



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



Iury de Oliveira Cardoso Lopes

Pirólise de biomassa lignocelulósica auxiliada por micro-ondas para produção de bio-óleo

Uberlândia

2021



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



Iury de Oliveira Cardoso Lopes

Pirólise de biomassa lignocelulósica auxiliada por micro-ondas para produção de bio-óleo

Monografia de graduação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Química.

Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo

**Uberlândia
2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Faculdade de Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K - Bairro Santa Mônica,
Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34) 3239-4285 - secdireq@feq.ufu.br - www.feq.ufu.br



ATA DE DEFESA – GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	FEQUI31033 - Trabalho de Conclusão de Curso				
Data:	08/11/2021	Hora de início:	14:30	Hora de encerramento:	16:00
Matrícula do Discente:	11911EQU054				
Nome do Discente:	Iury de Oliveira Cardoso Lopes				
Título do Trabalho:	Pirólise de Biomassa Auxiliada por Micro-ondas				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não				

Reuniu-se de maneira remota e utilizando a Plataforma Google Meet, a Banca Examinadora de Trabalho de Conclusão de Curso da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, designada pelo Colegiado do Curso de Graduação em Engenharia Química, assim composta: Eng. Fernanda Silva Pimenta; Prof. Reginaldo José Cavallaro e Prof. Marcos Antonio de Souza Barrozo (FEQUI/UFU), orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa, Prof. Marcos Antonio de Souza Barrozo, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra, para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do curso.

A seguir o(a) senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

(X) Aprovado Nota [100 pontos]

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio de Souza Barrozo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 11/11/2021, às 09:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernanda Silva Pimenta, Usuário Externo**, em 11/11/2021, às 14:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Reginaldo José Cavallaro, Usuário Externo**, em 11/11/2021, às 14:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3166961** e o código CRC **9108E1C7**.

Agradecimentos

Meu maior agradecimento é direcionado ao pai celestial, não pelo caminho que trilhei até aqui, mas por ter colocado nele pessoas que o fizeram possível de ser trilhado. As primeiras dessas foram meus pais, em especial minha mãe, Madalena, cujo apoio, incentivo, luta diária e amor incondicional são a fundação dele, sem eles eu certamente não teria trilhado um terço desse caminho e não o teria feito como fiz. Sua existência, por si só, é fonte de inspiração, e sua sabedoria em ações é um farol. Em seguida minha gratidão a meus tios, Geny e Marconde, que posta em palavras se esvazia - a vocês, meu muito obrigado pela escuta sempre ativa, pelas palavras sempre certas, pelo carinho e preocupação demonstrados ao longo dos anos, por conta deles me tornei quem sou hoje. A meus amigos da UESC, em especial a Kati, Iago, Alice e Andreza. Talvez vocês não tenham se dado conta, mas foram fundamentais para meu crescimento enquanto pessoa durante essa jornada, e pela oportunidade de nossa convivência e amizade, meu obrigado. À Dextraordinária, em especial a Jacque, pelo incentivo, parceria e suporte e a Kati, por ter me aberto a porta para a LIFE Jr e pela inestimável parceria como colega de diretoria, minha gratidão. Obrigado a Tio Fábio, Tio Amauri e Tia Eliane por terem me ajudado na transferência de universidade - ao primeiro, minha gratidão pela disposição na ajuda a mim conferida, ao casal de tios, pela hospitalidade indescritível, a qual, sem sombra de dúvida, contribuiu para meu êxito. A meus amigos da UFU minha gratidão pelo acolhimento, hospitalidade e paciência primários, e em seguida pela amizade de vocês, sem a qual a UFU e Uberlândia não teriam se tornado lugares queridos para mim. Amanda, Renata, Luana, Bruna, Raquel, Patrik e Letícia, vocês tornaram meus dias nesses dois anos mais leves e, em muitos deles, até mesmo suportáveis. Aos professores que tive na UFU, meu muito obrigado pelo zelo e dedicação com que conduzem a arte de ensinar, minha jornada se tornou muito mais rica por poder aprender tendo vocês como guias. A meu orientador, Marcos Barrozo, minha gratidão pelo incentivo, demonstrado antes mesmo de desempenhar esse papel, muito obrigado também por durante a realização dele, ter me conferido autonomia, sua condução foi imprescindível para o desenvolver deste trabalho.

Resumo

Foi realizada uma revisão dos principais conceitos acerca da pirólise da biomassa lignocelulósica assistida por micro-ondas. O objetivo desse estudo é elucidar as principais diferenças entre a pirólise convencional e a pirólise assistida por micro-ondas, apresentando a MAP como alternativa à primeira. Para isso foram utilizados dados de diversas pesquisas disponíveis na literatura, através dos quais os resultados dessa técnica e suas derivações foram apresentados e discutidos. Assim, foi possível mostrar que: o aquecimento volumétrico garante melhor transferência de calor e massa, resultando em um nível maior de termodegradação; as taxas de aquecimento, associadas à potência das micro-ondas, exercem papel fundamental no avanço da degradação da biomassa lignocelulósica; parâmetros como temperatura de pirólise, tempo de residência e a composição da biomassa exercem forte influência no processo de degradação e influenciam no rendimento e qualidade do produto, mas que o tamanho das partículas a serem pirolisadas não têm influência significativa. Também é demonstrado que, assim como na pirólise convencional, o bio-óleo obtido apresenta características indesejáveis como acidez elevada, alto teor de água, alta viscosidade e densidade e baixa capacidade calorífica, características que tornam o processo de melhoramento indispensável. Como forma de aprimorar a qualidade do bio-óleo são apresentadas soluções envolvendo o sistema de reação, como a adição de outros materiais dando origem a co-pirólise, e no sistema de condensação. Além disso, a pirólise catalítica é apresentada como a alternativa mais promissora para o melhoramento do bio-óleo, cuja via *ex-situ* se destaca por favorecer o contato dos vapores pirolíticos com os sítios ativos do catalizador, requerendo, assim, menor quantidade de catalizador, e por permitir um controle de temperatura mais preciso, visto que esse é feito de forma independente do controle de temperatura do leito pirolítico, levando a aumento na eficiência da catálise.

Palavras chave: Pirólise. Micro-ondas. Biomassa lignocelulósica. Bio-óleo. Co-pirólise; Pirólise catalítica.

Abstract

A review of the main concepts about microwave-assisted pyrolysis of lignocellulosic biomass was performed. The aim of this study is to elucidate the main differences between conventional pyrolysis and microwave-assisted pyrolysis, presenting MAP as an alternative to the former. For this, data from several studies available in the literature were used, through which the results of this technique and its derivations were presented and discussed. Thus, it was possible to show that: volumetric heating ensures better heat and mass transfer, resulting in a higher level of thermodegradation heating rates and microwave power, which play a key role in advancing the degradation of lignocellulosic biomass; parameters such as pyrolysis temperature, residence time and biomass composition exert a strong influence on the degradation process and influence the yield and quality of the products, but that the size of the particles that have negligible effects on the product yields. It is also demonstrated that, as in conventional pyrolysis, the bio-oil obtained presents undesirable characteristics such as high acidity, high water content, high viscosity and density and low calorific capacity, characteristics that make the upgrading process indispensable. As a way to improve the quality of bio-oil, solutions involving the feed system, such as the addition of other materials giving rise to co-pyrolysis, and modification in the condensation system are presented. In addition, catalytic pyrolysis is presented as the most promising alternative for the improvement of bio-oil, whose ex-situ pathway stands out for favoring the contact of pyrolytic vapors with the active sites of the catalyst, thus requiring a smaller amount of catalyst, and for allowing a more precise temperature control, since this is done independently of the temperature control of the pyrolytic bed, leading to increased catalysis efficiency.

