente equivalentes das duas classes de compostos no caso do experimento catalítico, em torno de 40%. Como foi demonstrado, a presença do leito catalítico promoveu o craqueamento ao longo da cadeia carbônica de hidrocarbonetos e oxigenados, gerando compostos em fase gasosa que concentraram os ácidos carboxílicos (ácidos carboxílicos menores ainda são líquidos à temperatura ambiente) e diminuíram o teor de hidrocarbonetos em fase líquida.

Entretanto, isto não explica o fato de que ainda foi observada a presença de ácidos carboxílicos em tempos superiores de reação, já que a concentração de ácidos graxos foi reduzida drasticamente para valores abaixo de 5% em tempos de reação superiores a 10 minutos, no caso do experimento térmico. Talvez, uma boa parte do mecanismo de desoxigenação de ácidos graxos para hidrocarbonetos aconteça em fase vapor e a presença do leito catalítico carregado com pellets de carvão ativado influenciou e modificou o mecanismo de reação observado. Realmente, a descarboxilação cetônica de dois ácidos graxos de cadeia longa não é seletiva, apenas quando pelo menos um dos ácidos carboxílicos possui pequeno tamanho molecular e se encontra em largo excesso [166], é natural pensar então que a difusividade aprimorada de vapores em relação à líquidos possa melhorar a seletividade. Altas temperaturas na descarboxilação cetônica estão relacionadas com baixos rendimentos de reação, devido à presença de reações secundárias. Yu et. al. comentaram como a seletividade para compostos oxigenados aumentou de 6,799 para 11,119% quando a temperatura do leito catalítico foi aumentada de 350 para 400 °C no upgrading catalítico de vapores de óleo vegetal, embora a seletividade tenha diminuído de 200 até 350 °C [38]. Além disso, a geometria, tamanho dos poros e tipos de sítios ativos presentes no catalisador pode ter influenciado como esta parte do mecanismo ocorre em fase vapor.

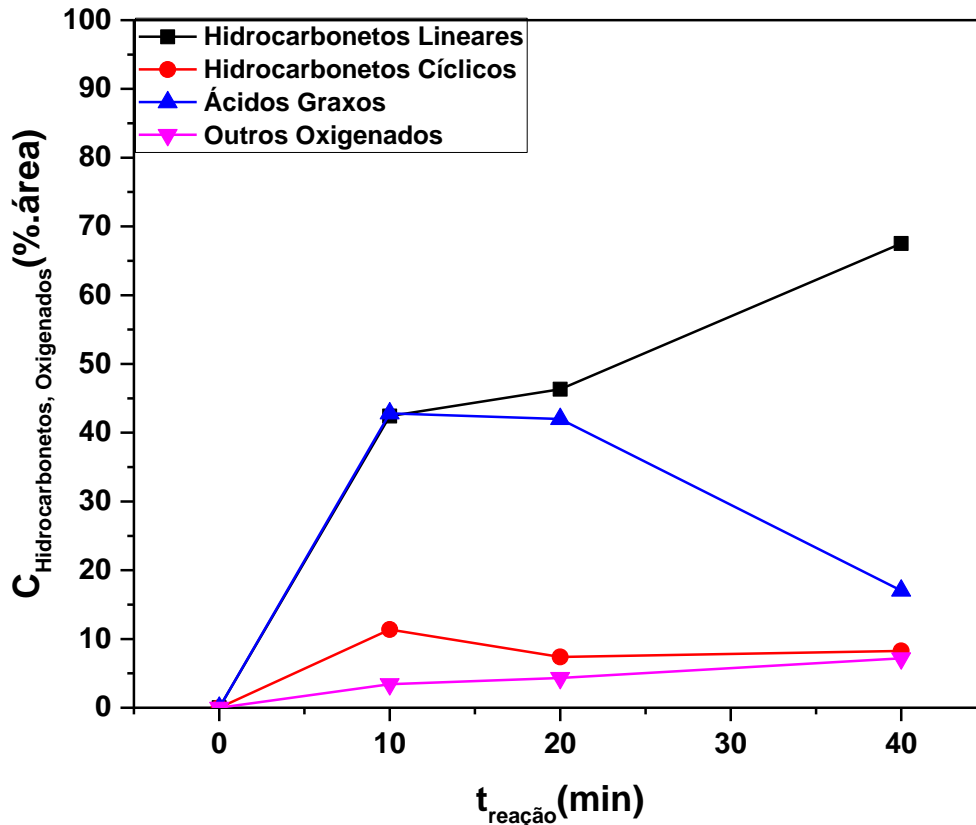


Figura 31: Efeito do tempo de reação na concentração de hidrocarbonetos e oxigenados para o processo de upgrading catalítico à 400 °C.

Através da Figura 31, pode ser visualizado como a concentração de hidrocarbonetos está relacionada com a concentração de ácidos graxos, atingindo valores praticamente iguais em $t_{\text{reação}} = 10$ min e após este período se diferenciam de forma praticamente simétrica, com elevação da concentração de hidrocarbonetos e diminuição do teor de ácidos graxos. A literatura relata como os mecanismos de decomposição térmica e desoxigenação estão relacionados com a produção de radicais que são inicialmente formados e produzem uma reação em cadeia, convertendo mais e mais ácidos graxos em hidrocarbonetos e moléculas menores [42,96,102,103,115,166]. A presença do leito catalítico carregado e aquecido, com craqueamento ao longo da cadeia carbônica de moléculas e gerando grande quantidade de gases pode ter influenciado este mecanismo contribuindo para a baixa desoxigenação do bio-óleo em fase líquida.

5 – Conclusões

Experimentos de upgrading catalítico de vapores da pirólise de gordura residual utilizando catalisador de carvão ativado impregnado com NaOH foram testados para avaliar o efeito do tempo de reação e quantidade de catalisador (razão C/F) nas propriedades físico-químicas e composição do bio-óleo obtido. Isto foi realizado com a finalidade de estudar sobre o processo para aprender como controlá-lo para obter uma gama variada de produtos, entre sólidos (carvão e asfalto), líquidos (biocombustíveis e matérias-primas para indústrias químicas) e gasosos (CO₂ e gases combustíveis). A observação de como as propriedades e composição do bio-óleo obtido varia com o tempo é chave para entender os mecanismos por trás das reações simultâneas que ocorrem durante o processo e otimizá-lo, obtendo condições de reação economicamente viáveis ao mesmo tempo em que gera produtos de valor e poucos resíduos.

Inicialmente o catalisador foi preparado através do método de impregnação à úmido de pellets comerciais de carvão ativado com solução NaOH 10M e o mesmo passou por testes de caracterização, onde foi apontado a ausência de carbono na análise elementar e composição de sílica para os pellets. Deposição de carvão no catalisador foi observado após os experimentos de upgrading mostrando que houve contato entre catalisador e fase gás. Além disso, foi observado pequena presença de compostos aromáticos policíclicos (PAH) como naftaleno para os experimentos catalíticos.

O efeito de C/F mostra que o rendimento de bio-óleo diminui com o aumento da quantidade de catalisador, produzindo gases. O aumento de C/F, de forma geral, também melhoras as propriedades de densidade, viscosidade e IA para o bio-óleo. Maiores razões C/F estão relacionadas a maiores tempos de residência do gás de pirólise em contato com o catalisador proporcionando mais quebra de moléculas, diminuindo seu tamanho. O bio-óleo obtido cataliticamente possui composição diferente do bio-óleo obtido via craqueamento térmico, com maior teor de ácidos graxos para os experimentos catalíticos. Houve intensa formação de gases para os experimentos de upgrading com crescente formação de gases com elevação de C/F. A análise de composição do bio-óleo revelou que compostos de menor tamanho molecular foram formados, ocorrendo quebras ao longo da cadeia de ácidos graxos formados na primeira etapa de reação. A presença do leito catalítico fez com que a distribuição de produtos líquidos e gasosos se deslocasse no sentido de formar compostos menores.

O efeito do tempo de reação mostrou que as propriedades físico-químicas tendem a diminuir com o aumento do tempo de reação. À medida que produtos de menor tamanho molecular (voláteis) e menor polaridade (hidrocarbonetos) são formados, observa-se a redução de interações intermoleculares com consequente redução dos parâmetros de viscosidade e densidade dos bio-óleos obtidos. A massa de alimentação que vaporiza nos momentos finais de reação possui maior tempo de residência no processo e a reação pode atingir elevadas conversões de triglicerídeos e ácidos graxos em hidrocarbonetos.

O índice de acidez é um importante parâmetro para determinação rápida e barata de uma estimativa de composição da fase líquida obtida para o processo e foi observado comportamento bem diferente entre o experimento de craqueamento térmico e os experimentos de upgrading. Apesar de ter ocorrido a diminuição do IA como ocorrido no experimento térmico, a redução do IA foi bem menos acentuada para os experimentos de upgrading. A análise de composição confirmou a diferença entre os experimentos com maior teor de ácidos graxos no caso dos experimentos contendo leito catalítico.

A identificação de cetonas em baixa quantidade na composição de todos os bio-óleos sugere que o mecanismo de desoxigenação pode funcionar através de descarboxilação cetônica, que procede ou não até a completa desoxigenação, produzindo hidrocarbonetos. A literatura sugere que este mecanismo necessita de elevadas difusividades quando os reagentes são ácidos graxos de cadeia longa e boa parte da desoxigenação observada para o experimento térmico deve ocorrer em fase vapor. A presença do leito catalítico carregado com os pellets pode ter influenciado este mecanismo produzindo hidrocarbonetos menores em fase gasosa e concentrando os ácidos carboxílicos em fase líquida. Reações de decomposição térmica possuem mecanismos com base na formação de radicais que produzem outras reações em cadeia e as condições de processo utilizadas (temperatura, presença de leito aquecido, tipo de sítios do catalisador) podem ter influenciado para a distinção dos bio-óleos.

A baixa desoxigenação do bio-óleo nos experimentos catalíticos indica que os gases produzidos durante o processo seriam gases combustíveis já que as reações de descarboxilação e descarbonilação produzem CO e CO₂. O alto percentual de gases gerado associado a baixas desoxigenações indica pouca presença de CO e CO₂ na corrente gasosa, indicando alta concentração de hidrocarbonetos em fase gás. Foi possível produzir frações gasosas acima de 50%.

Para continuar a estudar, avaliar e otimizar o processo de upgrading catalítico de vapores de triglicerídeos e ácidos graxos em biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos, é necessário entender como a reação de craqueamento ocorre frente à diversidade de parâmetros operacionais existentes, tais como temperatura, pressão, tipo e composição de matéria-prima, tempo de residência, tipo de catalisador e muitos outros. Desta forma, um processo relativamente otimizado poderia ser elaborado, contribuindo para o meio-ambiente ao mesmo tempo em que gera dividendos às partes interessadas. Abaixo enumeram-se algumas ideias para atingir este objetivo e como inspiração científica:

1. Avaliação técnica (composição do bio-óleo e condições de processo) e econômica (disponibilidade) para escolha de material de base lipídica adequado à criação de um processo economicamente viável de produção de biocombustíveis através do processo de upgrading catalítico;
2. Avaliação de catalisadores com caracterização detalhada dos mesmos para elucidar e otimizar os mecanismos de conversão de triglicerídeos e ácidos graxos em hidrocarbonetos;
3. Aprimorar o processo de análise do processo, otimizando a análise de composição do bio-óleo de forma a obter um espectro de alta resolução sem superposição de bandas. Além disso, se faz necessário a obtenção de padrões para conversão do percentual em área em composição mássica e confirmação da presença da substância no bio-óleo;
4. Aprimorar o processo de análise do processo, incluindo a análise dos gases produzidos. A análise conjunta de como a composição do bio-óleo e dos gases gerados varia com o tempo de reação pode ser crucial para a elucidação do mecanismo de reação;
5. Otimização das condições operacionais de forma a se obter um processo economicamente viável com realização de balanços de matéria e energia para cálculo de custos de produção e venda dos produtos gerados;
6. Criação de um parâmetro para avaliação da conversão em hidrocarbonetos de uma forma geral, incluindo não apenas o bio-óleo mas também os gases combustíveis gerados no processo.