Keywords: Pyrolysis. Microwave. Lignocellulosic biomass. Bio-oil. Co-pyrolysis; Catalytic pyrolysis.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	7
2. PIRÓLISE DE BIOMASSA	10
2.1. Biomassa.....	10
2.2. Fundamentos de pirólise.....	12
2.2.1. <i>Características dos produtos da pirólise de biomassa</i>	20
2.2.2. <i>Técnicas de pirólise</i>	21
2.2.3. <i>Melhoramento (upgrading) do bio-óleo</i>	24
2.3. Pirólise de biomassa assistida por micro-ondas	26
2.3.1. <i>Fundamentos do aquecimento por micro-ondas</i>	26
2.3.2. <i>Pirólise assistida por micro-ondas</i>	29
3. POTENCIALIDADES DA PIRÓLISE UTILIZANDO MICRO-ONDAS	32
3.1. Consequências das características da biomassa e condições operacionais.....	32
3.1.1. <i>Umidade</i>	32
3.1.2. <i>Presença de inorgânicos</i>	33
3.1.3. <i>Composição orgânica</i>	33
3.1.4. <i>Tamanho de partícula</i>	44
3.1.5. <i>Tempo de residência</i>	44
3.1.6. <i>Taxa de aquecimento</i>	45
3.1.7. <i>Temperatura</i>	47
3.1.8. <i>Equipamentos utilizados</i>	47
3.1.9. <i>Exemplos de MAP de diferentes biomassas</i>	49
3.2. Comparação dos produtos da pirólise utilizando micro-ondas e pirólise convencional	62
3.2.1. <i>Influência do tipo de aquecimento e condições operacionais</i>	65
3.2.1. <i>Influência do sistema de condensação</i>	76
4. TÉCNICAS AVANÇADAS PARA CONDUÇÃO DE PIRÓLISE DE BIOMASSA E SEUS RESULTADOS	81
4.1. Co-pirólise	81
4.2. Pirólise catalítica.....	86
4.2.1. <i>Panorama dos catalisadores usuais na MAP de biomassa lignocelulósica</i>	87
4.2.2. <i>Pirólise Catalítica in-situ x ex-situ</i>	92
5. CONCLUSÕES.....	99
REFERÊNCIAS	100

1. INTRODUÇÃO

Em 2015, os países do G20, o Brasil incluso, assinaram um tratado se comprometendo a fazer esforços no sentido de limitar a elevação da temperatura global neste século em 1,5°C, esse tratado ficou conhecido como Acordo de Paris. Dentre as diversas ações necessárias para tornar isso possível, o acordo aponta como medida urgente zerar as emissões líquidas de gases de estufa. A emissão excessiva desses gases está associada atualmente à utilização em larga escala de combustíveis fósseis, aqueles derivados de petróleo, carvão natural e gás natural.

O relatório de transparência climática 2021, da associação global *Climate Transparency*, aponta que o Brasil é um dos países que não está em linha com suas diretrizes, estipuladas através da Contribuição Nacional Determinada (NDC - *National Determined Contribution*), sendo urgente que o país precise ajustar a rota para que o objetivo seja cumprido. Nesse relatório, é indicado, ainda, que o Brasil precisa diminuir as emissões de CO₂ em 28% até 2030, tomando os níveis de emissão de 2005 como base, para estar em linha com o objetivo global; é indicado também que a emissão de gás carbônico no Brasil está concentrada nos setores de transporte (47%) e a industrial (27%), os quais fazem grande usufruto de fontes de energia não renovável.

Nesse cenário, é urgente o avanço no desenvolvimento de tecnologias que consigam reduzir ou neutralizar a emissão dos gases estufa. A discussão sobre essas tecnologias é ampla, pois intersecta vários setores da vida cotidiana e ao longo do desenvolvimento delas, tais discussões devem avaliar não somente o possível impacto ambiental positivo, mas também os impactos sociais gerados pela instituição das mesmas. No cenário brasileiro, apenas 7% das emissões de dióxido de carbono são associadas à geração de energia, consequência da matriz energética brasileira, cuja parcela de combustíveis fósseis corresponde a apenas 11%. Dessa forma se faz necessário que o foco do Brasil seja apontado para os setores citados anteriormente, os quais exercem maior impacto na contribuição brasileira rumo ao objetivo global.

A potencialidade da utilização de combustíveis renováveis partindo da biomassa tem sido amplamente discutida, pois essa matéria prima, além de ser um fonte de energia, representa também um mecanismo de captura e armazenamento de carbono, uma vez que o CO₂ liberado durante a utilização dos combustíveis derivados dela é reabsorvido em estoques naturais através da fotossíntese, compreendendo dessa forma um ciclo renovável (BABU, 2008).

A valorização da biomassa como combustível pode ser realizada através de diferentes

vias. Essas têm sido desenvolvidas ao longo das últimas décadas e são divididas em dois grandes grupos: a via térmica e a via biológica. A via biológica se caracteriza pela utilização de micro-organismos e bio catalisadores que transformam a matéria orgânica através da fermentação. Os biocombustíveis obtidos através desse método são, em sua maioria, derivados diretos de alimentos ou cultivares oleaginosos, como a cana de açúcar e a soja respectivamente. Embora esses combustíveis, chamados de combustíveis de primeira geração, tenham ótimas propriedades, eles despertam preocupação em relação a destinação de terras, atualmente utilizadas na produção de alimentos, para a produção de matérias primas para produção de combustíveis, cuja demanda será crescente com o crescimento da demanda energética, levantando assim a discussão de como garantir que não haja falta de alimentos no mercado. Somado a essa fator, a produção pela via biológica é onerosa, devido a especificidade de substrato utilizado pelos micro-organismos e ao tempo e cuidados específicos demandados pelo processo (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016; ZHANG, X et al., 2017).

A via térmica, por sua vez, se divide em diferentes técnicas, como: combustão; gaseificação; conversão e reforma hidrotérmica, e pirólise. O setor industrial se destaca na utilização da combustão da biomassa, entretanto a utilização da energia coletada é limitada ao local onde a combustão acontece, que nesse setor é feita em grande parte para suprir a demanda energética de fornos e caldeiras. Para que a energia da biomassa seja convertida e utilizada em outra localidade é necessário a condensação dela em compostos com maior valor energético, o que pode ser alcançado através das demais técnicas. A gaseificação transforma a biomassa em gás de síntese, formado por CO, CO₂, H₂ e N₂, mas a demanda térmica dessa técnica é alta, precisando atingir temperaturas entre 700°C e 900°C para que a oxidação parcial aconteça. (BORÉL, 2018; TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016; ZHANG, X et al., 2017).

A pirólise, por sua vez, vem sendo investigada como forma de transformar a biomassa em produtos de maior valor agregado em temperaturas mais brandas. Esse método consiste na degradação térmica da matéria em uma atmosfera inerte e tem a capacidade de processar diferentes materiais, desde a matéria prima utilizada na via biológica, até os resíduos das colheitas dos cultivares, dando origem aos combustíveis de segunda geração, algas, gerando combustíveis de terceira geração e até mesmo resíduos urbanos, resultando em combustíveis de quarta geração. Além disso, ela também dá origem a produtos sólidos e gasoso, que podem ser úteis a diversos setores (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

A partir dos produtos pirolíticos são formados vários compostos, destacando-se o bio-óleo, que é uma mistura complexa de água e diversos compostos orgânicos, como: ácidos,

aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, etc. Entretanto, a concentração desses compostos é baixa, o que torna a separação deles tecnicamente difícil e não atrativa economicamente. Somado a isso, grande parte desses compostos são oxigenados e, por isso, contribuem para a instabilidade do bio-óleo, fazendo-o apresentar propriedades como altas reatividade, acidez, viscosidade e densidade, bem como baixo valor calorífico e, assim, além de impossibilitar sua aplicação direta como combustível, o tornam menos atrativos que combustíveis de fontes fósseis (ZHANG, X et al., 2017; ZHU; LU, 2012).

Ainda assim, o bio-óleo pirolítico apresenta vantagens intrínsecas do ponto de vista ambiental, como: baixo teor de enxofre, baixa emissão de gases NO_x, contribuição para uma atmosfera mais limpa e a redução do aquecimento global através da emissão neutra de gases de efeito estufa. Em face disso, esforços têm sido feitos a fim de tornar esse bio-óleo mais vantajoso por mitigar seus defeitos iniciais (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

As características do bio-óleo juntamente às especificidades do mecanismo pirolítico convencional têm motivado a comunidade científica a buscar outros meios de produzir e melhorar o biocombustível. Nesse cenário, a pirólise assistida por micro-ondas (MAP – na sigla em inglês) vem ganhado destaque, por ser uma tecnologia que apresenta vantagens do ponto de vista de processo, como perfil efetivo de transferência de calor, atingido através de um aquecimento rápido e seletivo, fácil controle das condições reacionais e baixa demanda energética e da perspectiva de produto, resulta em níveis menores de bio-carvão e maiores níveis de compostos provenientes de reações secundárias e de quebra, o que representa um maior aproveitamento da energia contida na biomassa (DOMÍNGUEZ et al., 2007; ZHANG, X et al., 2017).

Além disso, a MAP vem mostrando excelentes resultados quando o bio-óleo da mesma é submetido a um processo de melhoramento, principalmente através do melhoramento catalítico, o qual é feito durante o próprio processo da degradação térmica, dando origem a pirólise catalítica assistida por micro-ondas (CMAP – na sigla em inglês) (ZHANG et al., 2015).

O objetivo do presente estudo consiste em revisar os avanços reportados na literatura acerca da utilização da pirólise assistida por micro-ondas (MAP) como alternativa à produção de biocombustíveis, apresentando para isso uma comparação entre os diferentes mecanismos pirolíticos, os efeitos dos parâmetros de processo nos produtos formados, com especial atenção ao bio-óleo, e quais estratégias têm sido utilizadas para elevar a qualidade do mesmo.

2. PIRÓLISE DE BIOMASSA

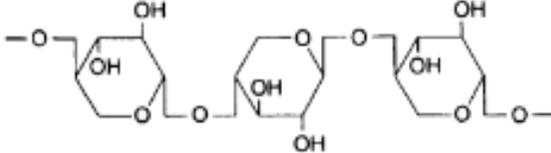
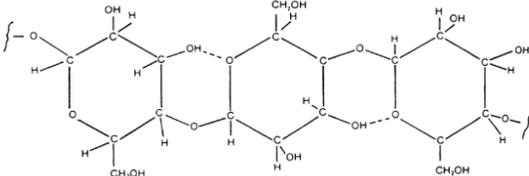
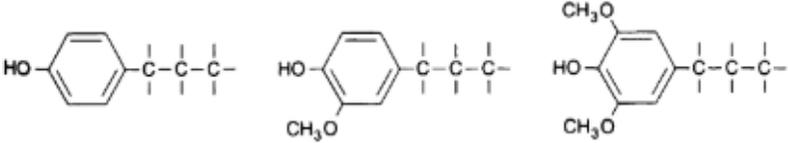
2.1. Biomassa

A biomassa diz respeito a quaisquer materiais oriundos de plantas, animais, micro-organismos ou da interação entre eles, e que não tenham passado por um processo de transformação geológica, como o carvão mineral e o petróleo. Estão inclusos nesses materiais produtos, subprodutos, resíduos e rejeitos produzidos por esses indivíduos, os quais podem ser utilizados na produção de biocombustíveis ou químicos. Alguns exemplos de fontes de biomassa são (BASU, 2010):

- Agricultura: grãos alimentares, bagaço (cana-de-açúcar esmagada), talos de milho, palha, cascas de sementes, estrume de bovinos, aves e porcos;
- Florestais: árvores, madeira ou casca, resíduos de madeira, serragem;
- Municipal: lodo de estações de tratamento de esgoto, combustível derivado do lixo, resíduos de alimentos, papéis residuais e grama;
- Energia: milho e soja, canola e outros óleos vegetais;
- Biológicos: resíduos animais e espécies aquáticas.

Essas diversas fontes, podem ser agrupadas em dois grandes grupos: biomassa virgem, sendo aquela que vem diretamente de plantas e animais, e biomassa residual, caracterizada como produtos derivados da biomassa virgem. A biomassa derivada de plantas é classificada, também, como lignocelulósica, sendo fundamentalmente constituída de três componentes principais: hemicelulose, celulose e lignina. Outros componentes, como compostos inorgânicos, também estão presentes em concentrações significativamente menores (BABU, 2008; BASU, 2010). As principais características desses componentes majoritários são listadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Principais características dos componentes majoritários da biomassa lignocelulósica.

Componente	Características	Estrutura molecular
Hemicelulose	Polímero de cadeia curta, composto por carboidratos, formando uma estrutura randômica e amorfa, sendo um dos constituintes da parede celular da biomassa.	$(C_5H_8O_4)_n$ 
Celulose	Polímero de cadeia longa, constituído por milhares de unidades de d-glucose que formam uma estrutura cristalina, garantindo à biomassa força através de seu esqueleto.	$(C_6H_{10}O_5)_n$ 
Lignina	Polímero tridimensional ramificado e complexo, constituído de fenilpropano e derivados, responsável pela coesão das células de biomassa.	

Fontes: Adaptado de Basu, (2010) e Babu,(2008).

2.2. Fundamentos de pirólise

A pirólise é uma técnica de degradação termoquímica, onde a quebra da matéria – no presente estudo, a biomassa lignocelulósica - ocorre devido ao calor fornecido a ela. Para que essa quebra ocorra é necessário um ambiente com baixos traços de oxigênio molecular e preferencialmente livre do mesmo, caso contrário, o processo tomará a rota da combustão. Essa atmosfera livre de O₂ permite que as temperaturas atingidas durante o processo estejam acima do limite de estabilidade térmica da biomassa, favorecendo a obtenção de diferentes produtos com maior densidade energética nas formas de gás de síntese, óleo e carvão, que por serem produzidos a partir de biomassa são referidos como bio gás de síntese, bio-óleo e bio-carvão (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

BOREL (2018), em seu estudo acerca da utilização da pirólise para recuperação energética do bagaço de malte, resume as 3 etapas da pirólise de biomassa apresentadas por BASU (2010), da seguinte forma:

- I. Secagem (até aproximadamente 150°C), onde o aquecimento inicial até 100°C provoca evaporação da umidade livre;
- II. Pirólise primária (200-600°C): após o estágio inicial de liberação da água ligada e gases de baixo peso molecular e.g. CO e CO₂ (150-200°C), as macromoléculas da biomassa se decompõem em carvão, vapores e precursores do líquido pirolítico, bem como gases não condensáveis;
- III. Pirólise secundária (300-900°C): quebra secundária dos vapores, mediante reações de isomerização, condensação ou polimerização em carvão adicional e/ou gases não condensáveis.

Ainda que a formação de produtos primários e secundários seja amplamente reconhecida na literatura, como atestado por PATWARDHAN et al. (2011) em seu trabalho *Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis* (Distinção entre reações primárias e secundárias na pirólise de celulose), diferentes abordagens para a modelagem cinética do mecanismo das reações pirolíticas são propostas.