Referências Bibliográficas

1. kumar, M.; Sharma, M.P. Selection of Potential Oils for Biodiesel Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *56*, 1129–1138, doi:10.1016/j.rser.2015.12.032.
2. Bateni, H.; Karimi, K.; Zamani, A.; Benakashani, F. Castor Plant for Biodiesel, Biogas, and Ethanol Production with a Biorefinery Processing Perspective. *Applied Energy* **2014**, *136*, 14–22, doi:10.1016/j.apenergy.2014.09.005.
3. Ashraful, A.M.; Masjuki, H.H.; Kalam, M.A.; Rizwanul Fattah, I.M.; Imtenan, S.; Shahir, S.A.; Mobarak, H.M. Production and Comparison of Fuel Properties, Engine Performance, and Emission Characteristics of Biodiesel from Various Non-Edible Vegetable Oils: A Review. *Energy Conversion and Management* **2014**, *80*, 202–228, doi:10.1016/j.enconman.2014.01.037.
4. Calais, P.; Sims, R. A Comparison of Life-Cycle Emissions of Liquid Biofuels and Liquid and Gaseous Fossil Fuels in the Transport Sector. In Proceedings of the Solar; Brisbane, Australia, 2000.
5. IEA *Renewables 2019*; Paris, France, 2019;
6. Xu, J.; Jiang, J.; Zhao, J. Thermochemical Conversion of Triglycerides for Production of Drop-in Liquid Fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *58*, 331–340, doi:10.1016/j.rser.2015.12.315.
7. Kumari, D.; Singh, R. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes for Biofuel Production: A Critical Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *90*, 877–891, doi:10.1016/j.rser.2018.03.111.
8. MEHER, L.; VIDYASAGAR, D.; NAIK, S. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification—a Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, *10*, 248–268, doi:10.1016/j.rser.2004.09.002.
9. Buskies, U. The Efficiency of Coal-Fired Combined-Cycle Powerplants. *Applied Thermal Engineering* **1996**, *16*, 959–974, doi:10.1016/1359-4311(96)00001-4.
10. Fu, C.; Anantharaman, R.; Jordal, K.; Gundersen, T. Thermal Efficiency of Coal-Fired Power Plants: From Theoretical to Practical Assessments. *Energy Conversion and Management* **2015**, *105*, 530–544, doi:10.1016/J.ENCONMAN.2015.08.019.
11. Fatih Demirbas, M. Biorefineries for Biofuel Upgrading: A Critical Review. *Applied Energy* **2009**, *86*, S151–S161, doi:10.1016/j.apenergy.2009.04.043.
12. Long, F.; Liu, W.; Jiang, X.; Zhai, Q.; Cao, X.; Jiang, J.; Xu, J. State-of-the-Art Technologies for Biofuel Production from Triglycerides: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *148*, 111269, doi:10.1016/j.rser.2021.111269.
13. Murat, M.; Gholami, Z.; Šimek, J.; Rodríguez-Padrón, D.; Hidalgo-Herrador, J.M. Rendering Fat and Heavy Fischer-Tropsch Waxes Mixtures (0–100%) Fast Pyrolysis Tests for the Production of Ethylene and Propylene. *Processes* **2021**, *Vol. 9*, Page 367 **2021**, *9*, 367, doi:10.3390/PR9020367.
14. Kolet, M.; Zerbib, D.; Nakonechny, F.; Nisnevitch, M. Production of Biodiesel from Brown Grease. *Catalysts* **2020**, *10*, 1189, doi:10.3390/catal10101189.

15. Bashir, M.J.K.; Wong, L.P.; Hilaire, D. St.; Kim, J.; Salako, O.; Jean, M.J.; Adeyemi, R.; James, S.; Foster, T.; Pratt, L.M. Biodiesel Fuel Production from Brown Grease Produced by Wastewater Treatment Plant: Optimization of Acid Catalyzed Reaction Conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 103848, doi:10.1016/j.jece.2020.103848.
16. Pratt, L.M.; Kim, J.; Lo, H.-Y.; Xiao, D. Brown Grease Pyrolysis under Pressure: Extending the Range of Reaction Conditions and Hydrocarbon Product Distributions. *Fuel* **2021**, *289*, 119782, doi:10.1016/j.fuel.2020.119782.
17. Trentini, C.P.; Fonseca, J.M.; Cardozo-Filho, L.; Reis, R.R.; Sampaio, S.C.; da Silva, C. Assessment of Continuous Catalyst-Free Production of Ethyl Esters from Grease Trap Waste. *The Journal of Supercritical Fluids* **2018**, *136*, 157–163, doi:10.1016/j.supflu.2018.02.018.
18. Almatarneh, M.H.; Alnemrat, I.Y.; Omeir, R.A.; Pratt, L.M.; Luu, T.X.T.; Bui, M.; Hilaire, D. Saint Mechanistic Investigation of the Pyrolysis of Brown Grease. *Journal of Chemistry* **2020**, *2020*, doi:10.1155/2020/8844225.
19. Grinsven, A.; Toorn, van der E.; Veen, van der R.; Kampman, B. *Used Cooking Oil (UCO) as Biofuel Feedstock in the EU*; 2020;
20. *OECD-FAO Agricultural Outlook 2021-2030*; OECD-FAO Agricultural Outlook; OECD, 2021; ISBN 9789264436077.
21. Banković-Ilić, I.B.; Stojković, I.J.; Stamenković, O.S.; Veljkovic, V.B.; Hung, Y.-T. Waste Animal Fats as Feedstocks for Biodiesel Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *32*, 238–254, doi:10.1016/j.rser.2014.01.038.
22. Leung, D.Y.C.; Wu, X.; Leung, M.K.H. A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification. *Applied Energy* **2010**, *87*, 1083–1095, doi:10.1016/j.apenergy.2009.10.006.
23. M. P. Dorado; E. Ballesteros; J. A. de Almeida; C. Schellert; H. P. Löhrlin; R. Krause AN ALKALI-CATALYZED TRANSESTERIFICATION PROCESS FOR HIGH FREE FATTY ACID WASTE OILS. *Transactions of the ASAE* **2002**, *45*, doi:10.13031/2013.8849.
24. F. Ma; L. D. Clements; M. A. Hanna THE EFFECTS OF CATALYST, FREE FATTY ACIDS, AND WATER ON TRANSESTERIFICATION OF BEEF TALLOW. *Transactions of the ASAE* **1998**, *41*, 1261–1264, doi:10.13031/2013.17292.
25. Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1984**, *61*, 1638–1643, doi:10.1007/BF02541649.
26. Maschio, G.; Koufopoulos, C.; Lucchesi, A. Pyrolysis, a Promising Route for Biomass Utilization. *Bioresource Technology* **1992**, *42*, 219–231, doi:10.1016/0960-8524(92)90025-S.
27. Bridgwater, A.V. Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass. *Chemical Engineering Journal* **2003**, *91*, 87–102, doi:10.1016/S1385-8947(02)00142-0.

28. Rana, M.S.; Sámano, V.; Ancheyta, J.; Diaz, J.A.I. A Review of Recent Advances on Process Technologies for Upgrading of Heavy Oils and Residua. *Fuel* **2007**, *86*, 1216–1231, doi:10.1016/j.fuel.2006.08.004.
29. Ooi, X.Y.; Gao, W.; Ong, H.C.; Lee, H.V.; Juan, J.C.; Chen, W.H.; Lee, K.T. Overview on Catalytic Deoxygenation for Biofuel Synthesis Using Metal Oxide Supported Catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *112*, 834–852, doi:10.1016/j.rser.2019.06.031.
30. Lima, D.G.; Soares, V.C.D.; Ribeiro, E.B.; Carvalho, D.A.; Cardoso, É.C.V.; Rassi, F.C.; Mundim, K.C.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z. Diesel-like Fuel Obtained by Pyrolysis of Vegetable Oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004**, *71*, 987–996, doi:10.1016/J.JAAP.2003.12.008.
31. Fortes, I.C.P.; Baugh, P.J. Pyrolysis–GC/MS Studies of Vegetable Oils from Macauba Fruit. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004**, *72*, 103–111, doi:10.1016/j.jaap.2004.03.005.
32. Junming, X.; Jianchun, J.; Yanju, L.; Jie, C. Liquid Hydrocarbon Fuels Obtained by the Pyrolysis of Soybean Oils. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 4867–4870, doi:10.1016/j.biortech.2009.04.055.
33. ben Hassen-Trabelsi, A.; Kraiem, T.; Naoui, S.; Belayouni, H. Pyrolysis of Waste Animal Fats in a Fixed-Bed Reactor: Production and Characterization of Bio-Oil and Bio-Char. *Waste Management* **2014**, *34*, 210–218, doi:10.1016/j.wasman.2013.09.019.
34. Kraiem, T.; Hassen-Trabelsi, A. ben; Naoui, S.; Belayouni, H.; Jeguirim, M. Characterization of the Liquid Products Obtained from Tunisian Waste Fish Fats Using the Pyrolysis Process. *Fuel Processing Technology* **2015**, *138*, 404–412, doi:10.1016/j.fuproc.2015.05.007.
35. Lappi, H.; Alén, R. Pyrolysis of Vegetable Oil Soaps—Palm, Olive, Rapeseed and Castor Oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, *91*, 154–158, doi:10.1016/J.JAAP.2011.02.003.
36. Tamunaidu, P.; Bhatia, S. Catalytic Cracking of Palm Oil for the Production of Biofuels: Optimization Studies. *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 3593–3601, doi:10.1016/J.BIORTECH.2006.11.028.
37. Buzetzkí, E.; Sidorová, K.; Cvengrošová, Z.; Kaszonyi, A.; Cvengroš, J. The Influence of Zeolite Catalysts on the Products of Rapeseed Oil Cracking. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 1623–1631, doi:10.1016/J.FUPROC.2011.04.009.
38. Yu, Z.; Jiang, L.; Wang, Y.; Li, Y.; Ke, L.; Yang, Q.; Peng, Y.; Xu, J.; Dai, L.; Wu, Q.; et al. Catalytic Pyrolysis of Woody Oil over SiC Foam-MCM41 Catalyst for Aromatic-Rich Bio-Oil Production in a Dual Microwave System. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *255*, 120179, doi:10.1016/j.jclepro.2020.120179.
39. Koul, M.; Shadangi, K.P.; Mohanty, K. Effect of Catalytic Vapour Cracking on Fuel Properties and Composition of Castor Seed Pyrolytic Oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2016**, *120*, 103–109, doi:10.1016/j.jaap.2016.04.014.

40. Khammasan, T.; Tippayawong, N. Light Liquid Fuel from Catalytic Cracking of Beef Tallow with ZSM-5. *International Journal of Renewable Energy Research* **2018**, *8*, 407–413, doi:10.20508/IJRER.V8I1.6851.G7315.
41. Mrad, N.; Paraschiv, M.; Aloui, F.; Varuvel, E.G.; Tazerout, M.; Nasrallah, S. ben Liquid Hydrocarbon Fuels from Fish Oil Industrial Residues by Catalytic Cracking. **2012**, doi:10.1002/er.2906.
42. Benson, T.J.; Hernandez, R.; French, W.T.; Alley, E.G.; Holmes, W.E. Elucidation of the Catalytic Cracking Pathway for Unsaturated Mono-, Di-, and Triacylglycerides on Solid Acid Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *303*, 117–123, doi:10.1016/J.MOLCATA.2009.01.008.
43. Hilten, R.; Speir, R.; Kastner, J.; Das, K.C. Production of Fuel from the Catalytic Cracking of Pyrolyzed Poultry DAF Skimmings. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, *88*, 30–38, doi:10.1016/J.JAAP.2010.02.007.
44. Wu, Q.; Wang, Y.; Peng, Y.; Ke, L.; Yang, Q.; Jiang, L.; Dai, L.; Liu, Y.; Ruan, R.; Xia, D.; et al. Microwave-Assisted Pyrolysis of Waste Cooking Oil for Hydrocarbon Bio-Oil over Metal Oxides and HZSM-5 Catalysts. *Energy Conversion and Management* **2020**, *220*, 113124, doi:10.1016/j.enconman.2020.113124.
45. Ma, W.; Liu, B.; Zhang, R.; Gu, T.; Ji, X.; Zhong, L.; Chen, G.; Ma, L.; Cheng, Z.; Li, X. Co-Upgrading of Raw Bio-Oil with Kitchen Waste Oil through Fluid Catalytic Cracking (FCC). *Applied Energy* **2018**, *217*, 233–240, doi:10.1016/j.apenergy.2018.02.036.
46. Wang, Y.; Wu, Q.; Duan, D.; Ruan, R.; Liu, Y.; Dai, L.; Zhou, Y.; Zhao, Y.; Zhang, S.; Zeng, Z.; et al. Ex-Situ Catalytic Upgrading of Vapors from Fast Microwave-Assisted Co-Pyrolysis of Chromolaena Odorata and Soybean Soapstock. *Bioresource Technology* **2018**, *261*, 306–312, doi:10.1016/j.biortech.2018.04.042.
47. Wang, Y.; Wu, Q.; Yang, S.; Yang, Q.; Wu, J.; Ma, Z.; Jiang, L.; Yu, Z.; Dai, L.; Liu, Y.; et al. Microwave-Assisted Catalytic Fast Pyrolysis Coupled with Microwave-Absorbent of Soapstock for Bio-Oil in a Downdraft Reactor. *Energy Conversion and Management* **2019**, *185*, 11–20, doi:10.1016/j.enconman.2019.01.101.
48. Wu, Q.; Wang, Y.; Jiang, L.; Yang, Q.; Ke, L.; Peng, Y.; Yang, S.; Dai, L.; Liu, Y.; Ruan, R. Microwave-Assisted Catalytic Upgrading of Co-Pyrolysis Vapor Using HZSM-5 and MCM-41 for Bio-Oil Production: Co-Feeding of Soapstock and Straw in a Downdraft Reactor. *Bioresource Technology* **2020**, *299*, 122611, doi:10.1016/j.biortech.2019.122611.
49. Kaewpengkrow, P.; Atong, D.; Sricharoenchaikul, V. Selective Catalytic Fast Pyrolysis of Jatropha Curcas Residue with Metal Oxide Impregnated Activated Carbon for Upgrading Bio-Oil. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 18397–18409, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.167.
50. Kaewpengkrow, P.; Atong, D.; Sricharoenchaikul, V. Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapors from Jatropha Wastes Using Alumina, Zirconia and Titania Based Catalysts. *Bioresource Technology* **2014**, *163*, 262–269, doi:10.1016/j.biortech.2014.04.035.
51. Yi, L.; Liu, H.; Li, M.; Man, G.; Yao, H. Prevention of CaO Deactivation Using Organic Calcium Precursor during Multicyclic Catalytic Upgrading of Bio-Oil. *Fuel* **2020**, *271*, 117692, doi:10.1016/j.fuel.2020.117692.