SHARMA; PAREEK; ZHANG (2015), separam esses modelos em duas grandes categorias: modelos agrupados, onde os produtos e componentes individuais são unidos em três

classes de produtos (gás, líquido e carvão) independente da rota química que os originou; e os modelos distribuídos, nos quais são consideradas infinitas rotas químicas independentes e paralelas, as quais possuem energias de ativação diferentes, obtidas a partir de uma função de distribuição gaussiana.

Os modelos agrupados são posteriormente divididos, facilitando o estudo de componentes individuais da biomassa, bem como estudá-la como uma espécie homogênea ou heterogênea. Essa divisão subsequente feita por SHARMA; PAREEK; ZHANG (2015), se assemelha à divisão geral apresentada por BABU (2008), que considera três categorias gerais de modelo: modelos de um estágio global, modelos multirracionais de um estágio e modelos semi globais de dois estágios.

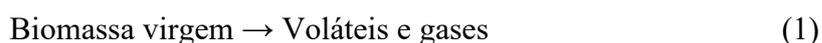
Os modelos de um estágio global consideram a pirólise como uma reação única de primeira ordem (BABU, 2008), e desta forma, apenas a degradação termoquímica primária da biomassa é considerada (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015), ocorrendo através de uma reação irreversível onde a biomassa sólida é degradada em carvão e voláteis (SANTOS, 2011 apud BOREL, 2018). Vários autores conduziram experimentos e tiveram seus dados validados considerando esse modelo. As equações da cinética de pirólise e a faixa de temperatura sob a qual os experimentos foram conduzidos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Modelos de um estágio global para cinética de pirólise.

Matéria	Sistema Experimental	T(K)	Mecanismo reacional	Constantes cinéticas E (kJ/mol), A(s ⁻¹)
Carvalho, 6510 μm	Forno de tubo	573 – 673	$\frac{dY}{dt} = -kY$	$k_v = 2,47 \times 10^6 \exp\left(-\frac{106,5}{RT}\right)$
Madeira de lei, 300 – 350 μm	Reator de fluxo arrastado	677 – 822	$\frac{dY}{dt} = -kY$	$k_v = 1,483 \times 10^6 \exp\left(-\frac{89,52}{RT}\right)$
Cerejeira selvagem	Forno de tubo	538 – 539	$\frac{dY}{dt} = -k_v(Y - Y_{c\infty})$ $Y_{c\infty} = 0,25 - 0,3$	$k_v = 11,9 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{173,7}{RT}\right)$
Pinheiro, 100 - 125 μm	TGA	553 – 673 773 – 873	$\frac{dY}{dt} = -kY$	$k_v = 1,4 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{150}{RT}\right)$
Faia, < 80 μm, 9 g	Forno de tubo	573 – 708	$\frac{dY}{dt} = -kY$	$k_v = 3,6 \times 10^8 \exp\left(-\frac{141}{RT}\right)$
Coníferas, 300 – 425 μm, 2g	Reator batelada de leito fluidizado	673 - 773	$\frac{dY}{dt} = -k_v(Y_{v\infty} - Y_v)$ $Y_{v\infty} = 0,557$	$k_v = 1,36 \times 10^2 \exp\left(-\frac{56,48}{RT}\right)$
Resíduo florestal, < 1000 μm, 25mg	TGA	496 – 598 973 -1173	$\frac{dY}{dt} = -k_v(Y - Y_{c\infty})$ $Y_{c\infty} = 0,25$ $\frac{dY}{dt} = -k_v(Y - Y_{c\infty})$ $Y_{c\infty} \leq 0,15$	$k_v = 7,68 \times 10^7 \exp\left(-\frac{124,87}{RT}\right)$ $k_v = 6,33 \times 10^2 \exp\left(-\frac{91,53}{RT}\right)$

Fonte: Adaptado de Babu, (2008).

Os modelos multirracionais de um estágio, por sua vez, consideram reações paralelas de primeira ordem (BABU, 2008), sendo também conhecidos como modelos de reações paralelas independentes (RPI) (BORÉL, 2018). Esses modelos são ilustrados através do mecanismo apresentado nas Eq. (1) e (2) adaptadas de BABU (2008).



A taxa de pirólise para um determinado tipo de biomassa pode ser representada pela soma das taxas de degradação de seus constituintes majoritários; a literatura também aponta que a pirólise de materiais lignocelulósicos é controlada pela cinética das reações apenas quando o tamanho das partículas sendo pirolisadas é inferior a 1 mm, caso contrário a reação é

controlada por fenômenos de transporte, cujas equações precisaram ser agrupadas às equações cinéticas para descrição do sistema reacional (KOUFOPANOS et al., 1991 apud BABU, 2008;).

BAROOAH; LONG (1976) e ALVES; FIGUEIREDO (1988), citados por BABU (2008), conduziram experimentos de pirólise de biomassa com partículas na ordem de micrômetros e desenvolveram modelos cinéticos que consideram as reações paralelas de degradação da biomassa virgem, os quais são apresentados na Tabela 2. Enquanto que o modelo desenvolvido pelos primeiros necessitou de dois conjuntos de equações para descrever os dados coletados na faixa de temperatura trabalhada e é considerado validado, Babu (2008) sugere que o modelo apresentado pelos últimos requer análise mais aprofundada devido às diferenças nos mecanismos e nas constantes de reação propostas.

O modelo RPI também é estudado na literatura considerando os componentes majoritários da biomassa lignocelulósica como reagentes individuais, mas que interagem entre si, e dessa forma o modelo cinético é descrito pela ocorrência de 3 reações paralelas principais. Matematicamente, o modelo consiste de três equações diferenciais para a decomposição individual de cada subcomponente e uma equação diferencial de decomposição geral, essas são retratadas abaixo nas Eq.(3) a (5) (SANTOS et al., 2012).

$$\frac{dX_i}{dt} = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) (1 - X_i)^{n_i} \quad (3)$$

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (4)$$

$$\frac{dX}{dt} = -\sum_{i=1}^3 c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (5)$$

onde X , X_i , k_{0i} , E_{ai} e n_i representam a devolatilização primária da biomassa, a conversão, fator pré-exponencial, energia de ativação e ordem de reação aparente de cada subcomponente i . t é tempo, T é temperatura, e R é a constante universal dos gases.

Tabela 2 – Equações cinéticas para modelos multirracionais de um estágio para pirólise da biomassa lignocelulósica.

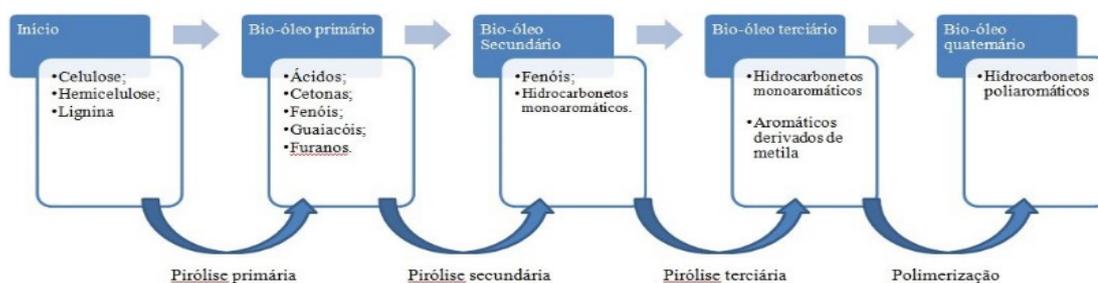
Matéria	Sistema Ex- perimental	T(K)	Mecanismo reacional	Constantes cinéticas E (kJ/mol), A(s ⁻¹)
				T < 603 K
				$k_f = 5,3x10^{-2} \exp\left(-\frac{18}{RT}\right)$
				$k_f = 10,67 \exp\left(-\frac{17}{RT}\right)$
			$\frac{dY}{dt} = -kY$	n=2
			$\frac{dY}{dt} = -k_v \left(\frac{Y - Y_{c\infty}}{1 - Y_{c\infty}}\right)^n$	T > 603 K
Faia, 400 - 700 µm, 40 g	Reator bate- lada de leito fluidizado	523 - 673	$Y_{c\infty} = 0,48 - 0,8$	$k_f = 2,33x10^4 \exp\left(-\frac{84}{RT}\right)$
				$k_f = 4x10^9 \exp\left(-\frac{18}{RT}\right)$
				n=2
			$Y_{v1\infty} = 0,19S_V \xrightarrow{k_{v1}} G$	$k_{v1} = 7x10^4 \exp(-83/RT)$
			$Y_{v2\infty} = 0,5S_V \xrightarrow{k_{v2}} G$	$k_{v2} = 2x10^9 \exp(-146/RT)$
			$Y_{v3\infty} = 0,02S_V \xrightarrow{k_{v3}} G$	$k_{v3} = 4,3x10^3 \exp(-77/RT)$
			$Y_{v4\infty} = 0,03S_V \xrightarrow{k_{v4}} G$	$k_{v4} = 2,9x10 \exp(-146/RT)$
			$Y_{v5\infty} = 0,02S_V \xrightarrow{k_{v5}} G$	$k_{v5} = 5,1x10^6 \exp(-139/RT)$
			$Y_{v6\infty} = 0,02S_V \xrightarrow{k_{v6}} G$	$k_{v6} = 3,2x10^5 \exp(-130/RT)$