52. Vichaphund, S.; Aht-ong, D.; Sricharoenchaikul, V.; Atong, D. Catalytic Upgrading Pyrolysis Vapors of Jatropha Waste Using Metal Promoted ZSM-5 Catalysts: An Analytical PY-GC/MS. *Renewable Energy* **2014**, *65*, 70–77, doi:10.1016/j.renene.2013.07.016.
53. Melo, J.A.; de Sá, M.S.; Moral, A.; Bimbela, F.; Gandía, L.M.; Wisniewski, A. Renewable Hydrocarbon Production from Waste Cottonseed Oil Pyrolysis and Catalytic Upgrading of Vapors with Mo-Co and Mo-Ni Catalysts Supported on γ -Al₂O₃. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1659, doi:10.3390/nano11071659.
54. Zainan, N.H.; Srivatsa, S.C.; Li, F.; Bhattacharya, S. Quality of Bio-Oil from Catalytic Pyrolysis of Microalgae *Chlorella Vulgaris*. *Fuel* **2018**, *223*, 12–19, doi:10.1016/j.fuel.2018.02.166.
55. Morgan, T.; Grubb, D.; Santillan-Jimenez, E.; Crocker, M. Conversion of Triglycerides to Hydrocarbons Over Supported Metal Catalysts. *Topics in Catalysis* **2010**, *53*, 820–829, doi:10.1007/s11244-010-9456-1.
56. Tani, H.; Hasegawa, T.; Shimouchi, M.; Asami, K.; Fujimoto, K. Selective Catalytic Decarboxy-Cracking of Triglyceride to Middle-Distillate Hydrocarbon. *Catalysis Today* **2011**, *164*, 410–414, doi:10.1016/j.cattod.2010.10.059.
57. Wu, J.; Shi, J.; Fu, J.; Leidl, J.A.; Hou, Z.; Lu, X. Catalytic Decarboxylation of Fatty Acids to Aviation Fuels over Nickel Supported on Activated Carbon. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 27820, doi:10.1038/srep27820.
58. Asikin-Mijan, N.; Ooi, J.M.; AbdulKareem-Alsultan, G.; Lee, H.V.; Mastuli, M.S.; Mansir, N.; Alharthi, F.A.; Alghamdi, A.A.; Taufiq-Yap, Y.H. Free-H₂ Deoxygenation of Jatropha Curcas Oil into Cleaner Diesel-Grade Biofuel over Coconut Residue-Derived Activated Carbon Catalyst. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *249*, 119381, doi:10.1016/j.jclepro.2019.119381.
59. Altalhi, A.A.; Mohammed, Eslam.A.; Morsy, Salwa.S.M.; Negm, Nabel.A.; Farag, A.A. Catalyzed Production of Different Grade Biofuels Using Metal Ions Modified Activated Carbon of Cellulosic Wastes. *Fuel* **2021**, *295*, 120646, doi:10.1016/j.fuel.2021.120646.
60. da Silva Almeida, H.; Corrêa, O.A.; Eid, J.G.; Ribeiro, H.J.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Pereira, L.M.; de Andrade Mâncio, A.; Santos, M.C.; da Silva Souza, J.A.; et al. Production of Biofuels by Thermal Catalytic Cracking of Scum from Grease Traps in Pilot Scale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2016**, *118*, 20–33, doi:10.1016/j.jaap.2015.12.019.
61. Santos, M.C.; Lourenço, R.M.; de Abreu, D.H.; Pereira, A.M.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Almeida, H.S.; Mâncio, A.A.; Lhamas, D.E.L.; da Mota, S.A.P.; et al. Gasoline-like Hydrocarbons by Catalytic Cracking of Soap Phase Residue of Neutralization Process of Palm Oil (*Elaeis Guineensis* Jacq). *J Taiwan Inst Chem Eng* **2017**, *71*, 106–119, doi:10.1016/j.jtice.2016.11.016.
62. da Silva Almeida, H.; Corrêa, O.A.; Ferreira, C.C.; Ribeiro, H.J.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; de Andrade Mâncio, A.; Santos, M.C.; da Mota, S.A.P.; da Silva Souza, J.A.; et al. Diesel-like Hydrocarbon Fuels by Catalytic Cracking of Fat, Oils, and Grease (FOG) from

- Grease Traps. *Journal of the Energy Institute* **2017**, *90*, 337–354, doi:10.1016/j.joei.2016.04.008.
63. da Silva Almeida, H.; Corrêa, O.A.; Eid, J.G.; Ribeiro, H.J.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Pereira, L.M.; de Andrade Aêncio, A.; Santos, M.C.; da Mota, S.A.P.; et al. Performance of Thermochemical Conversion of Fat, Oils, and Grease into Kerosene-like Hydrocarbons in Different Production Scales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2016**, *120*, 126–143, doi:10.1016/j.jaap.2016.04.017.
 64. Mota, S.A.P.; Mancio, A.A.; Santanna, J.S.; Gama, V. de J.P.; Machado, N.T. Influence of the Reaction Time on the Quality (Physical-Chemical Properties) of Biofuels Obtained through Catalytic Cracking of Crude Palm Oil. *Scientia Plena* **2021**, *17*, doi:10.14808/sci.plena.2021.064201.
 65. Mancio, A.A.; da Mota, S.A.P.; Ferreira, C.C.; Carvalho, T.U.S.; Neto, O.S.; Zamian, J.R.; Araújo, M.E.; Borges, L.E.P.; Machado, N.T. Separation and Characterization of Biofuels in the Jet Fuel and Diesel Fuel Ranges by Fractional Distillation of Organic Liquid Products. *Fuel* **2018**, *215*, 212–225, doi:10.1016/j.fuel.2017.11.029.
 66. Mancio, A.A.; da Costa, K.M.B.; Ferreira, C.C.; Santos, M.C.; Lhamas, D.E.L.; da Mota, S.A.P.; Leão, R.A.C.; de Souza, R.O.M.A.; Araújo, M.E.; Borges, L.E.P.; et al. Process Analysis of Physicochemical Properties and Chemical Composition of Organic Liquid Products Obtained by Thermochemical Conversion of Palm Oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2017**, *123*, 284–295, doi:10.1016/j.jaap.2016.11.017.
 67. da Mota, S.A.P.; Mancio, A.A.; Lhamas, D.E.L.; de Abreu, D.H.; da Silva, M.S.; dos Santos, W.G.; de Castro, D.A.R.; de Oliveira, R.M.; Araújo, M.E.; Borges, L.E.P.; et al. Production of Green Diesel by Thermal Catalytic Cracking of Crude Palm Oil (*Elaeis Guineensis* Jacq) in a Pilot Plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, *110*, 1–11, doi:10.1016/j.jaap.2014.06.011.
 68. Ferreira, C.C.; Costa, E.C.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Mancio, A.A.; Santos, M.C.; Lhamas, D.E.L.; da Mota, S.A.P.; Leão, A.C.; Duvoisin, S.; et al. Deacidification of Organic Liquid Products by Fractional Distillation in Laboratory and Pilot Scales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2017**, *127*, 468–489, doi:10.1016/J.JAAP.2017.06.016.
 69. Gunstone, F.D. THE CHEMISTRY OF OILS AND FATS Sources, Composition, Properties and Uses.
 70. Knothe, G.; Dunn, R.O.; Bagby, M.O. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. In; 1997; pp. 172–208.
 71. Ali, Y.; Hanna, M.A.; Cuppett, S.L. Fuel Properties of Tallow and Soybean Oil Esters. *J Am Oil Chem Soc* **1995**, *72*, 1557–1564, doi:10.1007/BF02577854.
 72. Kumar Tiwari, A.; Kumar, A.; Raheman, H. Biodiesel Production from *Jatropha* Oil (*Jatropha Curcas*) with High Free Fatty Acids: An Optimized Process. *Biomass and Bioenergy* **2007**, *31*, 569–575, doi:10.1016/j.biombioe.2007.03.003.
 73. Mata, T.M.; Cardoso, N.; Ornelas, M.; Neves, S.; Caetano, N.S. Evaluation of Two Purification Methods of Biodiesel from Beef Tallow, Pork Lard, and Chicken Fat. *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 4756–4762, doi:10.1021/ef2010207.

74. The Importance of Fats. *Fats and Oils Handbook* **1998**, 1–52, doi:10.1016/B978-0-9818936-0-0.50006-8.
75. *Crops and Livestock Products*; 2019;
76. Moretto, E.; F.R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*; Varela: São Paulo, 1998;
77. Lam, M.K.; Lee, K.T.; Mohamed, A.R. Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review. *Biotechnology Advances* **2010**, *28*, 500–518, doi:10.1016/j.biotechadv.2010.03.002.
78. Hoque, Md.E.; Singh, A.; Chuan, Y.L. Biodiesel from Low Cost Feedstocks: The Effects of Process Parameters on the Biodiesel Yield. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 1582–1587, doi:10.1016/j.biombioe.2010.12.024.
79. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2001**, *92*, 405–416, doi:10.1016/S1389-1723(01)80288-7.
80. Ikura, M.; Kouchachvili, L.; Caravaggio, G. Production of Biodiesel from Waste Fat and Grease.
81. Demirbas, A.; Bafail, A.; Ahmad, W.; Sheikh, M. Biodiesel Production from Non-Edible Plant Oils. *Energy Exploration & Exploitation* **2016**, *34*, 290–318, doi:10.1177/0144598716630166.
82. Suchamalawong, P.; Pengnarapat, S.; Reubroycharoen, P.; Vitidsant, T. Biofuel Preparation from Waste Chicken Fat Using Coal Fly Ash as a Catalyst: Optimization and Kinetics Study in a Batch Reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7*, 103155, doi:10.1016/J.JECE.2019.103155.
83. Liew, M.Y.; Salmiaton, A.; Wan Azlina, W.A.K.G.; Yunus, R. Catalytic Pyrolysis of Waste Chicken Fats Using Zeolite Catalysts. *Developments in Sustainable Chemical and Bioprocess Technology* **2013**, 73–79, doi:10.1007/978-1-4614-6208-8_10.
84. Ratton Coppos, A.R.; Kahn, S.; Borges, L.E.P. Biofuels Production by Thermal Cracking of Soap from Brown Grease. *Industrial Crops and Products* **2018**, *112*, 561–568, doi:10.1016/J.INDCROP.2017.12.010.
85. Baena, A.; Orjuela, A.; Rakshit, S.K.; Clark, J.H. Enzymatic Hydrolysis of Waste Fats, Oils and Greases (FOGs): Status, Prospective, and Process Intensification Alternatives. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **2022**, *175*, 108930, doi:10.1016/J.CEP.2022.108930.
86. Orjuela, A. Industrial Oleochemicals from Used Cooking Oils (UCOs) : Sustainability Benefits and Challenges. *Advances in Carbon Management Technologies* **2021**, 74–96, doi:10.1201/9781003056157-6.
87. Misra, R.D.; Murthy, M.S. Straight Vegetable Oils Usage in a Compression Ignition Engine—A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 3005–3013, doi:10.1016/j.rser.2010.06.010.

88. Calero, J.; Luna, D.; Sancho, E.D.; Luna, C.; Bautista, F.M.; Romero, A.A.; Posadillo, A.; Berbel, J.; Verdugo-Escamilla, C. An Overview on Glycerol-Free Processes for the Production of Renewable Liquid Biofuels, Applicable in Diesel Engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *42*, 1437–1452, doi:10.1016/j.rser.2014.11.007.
89. Smith, B.; Greenwell, H.C.; Whiting, A. Catalytic Upgrading of Tri-Glycerides and Fatty Acids to Transport Biofuels. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 262–271, doi:10.1039/B814123A.
90. Agarwal, D.; Kumar, L.; Agarwal, A.K. Performance Evaluation of a Vegetable Oil Fuelled Compression Ignition Engine. *Renewable Energy* **2008**, *33*, 1147–1156, doi:10.1016/j.renene.2007.06.017.
91. Li, F.; Jiang, J.; Liu, P.; Zhai, Q.; Wang, F.; Hse, C.; Xu, J. Catalytic Cracking of Triglycerides with a Base Catalyst and Modification of Pyrolytic Oils for Production of Aviation Fuels. *Sustainable Energy & Fuels* **2018**, *2*, 1206–1215, doi:10.1039/C7SE00505A.
92. Abollé, A.; Kouakou, L.; Planche, H. The Viscosity of Diesel Oil and Mixtures with Straight Vegetable Oils: Palm, Cabbage Palm, Cotton, Groundnut, Copra and Sunflower. *Biomass and Bioenergy* **2009**, *33*, 1116–1121, doi:10.1016/j.biombioe.2008.01.012.
93. Mustapha, A.O.; Adepoju, R.A.; Ajiboye, R.Y.; Afolabi, Y.T.; Azeez, S.O.; Ajiboye, A.A. Improvement of Fuel Properties and Fatty Acid Composition of Biodiesel from Waste Cooking Oil after Refining Processes. *International Journal of Research and Scientific Innovation* **2021**, *08*, 80–87, doi:10.51244/IJRSI.2021.8405.
94. Attaphong, C.; Do, L.; Sabatini, D.A. Vegetable Oil-Based Microemulsions Using Carboxylate-Based Extended Surfactants and Their Potential as an Alternative Renewable Biofuel. *Fuel* **2012**, *94*, 606–613, doi:10.1016/j.fuel.2011.10.048.
95. Ma, F.; Hanna, M.A. Biodiesel Production: A Review. *Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln*. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1–15, doi:10.1016/S0960-8524(99)00025-5.
96. Adebajo, A.O.; Dalai, A.K.; Bakhshi, N.N. Production of Diesel-Like Fuel and Other Value-Added Chemicals from Pyrolysis of Animal Fat. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 1735–1741, doi:10.1021/ef040091b.
97. Maher, K.D.; Bressler, D.C. Pyrolysis of Triglyceride Materials for the Production of Renewable Fuels and Chemicals. *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 2351–2368, doi:10.1016/j.biortech.2006.10.025.
98. Salaheldeen, M.; Mariod, A.A.; Aroua, M.K.; Rahman, S.M.A.; Soudagar, M.E.M.; Fattah, I.M.R. Current State and Perspectives on Transesterification of Triglycerides for Biodiesel Production. *Catalysts* **2021**, *11*, 1121, doi:10.3390/catal11091121.
99. Speight, J.G.; York, N.; San, C.; Lisbon, F.; Madrid, L.; City, M.; New, M.; San, D.; Seoul, J. *Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance*; McGraw-Hill Education, 2008; ISBN 9780071490238.
100. Suarez, P.A.Z.; Plentz Meneghetti, S.M.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R. Transformação de Triglicérides Em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas

- Aplicações Da Catálise Na Oleoquímica. *Química Nova* **2007**, *30*, 667–676, doi:10.1590/S0100-40422007000300028.
101. Lima, D.G.; Soares, V.C.D.; Ribeiro, E.B.; Carvalho, D.A.; Cardoso, É.C.V.; Rassi, F.C.; Mundim, K.C.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z. Diesel-like Fuel Obtained by Pyrolysis of Vegetable Oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004**, *71*, 987–996, doi:10.1016/j.jaap.2003.12.008.
 102. Quirino, R.L. Estudo Do Efeito Da Presença de Alumina Dopada Com TiO₂ e ZrO₂ No Craqueamento Do Óleo de Soja. Dissertação, Universidade de Brasília UnB, 2006.
 103. Chang, C.-Chu.; Wan, S.-Wu. China's Motor Fuels from Tung Oil. *Industrial & Engineering Chemistry* **1947**, *39*, 1543–1548, doi:10.1021/ie50456a011.
 104. Prado, C.M.R.; Antoniosi Filho, N.R. Production and Characterization of the Biofuels Obtained by Thermal Cracking and Thermal Catalytic Cracking of Vegetable Oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, *86*, 338–347, doi:10.1016/J.JAAP.2009.08.005.
 105. Onay, O.; Koçkar, O.M. Fixed-Bed Pyrolysis of Rapeseed (*Brassica Napus* L.). *Biomass and Bioenergy* **2004**, *26*, 289–299, doi:10.1016/S0961-9534(03)00123-5.
 106. Xu, J.; Jiang, J.; Zhang, T.; Dai, W. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reactor. *Energy and Fuels* **2013**, *27*, 255–261, doi:10.1021/EF3018173/ASSET/IMAGES/LARGE/EF-2012-018173_0005.JPEG.
 107. Alencar, J.W.; Alves, P.B.; Craveiro, A.A. Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2002**, *31*, 1268–1270, doi:10.1021/JF00120A031.
 108. Schwab, A.W.; Dykstra, G.J.; Selke, E.; Sorenson, S.C.; Pryde, E.H. Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1988**, *65*, 1781–1786, doi:10.1007/BF02542382.
 109. Idem, R.O.; Katikaneni, S.P.R.; Bakhshi, N.N. Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam. *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 1150–1162, doi:10.1021/ef960029h.
 110. Sadrameli, S.M.; Green, A.E.S. Systematics of Renewable Olefins from Thermal Cracking of Canola Oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2007**, *78*, 445–451, doi:10.1016/J.JAAP.2006.12.010.
 111. Wiggers, V.R.; Meier, H.F.; Wisniewski, A.; Chivanga Barros, A.A.; Wolf Maciel, M.R. Biofuels from Continuous Fast Pyrolysis of Soybean Oil: A Pilot Plant Study. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 6570–6577, doi:10.1016/j.biortech.2009.07.059.
 112. Biswas, S.; Mohanty, P.; Sharma, D.K. Studies on Co-Cracking of Jatropha Oil with Bagasse to Obtain Liquid, Gaseous Product and Char. *Renewable Energy* **2014**, *63*, 308–316, doi:10.1016/J.RENENE.2013.09.045.
 113. Ito, T.; Sakurai, Y.; Kakuta, Y.; Sugano, M.; Hirano, K. Biodiesel Production from Waste Animal Fats Using Pyrolysis Method. *Fuel Processing Technology* **2012**, *94*, 47–52, doi:10.1016/j.fuproc.2011.10.004.

114. Beims, R.F.; Botton, V.; Ender, L.; Scharf, D.R.; Simionatto, E.L.; Meier, H.F.; Wiggers, V.R. Effect of Degree of Triglyceride Unsaturation on Aromatics Content in Bio-Oil. *Fuel* **2018**, *217*, 175–184, doi:10.1016/J.FUEL.2017.12.109.
115. Maher, K.D.; Kirkwood, K.M.; Gray, M.R.; Bressler, D.C. Pyrolytic Decarboxylation and Cracking of Stearic Acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 5328–5336, doi:10.1021/IE0714551/ASSET/IMAGES/LARGE/IE-2007-014551_0002.JPEG.
116. Santos, A.L.F.; Martins, D.U.; Iha, O.K.; Ribeiro, R.A.M.; Quirino, R.L.; Suarez, P.A.Z. Agro-Industrial Residues as Low-Price Feedstock for Diesel-like Fuel Production by Thermal Cracking. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 6157–6162, doi:10.1016/J.BIORTECH.2010.02.100.
117. Wiggers, V.R.; Wisniewski, A.; Madureira, L.A.S.; Barros, A.A.C.; Meier, H.F. Biofuels from Waste Fish Oil Pyrolysis: Continuous Production in a Pilot Plant. *Fuel* **2009**, *88*, 2135–2141, doi:10.1016/J.FUEL.2009.02.006.
118. Reza, M.S.; Azad, A.K.; Bakar, M.S.A.; Karim, M.R.; Sharifpur, M.; Taweekun, J. Evaluation of Thermochemical Characteristics and Pyrolysis of Fish Processing Waste for Renewable Energy Feedstock. *Sustainability* **2022**, *Vol. 14, Page 1203* **2022**, *14*, 1203, doi:10.3390/SU14031203.
119. Smith, J.; Garcia-Perez, M.; Das, K.C. Producing Fuel and Specialty Chemicals from the Slow Pyrolysis of Poultry DAF Skimmings. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, *86*, 115–121, doi:10.1016/J.JAAP.2009.04.010.
120. Rocha de Castro, D.; da Silva Ribeiro, H.; Hamoy Guerreiro, L.; Pinto Bernar, L.; Jonatan Bremer, S.; Costa Santo, M.; da Silva Almeida, H.; Duvoisin, S.; Pizarro Borges, L.; Teixeira Machado, N. Production of Fuel-Like Fractions by Fractional Distillation of Bio-Oil from Açaí (*Euterpe Oleracea* Mart.) Seeds Pyrolysis. *Energies (Basel)* **2021**, *14*, 3713, doi:10.3390/en14133713.
121. Pereira, L.M.; Machado, N.T.; Almeida, H. da S.; Assunção, F.P. da C.; Rosa Junior, L. dos S. Caracterização de Biocarvão via Craqueamento Térmico Catalítico a Partir Do Blend Do Lodo de Esgoto e Gordura Residual Em Escala Piloto. *Brazilian Journal of Development* **2020**, *6*, 1502–1509, doi:10.34117/bjdv6n1-102.
122. Ong, H.C.; Chen, W.-H.; Farooq, A.; Gan, Y.Y.; Lee, K.T.; Ashokkumar, V. Catalytic Thermochemical Conversion of Biomass for Biofuel Production: A Comprehensive Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *113*, 109266, doi:10.1016/j.rser.2019.109266.
123. Riyadhhi, A.; Yulizar, Y.; Susanto, B.H. Catalytic Conversion of Beef Tallow with MgO Derived from MgCO₃ for Biofuels Production. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2020**, *902*, doi:10.1088/1757-899X/902/1/012049.
124. Buzetzi, E.; Sidorová, K.; Cvenegrošová, Z.; Cvenegroš, J. Effects of Oil Type on Products Obtained by Cracking of Oils and Fats. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 2041–2047, doi:10.1016/J.FUPROC.2011.06.005.
125. Lu, Q.; Zhang, Y.; Tang, Z.; Li, W.Z.; Zhu, X.F. Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors with Titania and Zirconia/Titania Based Catalysts. *Fuel* **2010**, *89*, 2096–2103, doi:10.1016/J.FUEL.2010.02.030.

126. Li, G.; Yan, L.; Zhao, R.; Li, F. Improving Aromatic Hydrocarbons Yield from Coal Pyrolysis Volatile Products over HZSM-5 and Mo-Modified HZSM-5. *Fuel* **2014**, *130*, 154–159, doi:10.1016/j.fuel.2014.04.027.
127. Ren, X.-Y.; Cao, J.-P.; Zhao, X.-Y.; Yang, Z.; Liu, T.-L.; Fan, X.; Zhao, Y.-P.; Wei, X.-Y. Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapors from Lignite over Mono/Bimetal-Loaded Mesoporous HZSM-5. *Fuel* **2018**, *218*, 33–40, doi:10.1016/j.fuel.2018.01.017.
128. Liu, T.L.; Cao, J.P.; Zhao, X.Y.; Wang, J.X.; Ren, X.Y.; Fan, X.; Zhao, Y.P.; Wei, X.Y. In Situ Upgrading of Shengli Lignite Pyrolysis Vapors over Metal-Loaded HZSM-5 Catalyst. *Fuel Processing Technology* **2017**, *160*, 19–26, doi:10.1016/J.FUPROC.2017.02.012.
129. Yan, L.J.; Kong, X.J.; Zhao, R.F.; Li, F.; Xie, K.C. Catalytic Upgrading of Gaseous Tars over Zeolite Catalysts during Coal Pyrolysis. *Fuel Processing Technology* **2015**, *138*, 424–429, doi:10.1016/J.FUPROC.2015.05.030.
130. Yang, Z.; Cao, J.P.; Ren, X.Y.; Zhao, X.Y.; Liu, S.N.; Guo, Z.X.; Shen, W.Z.; Bai, J.; Wei, X.Y. Preparation of Hierarchical HZSM-5 Based Sulfated Zirconium Solid Acid Catalyst for Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapors from Lignite Pyrolysis. *Fuel* **2019**, *237*, 1079–1085, doi:10.1016/J.FUEL.2018.10.049.
131. Yaman, E.; Yargic, A.S.; Ozbay, N.; Uzun, B.B.; Kalogiannis, K.G.; Stefanidis, S.D.; Pachatouridou, E.P.; Iliopoulou, E.F.; Lappas, A.A. Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapours: Effect of Catalyst Support and Metal Type on Phenolic Content of Bio-Oil. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *185*, 52–61, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2018.03.033.
132. Fan, Y.; Cai, Y.; Li, X.; Yu, N.; Yin, H. Catalytic Upgrading of Pyrolytic Vapors from the Vacuum Pyrolysis of Rape Straw over Nanocrystalline HZSM-5 Zeolite in a Two-Stage Fixed-Bed Reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, *108*, 185–195, doi:10.1016/J.JAAP.2014.05.001.
133. Zheng, Y.; Wang, F.; Yang, X.; Huang, Y.; Liu, C.; Zheng, Z.; Gu, J. Study on Aromatics Production via the Catalytic Pyrolysis Vapor Upgrading of Biomass Using Metal-Loaded Modified H-ZSM-5. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2017**, *126*, 169–179, doi:10.1016/J.JAAP.2017.06.011.
134. Ren, X.Y.; Cao, J.P.; Zhao, X.Y.; Shen, W.Z.; Wei, X.Y. Increasing Light Aromatic Products during Upgrading of Lignite Pyrolysis Vapor over Co-Modified HZSM-5. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2018**, *130*, 190–197, doi:10.1016/J.JAAP.2018.01.010.
135. Cai, Y.; Fan, Y.; Li, X.; Chen, L.; Wang, J. Preparation of Refined Bio-Oil by Catalytic Transformation of Vapors Derived from Vacuum Pyrolysis of Rape Straw over Modified HZSM-5. *Energy* **2016**, *102*, 95–105, doi:10.1016/J.ENERGY.2016.02.051.
136. Zhang, S.; Zhang, H.; Liu, X.; Zhu, S.; Hu, L.; Zhang, Q. Upgrading of Bio-Oil from Catalytic Pyrolysis of Pretreated Rice Husk over Fe-Modified ZSM-5 Zeolite Catalyst. *Fuel Processing Technology* **2018**, *175*, 17–25, doi:10.1016/J.FUPROC.2018.03.002.
137. Iliopoulou, E.F.; Stefanidis, S.D.; Kalogiannis, K.G.; Delimitis, A.; Lappas, A.A.; Triantafyllidis, K.S. Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapors Using Transition Metal-Modified ZSM-5 Zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *127*, 281–290, doi:10.1016/J.APCATB.2012.08.030.