Fonte: Adaptado de Babu, (2008).

Já os modelos de dois estágios, consideram que os produtos finais da pirólise são resultado das interações entre os produtos das Eq.(1) e (2), primeiro estágio, as quais resultam em produtos secundários de mesma classe, como mostra o esquema apresentado na Eq.(6), (BABU, 2008). Essas reações podem ser homogêneas ou heterogêneas, abrangendo reações de quebra, oxidação parcial, repolimerização e condensação, como mostra a Figura 1 (BORÉL, 2018).



Figura 1 – Mecanismo de pirólise de dois estágios

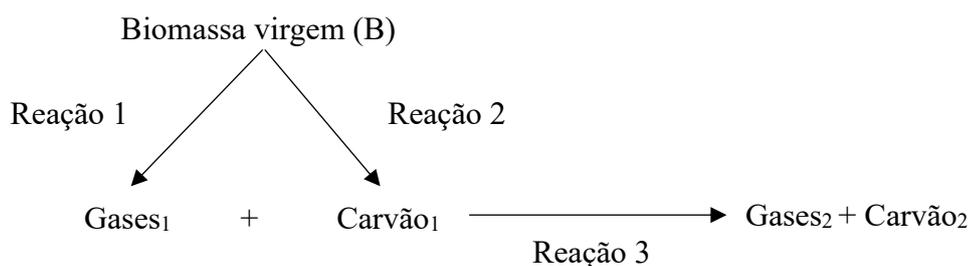


Fonte: MELLIN; YANG; YU, 2015 apud BORÉL, 2018.

Balci; Yucel (1993) propuseram modelos cinéticos de dois estágios a partir da realização de experimentos termogravimétricos, que consideram um decréscimo exponencial da reatividade do sólido e uma expressão de taxa de decomposição de primeira ordem, na qual a constante de Arrhenius é substituída por uma expressão em função do grau de avanço da reação. (BALCI; YUCEL, 1993 apud BABU, 2008).

A partir desse trabalho, Sheth; Babu (2008) modificaram o modelo de decomposição originalmente proposto por Koufopoulos et al. (1991), apresentado esquematicamente na Figura 2 onde todas as reações são de primeira ordem, propondo que a constante cinética fosse expressa apenas em função da temperatura seguindo o modelo de Arrhenius. Em seguida, esses autores propuseram 3 outros modelos, onde a constante cinética, a ser utilizada no modelo proposto por Koufopoulos et al. (1991), considera o decréscimo da atividade do reagente sólido devido a mudanças na estrutura química e porosa dele. Os quatro modelos são apresentados abaixo nas Eq. (6) a (24). O terceiro modelo foi o que melhor descreveu o comportamento dos dados, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismo de decomposição da biomassa virgem proposto por KOUFOPANOS et al. (1991)



Fonte Adaptado de Babu (2008).

Fração mássica residual (W).

$$W = B + C_1 \quad (7)$$

$$\frac{dB}{dt} = -(k_1 + k_2)B \quad (8)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = k_1B \quad (9)$$

$$\frac{dW}{dt} = -k_1B \quad (10)$$

$$T = (HR)t + T_0 \quad (11)$$

Fração mássica residual (W) em função da temperatura (T).

$$\frac{dW}{dT} = -k_1B \frac{1}{HR} \quad (12)$$

$$\frac{dB}{dT} = -(k_1 + k_2)B \frac{1}{HR} \quad (13)$$

Condições iniciais (t = 0) $T_0 = 325$ K; $B = 1$; $C_1 = 0$; $G_1 = 0$.

Modelo 1 (Relação de Arrhenius para constantes cinéticas).

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (14)$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (15)$$

$$\text{Função objetiva} \quad (16)$$

$$F(A_1, E_1, A_2, E_2) = \sum_{j=1}^n (W_{exp,j} - W_{cal,j})^2 \quad (17)$$

Modelo 2 (Decaimento do fator de frequência das constantes cinéticas com o avanço da conversão).

$$k_1 = A_1(1 - z^{n+1}) \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (18)$$

$$k_2 = A_2(1 - z^{n+1}) \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (19)$$

Modelo 3 (Aumento linear da energia de ativação da pirólise com a avanço da conversão).

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1(1 + \beta'Tz)}{RT}\right) \quad (20)$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2(1 + \beta'Tz)}{RT}\right) \quad (21)$$

$$\text{Onde } \beta' = \frac{\beta R}{E}.$$

Modelo 4 (Aumento não linear da energia de ativação da pirólise com o avanço da conversão).

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1(1 + \beta' T Z^{n+1})}{RT}\right) \quad (22)$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2(1 + \beta' T Z^{n+1})}{RT}\right) \quad (23)$$

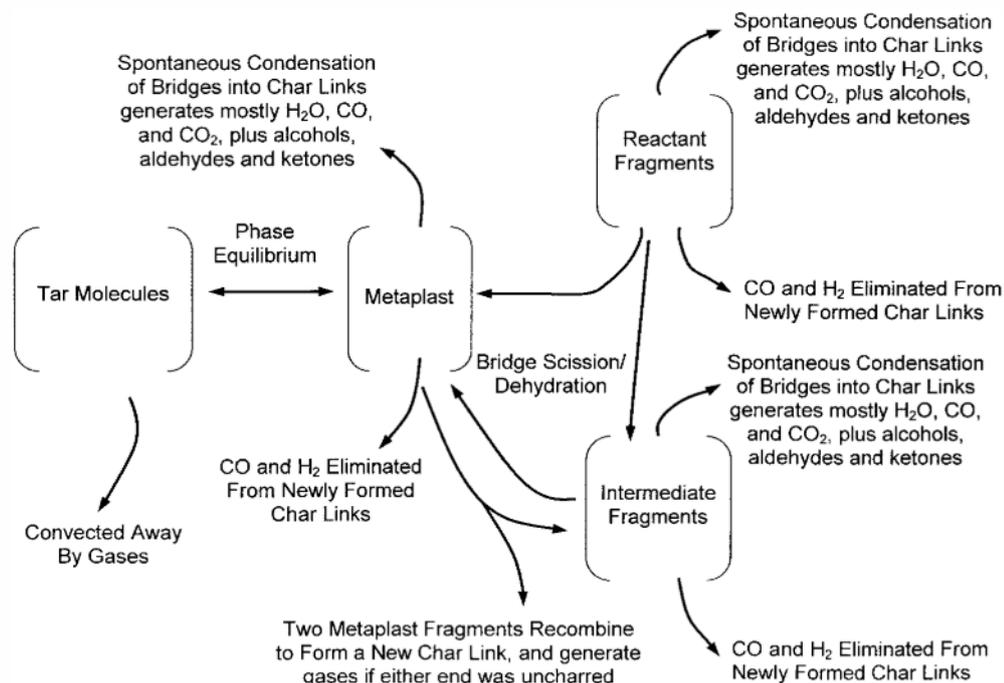
$$\text{Onde } \beta' = \frac{\beta}{(n+1)} \frac{R}{E}.$$