138. Li, X.; Zhang, X.; Shao, S.; Dong, L.; Zhang, J.; Hu, C.; Cai, Y. Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapor from Rape Straw in a Vacuum Pyrolysis System over La/HZSM-5 with Hierarchical Structure. *Bioresource Technology* **2018**, *259*, 191–197, doi:10.1016/J.BIORTECH.2018.03.046.
139. Nguyen, T.S.; Zabeti, M.; Lefferts, L.; Brem, G.; Seshan, K. Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapours Using Faujasite Zeolite Catalysts. *Biomass and Bioenergy* **2013**, *48*, 100–110, doi:10.1016/J.BIOMBIOE.2012.10.024.
140. Triantafyllidis, K.S.; Iliopoulou, E.F.; Antonakou, E. v.; Lappas, A.A.; Wang, H.; Pinnavaia, T.J. Hydrothermally Stable Mesoporous Aluminosilicates (MSU-S) Assembled from Zeolite Seeds as Catalysts for Biomass Pyrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *99*, 132–139, doi:10.1016/J.MICROMESO.2006.09.019.
141. Li, X.; Dong, L.; Zhang, J.; Hu, C.; Zhang, X.; Cai, Y.; Shao, S. In-Situ Catalytic Upgrading of Biomass-Derived Vapors Using HZSM-5 and MCM-41: Effects of Mixing Ratios on Bio-Oil Preparation. *Journal of the Energy Institute* **2019**, *92*, 136–143, doi:10.1016/J.JOEI.2017.10.015.
142. Ren, X.-Y.; Feng, X.-B.; Cao, J.-P.; Tang, W.; Wang, Z.-H.; Yang, Z.; Zhao, J.-P.; Zhang, L.-Y.; Wang, Y.-J.; Zhao, X.-Y. Catalytic Conversion of Coal and Biomass Volatiles: A Review. *Energy & Fuels* **2020**, *34*, 10307–10363, doi:10.1021/acs.energyfuels.0c01432.
143. Mukarakate, C.; Watson, M.J.; ten Dam, J.; Baucherel, X.; Budhi, S.; Yung, M.M.; Ben, H.; Lisa, K.; Baldwin, R.M.; Nimlos, M.R. Upgrading Biomass Pyrolysis Vapors over β -Zeolites: Role of Silica-to-Alumina Ratio. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 4891–4905, doi:10.1039/C4GC01425A.
144. Engtrakul, C.; Mukarakate, C.; Starace, A.K.; Magrini, K.A.; Rogers, A.K.; Yung, M.M. Effect of ZSM-5 Acidity on Aromatic Product Selectivity during Upgrading of Pine Pyrolysis Vapors. *Catalysis Today* **2016**, *269*, 175–181, doi:10.1016/J.CATTOD.2015.10.032.
145. Ren, X.Y.; Zhao, S.X.; Cao, J.P.; Zhao, X.Y.; Feng, X.B.; Li, Y.; Zhang, J.; Wang, Z.H.; Bai, H.C. Effect of Coal Ranks on Light Aromatics Production during Reforming of Pyrolysis Volatiles over HZSM-5 under Ar and H₂-Assisted Atmospheres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2020**, *152*, 104958, doi:10.1016/J.JAAP.2020.104958.
146. Mante, O.D.; Rodriguez, J.A.; Senanayake, S.D.; Babu, S.P. Catalytic Conversion of Biomass Pyrolysis Vapors into Hydrocarbon Fuel Precursors. *Green Chemistry* **2015**, *17*, 2362–2368, doi:10.1039/C4GC02238F.
147. Balasundram, V.; Ibrahim, N.; Kasmani, R.M.; Isha, R.; Hamid, M.K.A.; Hasbullah, H.; Ali, R.R. Catalytic Upgrading of Sugarcane Bagasse Pyrolysis Vapours over Rare Earth Metal (Ce) Loaded HZSM-5: Effect of Catalyst to Biomass Ratio on the Organic Compounds in Pyrolysis Oil. *Applied Energy* **2018**, *220*, 787–799, doi:10.1016/J.APENERGY.2018.03.141.
148. Khalil, U.; Vongsvivut, J.; Shahabuddin, M.; Samudrala, S.P.; Srivatsa, S.C.; Bhattacharya, S. A Study on the Performance of Coke Resistant Cerium Modified Zeolite Y Catalyst for the Pyrolysis of Scrap Tyres in a Two-Stage Fixed Bed Reactor. *Waste Management* **2020**, *102*, 139–148, doi:10.1016/J.WASMAN.2019.10.029.

149. Nishu; Liu, R.; Rahman, M.M.; Sarker, M.; Chai, M.; Li, C.; Cai, J. A Review on the Catalytic Pyrolysis of Biomass for the Bio-Oil Production with ZSM-5: Focus on Structure. *Fuel Processing Technology* **2020**, *199*, 106301, doi:10.1016/J.FUPROC.2019.106301.
150. Fan, L.; Chen, P.; Zhou, N.; Liu, S.; Zhang, Y.; Liu, Y.; Wang, Y.; Omar, M.M.; Peng, P.; Addy, M.; et al. In-Situ and Ex-Situ Catalytic Upgrading of Vapors from Microwave-Assisted Pyrolysis of Lignin. *Bioresource Technology* **2018**, *247*, 851–858, doi:10.1016/J.BIORTECH.2017.09.200.
151. Zhou, N.; Liu, S.; Zhang, Y.; Fan, L.; Cheng, Y.; Wang, Y.; Liu, Y.; Chen, P.; Ruan, R. Silicon Carbide Foam Supported ZSM-5 Composite Catalyst for Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass. *Bioresource Technology* **2018**, *267*, 257–264, doi:10.1016/J.BIORTECH.2018.07.007.
152. Ren, X.-Y.; Cao, J.-P.; Li, Y.; He, Z.-M.; Zhao, X.-Y.; Liu, T.-L.; Feng, X.-B.; Zhao, Y.-P.; Bai, H.-C.; Zhang, J.; et al. Formation of Light Aromatics and Coke during Catalytic Reforming of Biopolymer-Derived Volatiles over HZSM-5. *Cite This: Ind. Eng. Chem. Res* **2021**, *60*, 12521–12533, doi:10.1021/acs.iecr.1c01832.
153. Hu, C.; Xiao, R.; Zhang, H. Ex-Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass over HZSM-5 in a Two-Stage Fluidized-Bed/Fixed-Bed Combination Reactor. *Bioresource Technology* **2017**, *243*, 1133–1140, doi:10.1016/J.BIORTECH.2017.07.011.
154. Lv, P.; Yan, L.; Liu, Y.; Wang, M.; Bao, W.; Li, F. Catalytic Upgrading of Coal Pyrolysis Gaseous Tar over Hierarchical Y-Type Zeolites Synthesized Using a Microwave Hydrothermal Method. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2019**, *58*, 21817–21826, doi:10.1021/ACS.IECR.9B03347/ASSET/IMAGES/LARGE/IE9B03347_0002.JPEG.
155. Asadieraghi, M.; Ashri Wan Daud, W.M.; Abbas, H.F. Heterogeneous Catalysts for Advanced Bio-Fuel Production through Catalytic Biomass Pyrolysis Vapor Upgrading: A Review. *RSC Advances* **2015**, *5*, 22234–22255.
156. Zhang, L.-Y.; Cao, J.-P.; Ren, X.-Y.; Feng, X.-B.; Wang, J.-X.; He, Z.-M.; Liu, T.-L.; Yang, Z.; Zhao, X.-Y.; Bai, H.-C. Catalytic Upgrading of Cellulose Pyrolysis Volatiles over Ce Modified Hierarchical ZSM-5 Zeolite: Insight into the Effect of Acid Properties on Light Aromatics and Catalyst Stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2022**, *61*, 287–298, doi:10.1021/acs.iecr.1c04081.
157. Valois, F.P.; Cardoso, A.R.B.; Neto, R. da C.F.; Pereira, L.M.; Lhamas, D.E.L.; Mota, S.A.P. da; Almeida, H. da S.; Borges, L.E.P.; Machado, N.T.; Santos, M.C. Craqueamento Termo-Catalítico Da Borra de Neutralização Do Óleo de Palma Utilizando-Se CaCO₃ Como Catalisador / Thermal Catalytic Cracking of Soap Phase Residue of Neutralization Process of Palm Oil Using CaCO₃ as Catalyst. *Brazilian Journal of Development* **2021**, *7*, 59461–59481, doi:10.34117/bjdv7n6-371.
158. Varuvel, E.G.; Mrad, N.; Tazerout, M.; Aloui, F. Assessment of Liquid Fuel (Bio-Oil) Production from Waste Fish Fat and Utilization in Diesel Engine. *Applied Energy* **2012**, *100*, 249–257, doi:10.1016/J.APENERGY.2012.05.035.
159. Serrão, A.C.M.; Silva, C.M.S.; Assunção, F.P. da C.; Ribeiro, H.J. da S.; Santos, M.C.; Almeida, H. da S.; Junior, S.D.; Borges, L.E.P.; Castro, D.A.R. de; Machado, N.T. ANÁLISE

DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE SEMENTES DE AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA, MART): INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO E NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIO-ÓLEO / PROCESS ANALYSIS OF PYROLYSE OF AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA, MART) SEE. *Brazilian Journal of Development* **2021**, *7*, 18200–18220, doi:10.34117/bjdv7n2-453.

160. Thakur, A.K.; Sathyamurthy, R.; Velraj, R.; Lynch, I.; Saidur, R.; Pandey, A.K.; Sharshir, S.W.; Ma, Z.; GaneshKumar, P.; Kabeel, A.E. Sea-Water Desalination Using a Desalting Unit Integrated with a Parabolic Trough Collector and Activated Carbon Pellets as Energy Storage Medium. *Desalination* **2021**, *516*, 115217, doi:10.1016/j.desal.2021.115217.
161. Appleby, W.G.; Gibson, J.W.; Good, G.M. Coke Formation in Catalytic Cracking. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1962**, *1*, 102–110, doi:10.1021/i260002a006.
162. Fertani-Gmati, M.; Brahim, K.; Khattech, I.; Jemal, M. Thermochemistry and Kinetics of Silica Dissolution in NaOH Solutions: Effect of the Alkali Concentration. *Thermochimica Acta* **2014**, *594*, 58–67, doi:10.1016/j.tca.2014.09.003.
163. Machado, A. da S.; Mexias, A.S.; Vilela, A.C.F.; Osório, E. QUANTIFICAÇÃO POR DRX DOS COMPONENTES CARBONOSOS PRESENTES NO PÓ DE BALÃO DO ALTO FORNO. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais* **2011**, *8*, 254–260, doi:10.4322/tmm.2011.040.
164. Varela, M.L.; Nascimento, R.M. do; Martinelli, A.E.; Hotza, D.; Melo, D.M.A.; Melo, M.A.F. Otimização de Uma Metodologia Para Análise Mineralógica Racional de Argilominerais. *Cerâmica* **2005**, *51*, 388–392, doi:10.1590/S0366-69132005000400013.
165. Melchor, J.J.; Fortes, I.C.P. Bio-Oil Production by Pyrolysis of Metal Soaps Derived from Macauba Pulp Oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2018**, *135*, 101–110, doi:10.1016/j.jaap.2018.09.013.
166. Renz, M. Ketonization of Carboxylic Acids by Decarboxylation: Mechanism and Scope. *European Journal of Organic Chemistry* **2005**, *2005*, 979–988, doi:10.1002/EJOC.200400546.

Apêndice

Table S1 Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by pyrolysis of residual fat at 400 °C, 1.0 atm, 50 min, using a pyrolysis reactor of 2.0 L, in semi-pilot scale.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT [min]	CAS	w _i (area.%)

Alkanes

Heptane	4.504	142-82-5	0.650
Octane	6.803	111-65-9	0.874
Nonane	9.723	111-84-2	0.899
Decane	12.913	124-18-5	0.506
Undecane	16.107	112-40-3	0.730
Dodecane	19.180	112-40-3	1.036
Tridecane	22.100	629-50-5	2.506
Tetradecane	24.860	629-59-4	2.255
Pentadecane	27.454	629-62-9	6.816
Hexadecane	29.961	544-76-3	1.947
Heptadecane	32.416	629-78-7	5.106

Σ (Area.%) = **23.325**

Alkenes

1-Heptene	4.350	592-76-7	0.806
1-Octene	6.572	111-66-0	0.573
1-Nonene	9.457	124-11-8	0.550
1-Decene	12.633	872-05-9	0.614
1-Undecene	15.841	821-95-4	1.181
5-Undecene	16.243	4941-53-1	1.405
2-Undecene, (E)-	16.553	693-61-8	0.654
1-Dodecene	18.937	112-41-4	1.036

4-Undecene, 3-methyl-, (Z)-	19.314	74645-87-7	0.149
1-Tridecene	21.871	2437-56-1	1.803
1-Tetradecene	24.654	1120-36-1	2.696
1-Pentadecene	27.274	13360-61-7	2.629
7-Hexadecene, (Z)-	29.596	35507-09-6	1.228
Cetene	29.775	629-73-2	2.335
8-Heptadecene	32.036	54290-12-9	5.181
1-Heptadecene	32.290	6765-39-5	1.815
1-Octadecene	33.832	112-88-9	2.572
9-Hexacosene	53.020	71502-22-2	5.454
Σ (Area.%) =			32.681
Alkynes			
13-Hexacosyne	52.535	34291-68-4	4.524
Σ (Area.%) =			4.524
Ring-containing Alkanes			
Cyclopentane, nonyl-	26.403	2882-98-6	0.357
n-Nonylcyclohexane	29.112	2883-02-5	0.744
Cyclotetracosane	48.767	297-03-0	10.319
Σ (Area.%) =			11.420
Carboxylic Acids			
Propanoic acid	3.975	79-09-4	0.162
Butanoic acid	5.903	107-92-6	0.212
Pentanoic acid	8.654	109-52-4	0.416
Hexanoic acid	11.760	142-62-1	0.615
Heptanoic acid	14.895	111-14-8	0.776
Octanoic acid	17.979	124-07-2	1.265

Nonanoic acid	20.903	112-05-0	0.650
n-Decanoic acid	23.737	334-48-5	5.432
Tetradecanoic acid	33.451	544-63-8	2.250
n-Hexadecanoic acid	38.011	57-10-3	9.238
Oleic Acid	44.012	112-80-1	1.051
Σ (Area.%) =			23.657
Ketones			
2-Heptadecanone	36.536	2922-51-2	1.596
Σ (Area.%) =			1.596
Alcohols			
Behenic alcohol	45.115	661-19-8	1.835
Σ (Area.%) =			1.835
Aldehydes			
2H-Pyran-2-carboxaldehyde, 3,4-dihydro-	13.967	100-73-2	0.381
Σ (Area.%) =			0.381
Non-identified compounds			0.581
Σ (Area.%) =			0.581
Total			100.000

Table S2: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by pyrolysis of residual fat at 400 °C, 1.0 atm, 60 min, using a pyrolysis reactor of 2.0 L, in semi-pilot scale.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT [min]	CAS	w _i (area.%)
Alkanes			
Heptane	4.498	142-82-5	1.283
Octane	6.788	111-65-9	1.933
Nonane	9.704	111-84-2	1.824
Decane	12.885	124-18-5	1.431
Undecane	16.080	112-40-3	1.826
Dodecane	19.157	112-40-3	2.631
Tridecane	22.076	629-50-5	4.698
Tetradecane	24.830	629-59-4	5.921
Pentadecane	27.431	629-62-9	10.059
Heptadecane	32.395	629-78-7	7.653
Σ (Area.%) =			39.259
Alkenes			
1-Heptene	4.339	592-76-7	1.168
1-Octene	6.555	111-66-0	1.188
1-Nonene	9.444	124-11-8	1.312
1-Decene	12.611	872-05-9	1.246
1-Undecene	15.821	821-95-4	1.774
5-Undecene	16.222	4941-53-1	0.625
2-Undecene, (E)-	16.538	693-61-8	0.240
1-Dodecene	18.908	112-41-4	2.146
1-Tridecene	21.851	2437-56-1	4.074
1-Tetradecene	24.625	1120-36-1	5.538

1-Pentadecene	27.246	13360-61-7	6.459
1-Heptadecene	32.269	6765-39-5	4.146
9-Hexacosene	52.987	71502-22-2	7.648
Σ (Area.%) =			37.564
Ring-containing Alkanes			
Cyclopentane, nonyl-	26.383	2882-98-6	0.465
n-Nonylcyclohexane	29.076	2883-02-5	0.966
Cyclotetracosane	48.830	297-03-0	10.261
Σ (Area.%) =			11.692
Carboxylic Acids			
n-Decanoic acid	23.651	334-48-5	1.45
n-Hexadecanoic acid	37.942	57-10-3	2.896
Σ (Area.%) =			4.346
Ketones			
2-Heptadecanone	36.518	2922-51-2	3.316
2-Nonadecanone	42.888	629-66-3	1.827
Σ (Area.%) =			5.143
Non-identified compounds			1.994
Σ (Area.%) =			1.994
Total			100.000

Table S3: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by pyrolysis of residual fat at 400 °C, 1.0 atm, 70 min, using a pyrolysis reactor of 2.0 L, in semi-pilot scale.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT [min]	CAS	w _i (area.%)
Alkanes			
Heptane	4.476	142-82-5	0.820
Octane	6.786	111-65-9	1.537
Nonane	9.703	111-84-2	1.988
Decane	12.891	124-18-5	2.228
Undecane	16.083	112-40-3	2.833
Dodecane	19.159	112-40-3	3.581
Tridecane	22.083	629-50-5	4.955
Tetradecane	24.839	629-59-4	5.587
Pentadecane	27.444	629-62-9	7.414
Hexadecane	29.940	544-76-3	5.420
Heptadecane	32.403	629-78-7	6.542
Octadecane	34.227	593-45-3	2.012
Σ (Area.%) =			44.917
Alkenes			
1-Heptene	4.328	592-76-7	0.988
1-Hexene, 3-methyl-	4.615	3404-61-3	0.116
1-Octene	6.559	111-66-0	1.477
2-Octene	6.938	111-67-1	0.111
1-Nonene	9.438	124-11-8	1.971
1-Decene	12.614	872-05-9	2.438
1-Undecene	15.822	821-95-4	3.310
5-Undecene	16.221	4941-53-1	0.431

1-Dodecene	18.918	112-41-4	3.802
1-Tridecene	21.857	2437-56-1	5.165
1-Tetradecene	24.635	1120-36-1	6.067
1-Pentadecene	27.257	13360-61-7	7.935
Cetene	29.758	629-73-2	5.675
1-Heptadecene	32.278	6765-39-5	6.000
Σ (Area.%) =			45.486
Ring-containing Alkenes			
Cyclopentene, 1-methyl-	3.755	693-89-0	0.157
Cyclopentane, ethyl-	5.371	1640-89-7	0.057
1-Ethylcyclopentene	5.803	2146-38-5	0.077
Σ (Area.%) =			0.291
Ketones			
4-hydroxy-2-butanone	3.155	590-90-9	0.080
2-Heptadecanone	36.520	2922-51-2	4.292
3-Octadecanone	39.129	18261-92-2	1.592
2-Nonadecanone	42.894	629-66-3	3.070
Σ (Area.%) =			9.034
Total			100.000

Table S4: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by pyrolysis of residual fat at 400 °C, 1.0 atm, 80 min, using a pyrolysis reactor of 2.0 L, in semi-pilot scale.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT [min]	CAS	w _i (area.%)
Alkanes			
Heptane	4.498	142-82-5	0.912
Octane	6.788	111-65-9	1.578
Nonane	9.706	111-84-2	1.930
Decane	12.889	124-18-5	2.057
Undecane	16.081	112-40-3	2.837
Dodecane	19.153	112-40-3	3.865
Tridecane	22.076	629-50-5	6.103
Tetradecane	24.832	629-59-4	7.563
Pentadecane	27.432	629-62-9	10.296
Hexadecane	29.933	544-76-3	6.481
Heptadecane	32.396	629-78-7	7.150
Octadecane	34.228	593-45-3	1.255
Σ (Area.%) =			52.027
Alkenes			
1-Heptene	4.339	592-76-7	0.850
1-Octene	6.559	111-66-0	1.158
1-Nonene	9.441	124-11-8	1.469
1-Decene	12.613	872-05-9	1.862
1-Undecene	15.818	821-95-4	2.699
5-Undecene	16.220	4941-53-1	0.323
1-Dodecene	18.912	112-41-4	3.173
1-Tridecene	21.850	2437-56-1	5.087

1-Tetradecene	24.625	1120-36-1	6.239
		13360-61-	
1-Pentadecene	27.249	7	7.534
Cetene	29.752	629-73-2	5.246
1-Heptadecene	32.272	6765-39-5	4.657
		54290-12-	
8-Heptadecene	32.721	9	0.295
Σ (Area.%) =			40.592
Ring-containing Alkanes			
n-Nonylcyclohexane	29.083	2883-02-5	1.334
Σ (Area.%) =			1.334
Ring-containing Alkenes			
		114614-	
1-Cyclohexylnonene	29.548	84-5	1.184
Σ (Area.%) =			1.184
Ketones			
2-Heptadecanone	36.515	2922-51-2	2.858
		18261-92-	
3-Octadecanone	39.134	2	0.690
2-Nonadecanone	42.885	629-66-3	1.317
Σ (Area.%) =			4.865
Total			100.000

Table S5: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by catalytic upgrading of residual fat pyrolysis vapors at 400 °C, 1.0 atm, 5.0% (wt.) activated carbon pellets impregnated with 10.0 M NaOH, 50 min, using a catalyst fixed-bed reactor, in semi-pilot scale two-stage reactor of 2.0 L.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT [min]	CAS	w _i (area.%)
Alkanes			
Octane	6.802	111-65-9	0.074
Nonane	9.731	111-84-2	0.785
Decane	12.909	124-18-5	0.187
Undecane	16.092	1120-21-4	0.221
Dodecane	19.171	112-40-3	0.245
Tridecane	22.091	629-50-5	0.614
Tetradecane	24.846	629-59-4	0.359
Pentadecane	27.448	629-62-9	2.005
Hexadecane	29.944	544-76-3	0.400
Heptadecane	32.405	629-78-7	1.821
Σ (Area.%) =			6.711
Alkenes			
1-Octene	6.573	111-66-0	0.107
1-Nonene	9.457	124-11-8	0.310
1-Decene	12.632	872-05-9	0.604
1-Undecene	15.835	821-95-4	0.602
5-Undecene	16.236	4941-53-1	0.404
1-Dodecene	18.931	112-41-4	0.510
1-Tridecene	21.871	2437-56-1	0.760
1-Tetradecene	24.641	1120-36-1	0.960

1-Pentadecene	27.260	13360-61-7	1.146
Cetene	29.763	629-73-2	0.674
1-Heptadecene	32.026	6765-39-5	1.351
8-Heptadecene	32.117	54290-12-9	0.625
9-Hexacosene	52.893	71502-22-2	2.443
Σ (Area.%) =			10.496
Alkynes			
11-Hexacosyne	52.368	34291-69-5	3.234
Σ (Area.%) =			3.234
Ring-containing Alkanes			
Cyclotetracosane	48.751	297-03-0	3.993
Σ (Area.%) =			3.993
Ring-containing Alkanes			
1H-Indene, 1-ethylidene-	22.773	2471-83-2	1.254
Σ (Area.%) =			1.254
Aromatic Hydrocarbons			
Naphthalene	19.490	91-20-3	1.231
Anthracene	35.142	120-12-7	0.937
Σ (Area.%) =			2.168
Carboxylic Acids			
Butanoic acid	5.912	107-92-6	0.088
Pentanoic acid	8.676	109-52-4	0.170
Hexanoic acid	11.765	142-62-1	0.514
6-Heptenoic Acid	14.660	1119-60-4	0.417
Heptanoic Acid	14.867	111-14-8	0.807
Octanoic acid	17.983	124-07-2	1.076
Nonanoic acid	20.882	112-05-0	0.680

n-Decanoic acid	23.758	334-48-5	5.232
Dodecanoic acid	28.834	143-07-7	0.333
Tetradecanoic acid	33.452	544-63-8	5.521
Pentadecanoic acid	34.662	1002-84-2	2.419
Palmitoleic acid	37.490	373-49-9	1.793
n-Hexadecanoic acid	38.030	57-10-3	24.867
Oleic Acid	44.018	112-80-1	13.899
Octadecanoic acid	44.616	57-11-4	13.232
Σ (Area.%) =			71.048
Ketones			
2-Heptadecanone	36.526	2922-51-2	1.098
Σ (Area.%) =			1.098
Total			100.000

Table S6: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by catalytic upgrading of residual fat pyrolysis vapors at 400 °C, 1.0 atm, 5.0% (wt.) activated carbon pellets impregnated with 10.0 M NaOH, 60 min, using a catalyst fixed-bed reactor, in semi-pilot scale two-stage reactor of 2.0 L.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT [min]	CAS	w _i (area.%)
Alkanes			
Heptane	4.498	142-82-5	0.073
Octane	6.785	111-65-9	0.172
Nonane	9.711	111-84-2	0.798
Decane	12.884	124-18-5	0.415
Undecane	16.077	1120-21-4	0.269
Dodecane	19.155	112-40-3	0.322
Tridecane	22.070	629-50-5	0.866
Tetradecane	24.827	629-59-4	0.665
Pentadecane	27.429	629-62-9	3.153
Hexadecane	29.924	544-76-3	0.614
Heptadecane	32.395	629-78-7	2.823
Σ (Area.%) =			10.170
Alkenes			
1-Heptene	4.340	592-76-7	0.125
1-Octene	6.650	111-66-0	0.212
1-Nonene	9.439	124-11-8	0.414
1-Decene	12.611	872-05-9	0.698
1-Undecene	15.816	821-95-4	0.705
5-Undecene	16.220	4941-53-1	0.380
2-Undecene, (Z)-	16.535	821-96-5	0.209

1-Dodecene	18.910	112-41-4	0.732
1-Tridecene	21.853	2437-56-1	0.953
1-Tetradecene	24.624	1120-36-1	1.384
1-Pentadecene	27.245	13360-61-7	1.715
Cetene	29.742	629-73-2	0.988
1-Heptadecene	32.009	6765-39-5	1.236
8-Heptadecene	32.099	54290-12-9	0.974
1-Octadecene	33.811	112-88-9	1.761
1-Docosene	45.074	1599-67-3	4.906
9-Tricosene, (Z)-	47.143	27519-02-4	2.099
9-Hexacosene	52.875	71502-22-2	6.891
Σ (Area.%) =			26.382
Alkynes			
2,4-Hexadiyne	3.973	2809-69-0	0.125
Σ (Area.%) =			0.125
Ring-containing Alkanes			
n-Nonylcyclohexane	29.082	2883-02-5	0.512
Cyclotetracosane	48.739	297-03-0	5.102
Σ (Area.%) =			5.614
Ring-containing Alkanes			
Cyclooctene	10.185	931-88-4	0.114
1H-Indene, 1-ethylidene-	22.752	2471-83-2	0.189
Σ (Area.%) =			0.303
Aromatic Hydrocarbons			
Naphthalene	19.473	91-20-3	0.438
Naphthalene, 2-methyl-	23.237	90-12-0	0.166
Phenanthrene	35.127	85-01-8	0.421

Σ (Area.%) = **1.025**

Carboxylic Acids

Butanoic acid	5.879	107-92-6	0.101
Pentanoic acid	8.636	109-52-4	0.148
Hexanoic acid	11.741	142-62-1	0.449
Heptanoic acid	14.883	111-14-8	1.105
Octanoic acid	17.973	124-07-2	1.605
8-Nonenoic acid	20.650	31642-67-8	0.212
Nonanoic acid	20.884	112-05-0	1.316
n-Decanoic acid	23.778	334-48-5	7.995
Undecanoic acid	26.307	112-37-8	1.245
Dodecanoic acid	28.816	143-07-7	0.359
Tetradecanoic acid	33.437	544-63-8	5.183
Pentadecanoic acid	34.836	1002-84-2	1.657
n-Hexadecanoic acid	39.010	57-10-3	20.020
Oleic Acid	43.980	112-80-1	5.717
Octadecanoic acid	44.594	57-11-4	6.901

Σ (Area.%) = **54.013**

Ketones

2-Heptadecanone	36.509	2922-51-2	1.202
2-Nonadecanone	42.875	629-66-3	0.616

Σ (Area.%) = **1.818**

Aldehydes

E-14-Hexadecenal	32.271	330207-53-9	0.550
------------------	--------	-------------	-------