Função objetiva (modelos 2 a 4).

$$F(A_1, E_1, A_2, E_2, \beta, n) = \sum_{j=1}^n (W_{exp,j} - W_{cal,j}) \quad (24)$$

Para os modelos distribuídos, aqueles onde infinitas reações paralelas são consideradas, Sharma; Pareek; Zhang (2015) relatam estudos realizados contrapondo as implicações da realização de simplificações. O modelo conhecido como Grupo funcional – Despolimerização, Vaporização e interligações (FC – DVC, na sigla em inglês), desenvolvido por Chen et al. (1998) foi baseado na pirólise de carvão, o primeiro grupo de autores apontam, porém, que nesse modelo não foram considerados os impactos de reações secundárias, da taxa de aquecimento e o efeito catalítico de minerais na cinética de pirólise. O modelo *bio-FLASCHAIN* (bio-FC), desenvolvido por Niksa (2000), retrata a despolimerização de uma mistura de cadeias de macromoléculas em partes menores, como esquematizado na Figura 3. Sharma; Pareek; Zhang (2015), enfatizam a dificuldade de implementação desse modelo em virtude da falta de um banco de dados capaz de validá-lo. Os autores supracitados não apresentaram nenhuma equação cinética para esses modelos.

Figura 3 – Mecanismo de decomposição de fragmentos de macromoléculas.



Fonte: adaptado de Niksa, (2000).

2.2.1. Características dos produtos da pirólise de biomassa

Os produtos pirolíticos distinguem-se claramente entre si: o bio carvão é caracterizado como um sólido carbonáceo, de estrutura porosa; o bio gás consiste em uma mistura de CO , CO_2 e H_2 e outros gases não condensáveis e, por sua vez, o bio-óleo é uma mistura altamente complexa de hidrocarbonetos oxigenados de aparência marrom escura. Os três produtos têm potencialidades energéticas aplicadas em diferentes campos.

O biogás é utilizado para aquecimento e por indústrias de produção de energia e, assim como o bio-óleo, apresenta como vantagem o baixo índice de enxofre, levando a baixa emissão de SO_x . No que diz respeito ao bio-óleo, além da vantagem anteriormente mencionada, também apresenta baixo índice de emissão de NO_x quando utilizado como combustível. Por sua vez, o bio-carvão além do potencial enquanto combustível, apresenta outras aplicabilidades devido estrutura porosa e composição química dele, que permitem a utilização dele como adsorvente em melhoramento da qualidade da água, sequestrador de carbono e como agente para correção de solo (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

A depender do produto desejado ao final da pirólise, diferentes formas de condução desse método podem ser aplicadas, como amplamente indicado na literatura por vários autores, tais como: Bridgwater, (2012) e Tripathi; Sahu; Ganesan, (2016). Para melhor compreender essa possibilidade, as principais técnicas para realização da pirólise de biomassa lignocelulósica são apresentadas abaixo.

2.2.2. *Técnicas de pirólise*

A pirólise convencional pode ser classificada em diferentes categorias de acordo com o tempo de exposição do substrato ao calor, denominado tempo de pirólise ou tempo de residência, variando de segundos até minutos; a intensidade de fornecimento de calor, taxa de aquecimento, sendo medido em unidade de temperatura por unidade de tempo (*e.g.* °C/min) e o tamanho da partícula do substrato, em unidade de comprimento (LEE et al., 2020).

Em seu estudo, Lee et al., (2020) apresentam quatro categorias de pirólise convencional: lenta; intermediária; rápida e flash. Baseado principalmente nos trabalhos de Roberts et al. (2015) e Grierson et al. (2009) eles definem a pirólise lenta pela utilização de temperaturas moderadas, indo de 550 – 950°C, com taxa de aquecimento baixa, inferior a 60°C/min, e tempo de residência maior que cinco minutos. Essa definição concorda com aquela apresenta por Tripathi; Sahu; Ganesan (2016) em relação taxa de aquecimento, 1°C/s, e no tempo de pirólise, 5 a 30 min. Esses autores, porém, definem uma faixa menor de temperatura, de 400-500°C.

Ambos conjuntos de autores indicam que a baixa taxa de aquecimento e o tempo de residência prolongado favorecem a produção de sólidos, indicando que esse ambiente é favorável a ocorrência de reações secundárias que transformam os vapores formados em produtos sólidos de característica carbonácea. Neste cenário, o bio-carvão varia de 34% – 63% dos produtos formados, enquanto que os produtos líquido e gasoso são encarados como subprodutos, variando de 24% – 43% e 13% – 25 % do total de produtos respectivamente.

Para pirólise intermediária, é relatado que os produtos principais são obtidos na fase líquida e o processo é conduzido a temperaturas superiores a 500°C com tempo de pirólise variando entre 30 – 1500 s. (KEBELMANN et al., 2013 apud LEE et al., 2020). Tripathi; Sahu; Ganesan (2016), baseado no trabalho realizado por Hornung; Apfelbacher; Sagi, (2011) limitam superiormente a temperatura em 650°C, indicando também uma taxa de aquecimento que

varia entre 0.1 e 10°C/min e um intervalo menor de tempo de residência, 300-1000s. Essa forma de condução leva a uma fração de produtos na fase líquida que varia entre 40% – 60%, enquanto que os produtos sólido e gasoso variam de 15% – 25% e 20% – 30%, respectivamente. É relatado também que o bio-óleo apresenta menor concentração de componentes reativos, e que por isso o processo de melhoramento pode ser menos intenso.

A pirólise rápida, por sua vez, opera em temperaturas elevadas, 850 – 1250°C, com alta taxa de aquecimento, superior a 60 °C /s, e tempo de pirólise baixo, 0,5 – 10 s. Para que esse rápido aquecimento seja possível e eficiente é indicado que o tamanho das partículas seja inferior a 1 µm. Essa associação de fatores é relatada por Lee et al., (2020), baseado no trabalho de Tripathi, Sahu e Ganesan (2016), como sendo a responsável pela inibição de reações de degradação secundária de compostos voláteis formados nas reações primárias, o que contribui para o aumento da porcentagem de produtos líquidos oriundos da condensação dos componentes voláteis, representando de 17% – 59% do total de produtos, em contraste a 10% – 55 % de produto gasoso e 21% – 54 % de produto sólido (WANG et al., 2013 apud LEE et al., 2020).

Por fim, a pirólise flash pode ser entendida como uma subcategoria da pirólise rápida, ocorrendo a taxas de aquecimento mais intensas, maiores que 1000 °C/s, e tempo de residência menor, geralmente inferior a 2 s. Ao conduzir a pirólise desta forma, a temperatura de pirólise atinge de 700 - 1200°C e o tamanho de partícula é menor que 0,1 mm. Na literatura poucos autores fazem essa subclassificação, Lee et al. (2020), apontam Al Chami et al. (2014), como um deles, através do qual relatam que a principal razão para essa subcategorização é o fato de a pirólise flash suprimir a formação de produtos sólidos, em favorecimento à produção de compostos voláteis. Entretanto, baseado no trabalho de Marcilla et al. (2013) , Lee et al., (2020) ressaltam que os produtos dessa técnica podem ter características indesejáveis ressaltadas, como a alta acidez e viscosidade, reatividade, apresentar particulado sólido residual e alta porção aquosa. Tais características reforçam a necessidade de melhoramento e podem tornar as etapas de separação mais complexas e mais difíceis de serem realizadas.

A partir das configurações acima citadas, formas mais avançadas de condução da pirólise foram desenvolvidas. Essas técnicas visam aprimorar o rendimento e a qualidade dos produtos. Para isso, pesquisas vêm sendo conduzidas utilizando: catalisadores, dando origem a pirólise catalítica; a possibilidade de adição de outros materiais, constituindo um processamento conjunto de materiais denominado co-pirólise; artifícios de modificação do ambiente de pirólise, como a saturação do ambiente com gás H₂, caracterizando a hidropirólise e ferramentas externas para promoção do calor necessário ao processo, como micro-ondas, originando a

pirólise assistida por micro-ondas. Estas técnicas, quando combinadas entre si, dão origem a novas possibilidades de investigação (LEE et al., 2020).

Como citado anteriormente, a pirólise tem a potencialidade de diminuir a quantidade de rejeitos orgânicos dispostos no meio ambiente. Nesse cenário, a co-pirólise desempenha papel chave, pois além de utilizar biomassa, que pode ser um rejeito, também faz uso de outros materiais, residuais ou não, expandindo o horizonte de exploração dessas interações. Somado a esse fato, Lee et. al. (2020) baseado no trabalho de Abnisa; Wan Daud, (2014), apontam a potencialidade desta técnica em reduzir custos, devido a simplicidade do procedimento e a capacidade de ser realizada em equipamentos já existentes. Observam, ainda, que a quantidade e qualidade do bio-óleo obtido através dela podem ser superiores. Esses aspectos serão amplamente discutidos na seção 4.1 deste estudo.

Além da co-pirólise, a utilização da pirólise catalítica também tem sido explorada por apresentar vantagens: químicas, ao facilitar a ocorrência das reações desejadas, por reduzir a demanda energética e consequentemente diminuir a temperatura do sistema reacional, além de remover impurezas e aumentar a seletividade; apresentando também vantagens relacionadas ao processo, como redução de temperatura e tempo, tornando-o mais eficiente. Essas vantagens superam o aumento de custos intrínsecos ao uso de catalisadores, oriundos do custo de produção desses e de possíveis dificuldades em recuperá-los. (MIANDAD et al., 2016 apud LEE et al., 2020)

A pirólise catalítica pode ser conduzida de duas formas, misturando-se o catalisador ao substrato, a qual é denominada *in-situ*, ou promovendo um contato secundário de componentes intermediários com o catalisador, denominada *ex-situ*. Essas duas formas de processamento também são denominadas pela literatura como processamento primário ou de etapa única e secundário ou de duas etapas, respectivamente. No primeiro caso, processamento primário ou *in-situ*, o catalisador misturado à biomassa exerce função dupla na mistura, sendo ao mesmo tempo responsável por catalisar a reação e por resguardar calor. Essa técnica não exige uma configuração especial de reator, podendo ser conduzida em reatores de pirólise convencionais e geralmente resulta em produtos líquidos e gasosos (IISA et al., 2016 apud LEE et al., 2020).

No segundo caso, o catalisador não tem contato direto com a biomassa e é necessário um aparato especial para realização da pirólise. De forma geral, o catalisador é posicionado na via de exaustão dos vapores pirolíticos dentro do reator, de forma que permita o afastamento da biomassa, ou fora dele, onde um outro equipamento de aquecimento será necessário. Essa

configuração favorece a formação de produtos sólidos e gasosos. Entretanto, Lee et al., (2020) relatam com base no trabalho de Miandad et al. (2016) a forte influência do tipo de catalisador utilizado e do tipo de biomassa nos produtos obtidos. Esses aspectos serão melhor explorados na seção 4.2.2 deste trabalho.

2.2.3. Melhoria (upgrading) do bio-óleo

Apesar de apresentar as vantagens de baixos índices de enxofre e nitrogênio, a complexidade da composição do bio-óleo, que abrange diversos componentes, tais como: ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, furanos, etc, apresentando também alta porcentagem de água, fazem com que ele apresente alta viscosidade, corrosividade, fraca capacidade de ignição e propensão a polimerização nos vasos de armazenamento. Esses fatores induzem a necessidade de um processo de melhoria para que ele possa ser, de fato, utilizado como biocombustível. (MOSTAFAZADEH et al., 2018; TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

O melhoria do bio-óleo pode ser feito através de vias físicas ou químicas, sendo as principais delas o melhoria catalítico, esterificação e melhoria físico. Entretanto, as rotas químicas têm recebido destaque em detrimento às físicas nos últimos anos, em especial aquela utilizando catalisadores, que permite a realização do melhoria durante a produção do bio-óleo ou em um momento posterior. Esse tópico será abordado em detalhes na seção 4.2 deste trabalho (MOSTAFAZADEH et al., 2018).

O melhoria físico consiste na adição de solventes que ajudem a estabilizar o bio-óleo ou em métodos de separação que melhorem a pureza dele. Os métodos utilizados para isso, suas vantagens e desvantagens gerais são apresentados brevemente na Tabela 3.

Tabela 3 – Métodos físicos de melhoramento do bio-óleo pirolítico, suas vantagens e desvantagens.

Método	Vantagens	Desvantagens
Adição de solvente (ex: metanol; etanol; furfural)	Homogeneização; diminuição da viscosidade; aumento da estabilidade; aumento <i>heating value</i> .	-
Destilação a vácuo	Baixo conteúdo de oxigênio (até 9,2 %); Menor porcentagem de água (até 0,01%); pH próximo a neutralidade. Cerca de dobro de <i>high heating value</i> comparado ao bio-óleo cru.	Teor de oxigênio ainda é maior que outros métodos.
Filtração do vapor	Redução de cinzas (até 0,01%); redução do conteúdo alcalino (menor que 10 ppm); redução no atraso de ignição; aumento na taxa de queima; redução da viscosidade e da taxa de envelhecimento.	Pode reduzir a produção total.
Emulsificação	O produto final pode ser utilizado diretamente em motores.	Pode levar a alta corrosão nos motores; alto custo dos surfactantes; alta demanda energética do processo.
Extração líquido-líquido	-	Volume de resíduo gerado é alto; alto custo de equipamentos; pode apresentar separação de fases incompleta.
Extração em fase sólida	Possibilidade de automação; pode separar voláteis em grupos polares e apolares; fracionamento do bio-óleo	-

Fonte: Adaptado de Bridgwater, (2012); Mostafazadeh et al., (2018)

2.3. Pirólise de biomassa assistida por micro-ondas

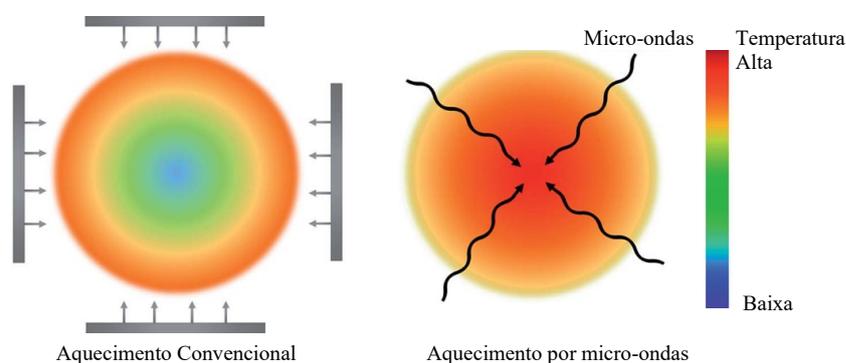
2.3.1. Fundamentos do aquecimento por micro-ondas