Σ (Area.%) = **0.550**

Total **100.000**

Table S7: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by catalytic upgrading of residual fat pyrolysis vapors at 400 °C, 1.0 atm, 5.0% (wt.) activated carbon pellets impregnated with 10.0 M NaOH, 80 min, using a catalyst fixed-bed reactor, in semi-pilot scale two-stage reactor of 2.0 L.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT [min]	CAS	w _i (area.%)
Alkanes			
Octane	6.792	111-65-9	0.137
Nonane	9.709	111-84-2	1.099
Decane	12.887	124-18-5	0.277
Undecane	16.080	1120-21-4	0.373
Dodecane	19.157	112-40-3	0.585
Tridecane	22.077	629-50-5	1.275
Tetradecane	24.828	629-59-4	1.212
Pentadecane	27.431	629-62-9	4.405
Hexadecane	29.924	544-76-3	1.272
Heptadecane	32.395	629-78-7	4.417
Σ (Area.%) =			15.052
Alkenes			
1-Octene	6.564	111-66-0	0.199
1-Nonene	9.439	124-11-8	0.561
1-Decene	12.610	872-05-9	1.163
1-Undecene	15.816	821-95-4	1.315
5-Undecene	16.221	4941-53-1	0.587
1-Dodecene	18.911	112-41-4	1.621
1-Tridecene	21.849	2437-56-1	2.326
1-Tetradecene	24.625	1120-36-1	2.638

1-Pentadecene	27.246	13360-61-7	1.953
Cetene	29.747	629-73-2	1.742
1-Heptadecene	32.271	6765-39-5	3.917
1-Octadecene	34.098	112-88-9	0.735
9-Tricosene, (Z)-	47.146	27519-02-4	3.155
Z-12-Pentacosene	50.707		2.587
9-Hexacosene	52.979	71502-22-2	7.523
Σ (Area.%) =			32.022
Ring-containing Alkanes			
n-Octylidencyclohexane	26.908	137595-12-1	0.438
Σ (Area.%) =			0.438
Ring-containing Alkenes			
1H-Indene, 1-ethylidene-	22.758	2471-83-2	0.222
Σ (Area.%) =			0.222
Aromatic Hydrocarbons			
Naphthalene	19.481	91-20-3	0.509
Naphthalene, 2-methyl-	23.243	90-12-0	0.236
Σ (Area.%) =			0.745
Carboxylic Acids			
Propanoic acid	3.960	79-09-4	0.103
Butanoic acid	5.872	107-92-6	0.102
Pentanoic acid	8.614	109-52-4	0.156
Hexanoic acid	11.691	142-62-1	0.419
Heptanoic acid	14.840	111-14-8	0.971
7-Octenoic acid	17.704	18719-24-9	0.349
Octanoic acid	17.939	124-07-2	1.290

8-Nonenoic acid	20.657	31642-67-8	0.461
Nonanoic acid	20.885	112-05-0	1.907
n-Decanoic acid	23.710	334-48-5	5.151
Undecanoic acid	26.298	112-37-8	1.845
Dodecanoic acid	28.814	143-07-7	0.470
Tetradecanoic acid	33.421	544-63-8	3.782
n-Hexadecanoic acid	37.957	57-10-3	17.689
Octadecanoic acid	44.575	57-11-4	4.153
Σ (Area.%) =			38.848
Ketones			
2-Heptadecanone	36.504	2922-51-2	2.013
2-Nonadecanone	42.873	629-66-3	1.404
10-Nonadecanone	55.767	504-57-4	1.727
Σ (Area.%) =			5.144
Alcohols			
n-Tetracosanol-1	48.883	506-51-4	7.532
Σ (Area.%) =			7.532
Total			100.000

Table S8: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by GC-MS in bio-oil by catalytic upgrading of residual fat pyrolysis vapors at 400 °C, 1.0 atm, 5.0% (wt.) activated carbon pellets impregnated with 10.0 M NaOH, 100 min, using a catalyst fixed-bed reactor, in semi-pilot scale two-stage reactor of 2.0 L.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT [min]	CAS	w _i (area.%)
Alkanes			
Octane	6.789	111-65-9	0.130
Nonane	9.714	111-84-2	1.931
Decane	12.887	124-18-5	0.515
Undecane	16.081	1120-21-4	0.774
Dodecane	19.154	112-40-3	1.111
Tridecane	22.069	629-50-5	2.238
Tetradecane	24.831	629-59-4	2.295
Pentadecane	27.428	629-62-9	6.971
Hexadecane	29.928	544-76-3	2.511
Heptadecane	32.395	629-78-7	7.647
Σ (Area.%) =			26.123
Alkenes			
1-Octene	6.563	111-66-0	0.157
1-Nonene	9.439	124-11-8	0.696
1-Decene	12.615	872-05-9	1.999
1-Undecene	15.817	821-95-4	2.691
3-Undecene, (E)-	16.214	1002-68-2	0.690
4-Undecene, (E)-	16.528	693-62-9	0.597
1-Dodecene	18.910	112-41-4	3.526
1-Tridecene	21.849	2437-56-1	4.330
1-Tetradecene	24.624	1120-36-1	5.239

1-Pentadecene	27.243	13360-61-7	5.517
Cetene	29.743	629-73-2	3.564
1-Heptadecene	32.268	6765-39-5	2.792
Σ (Area.%) =			31.798
Ring-containing Alkenes			
1,4-Cyclohexadiene	3.625	628-41-1	0.296
2-Methylindene	18.199	2177-47-1	1.412
Σ (Area.%) =			1.708
Aromatic Hydrocarbons			
Naphthalene	19.478	91-20-3	3.057
Naphthalene, 1-methyl-	22.757	90-12-0	2.237
Naphthalene, 2-methyl-	23.245	91-57-6	2.032
Anthracene	35.116	120-12-7	1.373
Σ (Area.%) =			8.699
Carboxylic Acids			
Propanoic acid	3.955	79-09-4	0.161
Butanoic acid	5.864	107-92-6	0.186
Pentanoic acid	8.615	109-52-4	0.241
Hexanoic acid	11.685	142-62-1	0.582
6-Heptenoic Acid	14.619	1119-60-4	0.853
Heptanoic acid	14.836	111-14-8	1.606
Octanoic acid	17.908	124-07-2	1.042
8-Nonenoic acid	20.652	31642-67-8	0.732
Nonanoic acid	20.855	112-05-0	1.957
n-Decanoic acid	23.659	334-48-5	3.904
Tetradecanoic acid	33.415	544-63-8	3.167
n-Hexadecanoic acid	37.931	57-10-3	11.548
Σ (Area.%) =			25.976
Ketones			

2-Heptadecanone	36.509	2922-51-2	3.053
2-Nonadecanone	42.873	629-66-3	2.638
Σ (Area.%) =			5.691
Total			100.000

Table S9: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by GC-MS in bio-oil by catalytic upgrading of residual fat pyrolysis vapors at 400 °C, 1.0 atm, 7.5% (wt.) activated carbon pellets impregnated with 10.0 M NaOH, 70 min, using a catalyst fixed-bed reactor, in semi-pilot scale two-stage reactor of 2.0 L.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT[min]	CAS	w _i (area.%)
Alkanes			
Octane	6.784	111-65-9	0.09
Nonane	9.713	111-84-2	1.672
Decane	12.888	124-18-5	0.459
Undecane	16.079	1120-21-4	0.685
Dodecane	19.151	112-40-3	0.998
Tridecane	22.073	629-50-5	2.353
Tetradecane	24.828	629-59-4	1.706
Pentadecane	27.431	629-62-9	7.979
Hexadecane	29.923	544-76-3	1.42
Heptadecane	32.393	629-78-7	5.441
Σ (Area.%) =			22.803
Alkenes			
1-Octene	6.564	111-66-0	0.105
1-Nonene	9.440	124-11-8	0.574
1-Decene	12.611	872-05-9	1.696
1-Undecene	15.817	821-95-4	1.975
5-Undecene	16.218	4941-53-1	0.863
2-Undecene, (Z)-	16.528	821-96-5	0.458
1-Dodecene	18.915	112-41-4	2.346
1-Tridecene	21.852	2437-56-1	2.867
1-Tetradecene	24.627	1120-36-1	2.779
1-Pentadecene	27.243	13360-61-7	1.983
Cetene	29.746	629-73-2	1.48
8-Heptadecene	32.009	06/04/2579	3.284
1-Heptadecene	32.271	6765-39-5	0.907
Σ (Area.%) =			21.317
Ring containing Alkenes			
2-Methylindene	18.190	2177-47-1	0.998
Σ (Area.%) =			0.998
Aromatic Hydrocarbons			
Benzene, (1-methylethyl)-	10.700	98-82-8	0.225
Naphthalene	19.477	91-20-3	2.472
Naphthalene, 2-methyl-	22.755	91-57-6	1.119
Naphthalene, 1-methyl-	23.241	90-12-0	1.067
Phenanthrene	35.131	85-01-8	0.835
Σ (Area.%) =			5.718
Carboxylic Acids			
Propanoic acid	3.965	79-09-4	0.192

Butanoic acid	5.878	107-92-6	0.25
4-Pentenoic acid	8.409	591-80-0	0.133
Pentanoic acid	8.635	109-52-4	0.377
Hexanoic acid	11.736	142-62-1	1.033
6-Heptenoic acid	14.637	1119-60-4	0.988
Heptanoic Acid	14.843	111-14-8	2.018
Octanoic acid	17.960	124-07-2	3.041
8-Nonenoic acid	20.649	31642-67-8	0.667
Nonanoic acid	20.876	112-05-0	2.17
n-Decanoic acid	23.735	334-48-5	11.758
Undecanoic acid	26.308	112-37-8	0.667
Tetradecanoic acid	33.424	544-63-8	5.64
n-Hexadecanoic acid	37.944	57-10-3	17.581
Σ (Area.%) =			46.515
Ketones			
2-Heptadecanone	36.504	2922-51-2	1.825
Σ (Area.%) =			1.825
Non-identified Fraction			0.824
Total			100.000

Table S10: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by GC-MS in bio-oil by catalytic upgrading of residual fat pyrolysis vapors at 400 °C, 1.0 atm, 7.5% (wt.) activated carbon pellets impregnated with 10.0 M NaOH, 90 min, using a catalyst fixed-bed reactor, in semi-pilot scale two-stage reactor of 2.0 L.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT[min]	CAS	w _i (area.%)
Alkanes			
Octane	6.789	111-65-9	0.080
Nonane	9.717	111-84-2	1.776
Decane	12.890	124-18-5	0.434
Undecane	16.082	1120-21-4	0.643
Dodecane	19.155	112-40-3	0.902
Tridecane	22.074	629-50-5	2.210
Tetradecane	24.826	629-59-4	1.908
Pentadecane	27.428	629-62-9	7.919
Hexadecane	29.923	544-76-3	1.904
Heptadecane	32.390	629-78-7	6.940
Σ (Area.%) =			24.716
Alkenes			
2-Octene	6.560	111-67-1	0.104
1-Nonene	9.436	124-11-8	0.513
1-Decene	12.609	872-05-9	1.649
1-Undecene	15.820	821-95-4	1.975
2-Undecene, (E)-	16.220	693-61-8	0.716
1-Dodecene	18.910	112-41-4	2.607
1-Tridecene	21.850	2437-56-1	3.135
1-Tetradecene	24.625	1120-36-1	3.485
1-Pentadecene	27.244	13360-61-7	3.465
Cetene	29.747	629-73-2	1.834
8-Heptadecene	32.098	06/04/2579	0.834
1-Heptadecene	32.268	6765-39-5	1.283
Σ (Area.%) =			21.600
Ring containing Alkenes			
1,4-Cyclohexadiene	3.626	628-41-1	0.159
2-Methylindene	18.179	2177-47-1	1.218
Σ (Area.%) =			1.377
Aromatic Hydrocarbons			
Benzene, (1-methylethyl)-	10.701	98-82-8	0.239
Naphthalene	19.481	91-20-3	3.116
Naphthalene, 2-methyl-	22.753	91-57-6	1.588
Naphthalene, 1-methyl-	23.243	90-12-0	1.435
Naphthalene, 2-ethenyl-	25.007	827-54-3	0.397
Phenanthrene	35.128	85-01-8	1.039
Σ (Area.%) =			7.814
Carboxylic Acids			

Propanoic acid	3.973	79-09-4	0.307
Butanoic acid	5.871	107-92-6	0.277
4-Pentenoic acid	8.414	591-80-0	0.285
Pentanoic acid	8.634	109-52-4	0.377
5-Hexenoic acid	11.407	1577-22-6	0.484
Hexanoic acid	11.709	142-62-1	0.799
6-Heptenoic acid	14.628	1119-60-4	1.373
Heptanoic Acid	14.849	111-14-8	2.184
7-Octenoic acid	17.771	18719-24-9	0.997
Octanoic acid	17.949	124-07-2	2.361
8-Nonenoic acid	20.648	31642-67-8	1.044
Nonanoic acid	20.881	112-05-0	3.189
n-Decanoic acid	23.693	334-48-5	7.92
Undecanoic acid	26.298	112-37-8	1.903
Tetradecanoic acid	33.418	544-63-8	3.706
n-Hexadecanoic acid	37.940	57-10-3	12.438
Σ (Area.%) =			39.644
Alcohols			
Phenol	12.139	108-95-2	0.261
Σ (Area.%) =			0.261
Ketones			
2-Pentanone, 4-hydroxy-	7.250	4161-60-8	0.069
2-Heptadecanone	36.509	2922-51-2	1.658
2-Nonadecanone	42.882	629-66-3	0.863
Σ (Area.%) =			2.590
Non-identified Fraction			1.998
Total			100.000

Table S11: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by GC-MS in bio-oil by catalytic upgrading of residual fat pyrolysis vapors at 400 °C, 1.0 atm, 7.5% (wt.) activated carbon pellets impregnated with 10.0 M NaOH, 120 min, using a catalyst fixed-bed reactor, in semi-pilot scale two-stage reactor of 2.0 L.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT[min]	CAS	w _i % (Area)
Alkanes			
Octane	6.789	111-65-9	0.171
Nonane	9.709	111-84-2	1.376
Decane	12.890	124-18-5	0.651
Undecane	16.078	1120-21-4	0.908
Dodecane	19.154	112-40-3	1.167
Tridecane	22.071	629-50-5	2.860
Tetradecane	24.826	629-59-4	2.926
Pentadecane	27.430	629-62-9	12.811
Hexadecane	29.927	544-76-3	2.865
Heptadecane	32.396	629-78-7	10.433
Octadecane	34.221	593-45-3	0.457
Nonadecane	36.381	629-92-5	0.403
Cyclotetracosane	48.740	297-03-0	1.097
Σ (Area.%) =			38.125
Alkenes			
2-Octene	6.557	111-67-1	0.207
1-Nonene	9.439	124-11-8	0.802
1-Decene	12.612	872-05-9	1.478
1-Undecene	15.815	821-95-4	1.431
2-Undecene, ϵ -	16.222	693-61-8	0.567
2-Undecene, (Z)-	16.539	821-96-5	0.303
1-Dodecene	18.912	112-41-4	1.460
1-Tridecene	21.848	2437-56-1	2.268
1-Tetradecene	24.624	1120-36-1	3.493
1-Pentadecene	27.241	13360-61-7	3.481
Cetene	29.747	629-73-2	2.885
8-Heptadecene	32.009	06/04/2579	7.919
1-Heptadecene	32.715	6765-39-5	0.279
1-octadecene	33.819	112-88-9	1.512
1-Docosene	45.065	1599-67-3	0.901
Σ (Area.%) =			28.986
Aromatic Hydrocarbons			
Benzene, (1-methylethyl)-	10.702	98-82-8	0.181
Naphthalene	19.477	91-20-3	0.625
Phenanthrene	35.121	85-01-8	0.446
Σ (Area.%) =			1.252
Carboxylic Acids			
Propanoic acid	3.949	79-09-4	0.093

Butanoic acid	5.861	107-92-6	0.068
Hexanoic acid	11.682	142-62-1	0.316
Heptanoic Acid	14.830	111-14-8	0.808
Octanoic acid	17.939	124-07-2	1.540
Nonanoic acid	20.882	112-05-0	2.005
n-Decanoic acid	23.765	334-48-5	13.044
Undecanoic acid	26.307	112-37-8	1.047
Tetradecanoic acid	33.426	544-63-8	3.645
n-Hexadecanoic acid	37.935	57-10-3	5.177
Σ (Area.%) =			27.743
Ketones			
2-Heptadecanone	36.506	2922-51-2	2.163
3-Octadecanone	39.108	18261-92-2	0.424
2-Nonadecanone	42.863	629-66-3	0.707
Σ (Area.%) =			3.294
Non-identified Fraction			0.599
Total			100

Table S12: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by GC-MS in bio-oil by catalytic upgrading of residual fat pyrolysis vapors at 400 °C, 1.0 atm, 10.0% (wt.) activated carbon pellets impregnated with 10.0 M NaOH, 60 min, using a catalyst fixed-bed reactor, in semi-pilot scale two-stage reactor of 2.0 L.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT[min]	CAS	w _i (area.%)
Alkanes			
Octane	6.788	111-65-9	0.082
Nonane	9.718	111-84-2	1.625
Decane	12.887	124-18-5	0.473
Undecane	16.075	1120-21-4	0.728
Dodecane	19.153	112-40-3	0.884
Tridecane	22.072	629-50-5	2.093
Tetradecane	24.828	629-59-4	1.523
Pentadecane	27.428	629-62-9	6.961
Hexadecane	29.927	544-76-3	1.216
Heptadecane	32.392	629-78-7	4.572
Σ (Area.%) =			20.157
Ring containing Alkanes			
Indane	14.080	496-11-7	0.167
Cyclotetracosane	48.742	297-03-0	3.955
Σ (Area.%) =			4.122
Alkenes			
1-Octene	6.554	111-66-0	0.104
1-Nonene	9.439	124-11-8	0.569
1-Decene	12.612	872-05-9	1.669
1-Undecene	15.815	821-95-4	1.704
5-Undecene	16.213	4941-53-1	1.816
1-Dodecene	18.911	112-41-4	1.643
1-Tridecene	21.847	2437-56-1	2.013
1-Tetradecene	24.625	1120-36-1	2.481
1-Pentadecene	27.245	13360-61-7	2.617
Cetene	29.744	629-73-2	1.530
8-Heptadecene	32.010	06/04/2579	3.773
1-Heptadecene	32.268	6765-39-5	0.857
1-Octadecene	33.816	112-88-9	1.475
Σ (Area.%) =			22.251
Ring containing Alkenes			
2-Methylindene	18.185	2177-47-1	0.797
Σ (Area.%) =			0.797
Alkynes			
4-Nonen-2-yne, (Z)-	13.724	53497-78-2	0.147
Σ (Area.%) =			0.147
Aromatic Hydrocarbons			
Benzene, (1-methylethyl)-	10.700	98-82-8	0.225

Naphthalene	19.479	91-20-3	3.063
Naphthalene, 2-methyl-	22.757	91-57-6	1.071
Naphthalene, 1-methyl-	23.240	90-12-0	0.897
Phenanthrene	35.118	85-01-8	1.195
Σ (Area.%) =			6.451
Carboxylic Acids			
Propanoic acid	3.962	79-09-4	0.148
Butanoic acid	5.878	107-92-6	0.198
Pentanoic acid	8.631	109-52-4	0.339
Hexanoic acid	11.736	142-62-1	1.038
6-Heptenoic acid	14.633	1119-60-4	0.763
Heptanoic Acid	14.843	111-14-8	2.078
Octanoic acid	17.961	124-07-2	2.774
8-Nonenoic acid	20.652	31642-67-8	0.489
Nonanoic acid	20.867	112-05-0	1.903
n-Decanoic acid	23.733	334-48-5	11.670
Undecanoic acid	26.303	112-37-8	0.521
Tetradecanoic acid	33.423	544-63-8	5.599
n-Hexadecanoic acid	37.946	57-10-3	15.288
Σ (Area.%) =			42.808
Ketones			
2-Pentanone, 4-hydroxy-	7.245	4161-60-8	0.062
2-Heptadecanone	36.504	2922-51-2	1.372
Σ (Area.%) =			1.434
Non-identified Fraction			1.832
Total			100.000

Table S13: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by GC-MS in bio-oil by catalytic upgrading of residual fat pyrolysis vapors at 400 °C, 1.0 atm, 10.0% (wt.) activated carbon pellets impregnated with 10.0 M NaOH, 70 min, using a catalyst fixed-bed reactor, in semi-pilot scale two-stage reactor of 2.0 L.

400°C				
Class of Compounds:	Chemical Compounds	RT[min]	CAS	w _i (area.%)
Alkanes				
	Octane	6.788	111-65-9	0.093
	Nonane	9.710	111-84-2	1.564
	Decane	12.889	124-18-5	0.433
	Undecane	16.076	1120-21-4	0.642
	Dodecane	19.152	112-40-3	0.789
	Tridecane	22.070	629-50-5	2.002
	Tetradecane	24.830	629-59-4	1.665
	Pentadecane	27.429	629-62-9	7.788
	Hexadecane	29.927	544-76-3	1.620
	Heptadecane	32.394	629-78-7	7.123
	Σ (Area.%) =			23.719
Ring containing Alkanes				
	Cyclotetracosane	48.833	297-03-0	4.448
	Σ (Area.%) =			4.448
Alkenes				
	1-Octene	6.561	111-66-0	0.106
	1-Nonene	9.433	124-11-8	0.574
	1-Decene	12.611	872-05-9	1.588
	1-Undecene	15.813	821-95-4	1.713
	5-Undecene	16.218	4941-53-1	1.121
	1-Dodecene	18.908	112-41-4	1.968
	1-Tridecene	21.849	2437-56-1	2.455
	1-Tetradecene	24.624	1120-36-1	2.969
	1-Pentadecene	27.241	13360-61-7	2.205
	Cetene	29.747	629-73-2	1.880
	8-Heptadecene	32.101	06/04/2579	3.239
	1-Heptadecene	32.269	6765-39-5	1.390
	1-Octadecene	33.805	112-88-9	1.386
	Σ (Area.%) =			22.594
Ring containing Alkenes				
	2-Methylindene	18.195	2177-47-1	0.608
	Σ (Area.%) =			0.608
Alkynes				
	4-Nonen-2-yne, (Z)-	13.726	53497-78-2	0.127
	Σ (Area.%) =			0.127
Aromatic Hydrocarbons				
	Benzene, (1-methylethyl)-	10.703	98-82-8	0.214
	Naphthalene	19.475	91-20-3	1.348

Naphthalene, 2-methyl-	22.749	91-57-6	0.394
Naphthalene, 1-methyl-	23.242	90-12-0	0.378
Σ (Area.%) =			2.334
Carboxylic Acids			
Propanoic acid	3.956	79-09-4	0.144
Butanoic acid	5.872	107-92-6	0.165
2-Pentenoic acid	8.396	626-98-2	0.087
Pentanoic acid	8.606	109-52-4	0.244
Hexanoic acid	11.698	142-62-1	0.704
6-Heptenoic acid	14.626	1119-60-4	0.675
Heptanoic Acid	14.842	111-14-8	1.629
7-Octenoic acid	17.693	18719-24-9	0.610
Octanoic acid	17.938	124-07-2	2.054
8-Nonenoic acid	20.650	31642-67-8	0.583
Nonanoic acid	20.876	112-05-0	2.731
9-Decenoic acid	23.485	14436-32-9	0.401
n-Decanoic acid	23.714	334-48-5	10.772
Undecanoic acid	26.298	112-37-8	0.785
Tetradecanoic acid	33.420	544-63-8	4.901
n-Hexadecanoic acid	37.941	57-10-3	15.494
Σ (Area.%) =			41.979
Ketones			
2-Pentanone, 4-hydroxy-	7.247	4161-60-8	0.074
2-Heptadecanone	36.508	2922-51-2	1.796
2-Nonadecanone	42.873	629-66-3	0.860
Σ (Area.%) =			2.730
Non-identified Fraction			1.460
Total			100.000

Table S14: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by GC-MS in bio-oil by catalytic upgrading of residual fat pyrolysis vapors at 400 °C, 1.0 atm, 10.0% (wt.) activated carbon pellets impregnated with 10.0 M NaOH, 90 min, using a catalyst fixed-bed reactor, in semi-pilot scale two-stage reactor of 2.0 L.

400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT[min]	CAS	w _i (area.%)
Alkanes			
Octane	6.793	111-65-9	0.117
Nonane	9.709	111-84-2	2.204
Decane	12.886	124-18-5	0.801
Undecane	16.078	1120-21-4	1.229
Dodecane	19.155	112-40-3	1.607
Tridecane	22.071	629-50-5	2.987
Tetradecane	24.826	629-59-4	3.028
Pentadecane	27.427	629-62-9	9.212
Hexadecane	29.925	544-76-3	3.138
Heptadecane	32.393	629-78-7	9.224
Σ (Area.%) =			33.547
Alkenes			
1-Octene	6.562	111-66-0	0.161
1-Nonene	9.440	124-11-8	0.841
1-Decene	12.611	872-05-9	2.682
1-Undecene	15.813	821-95-4	3.154
5-Undecene	16.212	4941-53-1	0.953
1-Dodecene	18.907	112-41-4	3.880
1-Tridecene	21.850	2437-56-1	4.404
1-Tetradecene	24.624	1120-36-1	4.767
1-Pentadecene	27.243	13360-61-7	3.733
Cetene	29.742	629-73-2	3.025
8-Heptadecene	32.105	06/04/2579	3.745
1-Heptadecene	32.271	6765-39-5	2.623
Σ (Area.%) =			33.968
Ring containing Alkenes			
1,3-Cyclopentadiene, 1-methyl-	3.630	96-39-9	0.297
2-Methylindene	18.194	2177-47-1	1.513
Σ (Area.%) =			1.810
Aromatic Hydrocarbons			
Benzene, (1-methylethyl)-	10.704	98-82-8	0.314
Naphthalene	19.477	91-20-3	2.139
Naphthalene, 2-methyl-	22.749	91-57-6	1.455
Naphthalene, 1-methyl-	23.248	90-12-0	1.348
Phenanthrene	35.127	85-01-8	1.183
Σ (Area.%) =			6.439
Carboxylic Acids			
Propanoic acid	3.949	79-09-4	0.139

Butanoic acid	5.867	107-92-6	0.196
Pentanoic acid	8.608	109-52-4	0.260
Hexanoic acid	11.681	142-62-1	0.636
6-Heptenoic acid	14.621	1119-60-4	0.954
Heptanoic Acid	14.836	111-14-8	1.719
Octanoic acid	17.913	124-07-2	0.859
8-Nonenoic acid	20.654	31642-67-8	0.659
Nonanoic acid	20.860	112-05-0	1.904
n-Decanoic acid	23.653	334-48-5	2.555
Undecanoic acid	26.296	112-37-8	0.852
n-Hexadecanoic acid	37.929	57-10-3	6.308
Σ (Area.%) =			17.041
Ketones			
2-Pentanone, 4-hydroxy-	7.245	4161-60-8	0.085
2-Heptadecanone	36.508	2922-51-2	2.877
2-Nonadecanone	42.877	629-66-3	1.740
Σ (Area.%) =			4.702
Non-identified Fraction			2.494
Total			100.000