As aplicações industriais das micro-ondas têm se popularizado principalmente pela sua eficiência energética, promovida pela capacidade de superar limitações do aquecimento convencional, tais como calor específico, densidade, aquecimento heterogêneo de superfícies e a condutividade térmica dos materiais. Hoje, são reportados na literatura estudos sobre a aplicação das micro-ondas em diversos setores, indo desde o processo de vulcanização da borracha até o processamento alimentício (HUANG; CHIUEH; LO, 2016)

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes, cujo comprimento de onda está entre 0,01 m e 1 m, com frequência variando entre 0,3 GHz a 300 GHz, o que as coloca na região do espectro eletromagnético limitada superiormente pela região do infravermelho e inferiormente pela região das ondas de rádio (ZHANG et al., 2017). Essa faixa de energia não é suficiente para provocar a ruptura de ligações químicas, porém, ao causar a elevação da energia cinética das moléculas, causa atrito entre elas e por consequência o aquecimento da matéria, efeito chamado de aquecimento dielétrico, e assim as rupturas ocorrem devido às elevadas temperaturas atingidas. (FORTUNY et al., 2008)

O aquecimento por micro-ondas, em disparidade aos métodos tradicionais de aquecimento, é considerado um fenômeno de conversão de energia, pois a energia eletromagnética é transformada em energia térmica, assim, o aquecimento ocorre volumetricamente de dentro para fora do material, como esquematizado na Figura 4. Essa conversão ocorre por dois mecanismos: polarização dipolar e migração iônica (ZHANG et al., 2017).

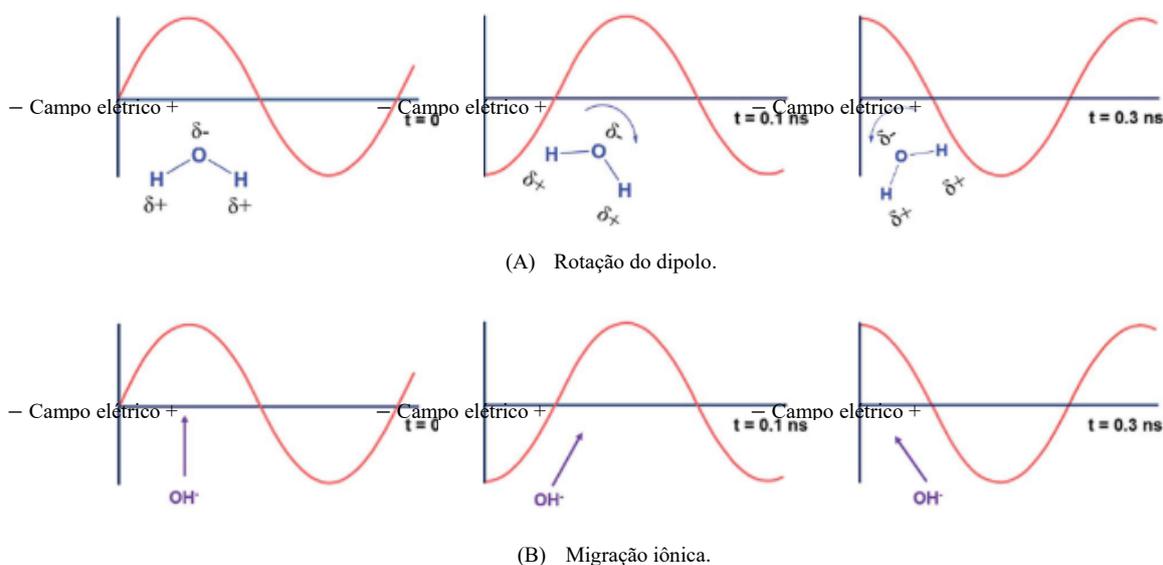
Figura 4 – Representação esquemática do aquecimento convencional e do aquecimento por micro-ondas.



Fonte: Adaptado de Zhang et al., (2017).

A polarização dipolar consiste no alinhamento do dipolo permanente ou induzido das moléculas com a componente elétrica da onda eletromagnética. Durante esse alinhamento, as moléculas se rotacionam, aumentando a fricção e o número de colisões entre elas, levando ao aquecimento. No que diz respeito à migração iônica, os íons dissolvidos se movimentam de forma oscilatória, colidindo, por consequência, com moléculas adjacentes, resultando também no aquecimento. O segundo mecanismo exerce maior influência na geração de calor do que a polarização dipolar. Uma representação esquemática desses mecanismos pode ser vista na Figura 5 (ZHANG et al., 2017).

Figura 5 – Mecanismo de aquecimento por micro-ondas



Fonte: Adaptado de ZHANG et. al., 2017

A ocorrência desses mecanismos e a intensidade deles varia entre materiais e são determinadas pelas propriedades dielétricas de cada um deles - as quais medem o grau de absorção das micro-ondas - sendo elas: a constante dielétrica (ϵ') e o fator de perda dielétrica (ϵ''). A constante dielétrica mede a quantidade de energia armazenada no material na forma de campo elétrico, já o fator de perda dielétrica mede a quantidade de energia dissipada na forma de calor dentro do material. Ambas propriedades são funções da frequência da radiação e também sofrem influência da temperatura. De forma geral, o fator de perda dielétrica sofre maior influência da temperatura do que a constante dielétrica, o que é refletido no aumento exponencial da tangente de perdas ($tg \delta$) a partir de uma temperatura crítica (MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007).

A tangente de perdas ($tg \delta$), ou fator de dissipação, representa a defasagem entre a aplicação do campo eletromagnético e a polarização do material, indicando a perda de energia devido ao tempo necessário para que essa polarização ocorra, juntamente ao armazenamento de carga. A tangente de perdas é definida como uma razão entre um fator de perdas efetivas (ϵ''_{eff}) e a constante dielétrica (ϵ'), Eq.(25). O fator de perdas efetivas representa a junção das perdas, que podem ocorrer pela tanto formação e rotação de dipolos elétricos quanto por condução, e se faz necessária pois esses mecanismos são de difícil diferenciação experimental. (MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007). Os materiais podem ser divididos em três classes de absorvedores de acordo com sua tangente de perdas: alta absorção ($tg \delta > 0,5$), absorção média ($0,1 > tg \delta > 0,5$), baixa absorção ($tg \delta < 0,1$) (HUANG; CHIUEH; LO, 2016)

$$tg \delta = \frac{\epsilon''_{eff}}{\epsilon'} \quad (25)$$

Os materiais também recebem classificações diferentes de acordo com sua interação com as micro-ondas. Para isso, utiliza-se o parâmetro profundidade de penetração, ou distância de atenuação, (D_p), que representa a distância dentro do material, tendo por referência a superfície do mesmo, onde o campo elétrico é reduzido a $1/e$ do seu valor inicial. Profundidades de penetração próximas a zero indicam que as ondas eletromagnéticas foram refletidas, caracterizando os materiais condutores, os quais - em geral - possuem elevada condutância e baixa capacitância, possuindo assim elevados fatores de perda dielétrica. Por sua vez, materiais que apresentam profundidades de penetração grande, possuem baixo fator de perdas dielétricas, resultando em baixíssima absorção da energia, sendo assim materiais transparentes às micro-ondas, e por isso caracterizados como isolantes (HUANG; CHIUEH; LO, 2016; MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007).

Dessa forma, os materiais utilizados para aquecimento por micro-ondas se encaixam na classe dos materiais absorvedores, que tem perda dielétrica intermediária aos dois extremos – reflexão e transparência. Esses materiais precisam, ainda, absorver energia de forma eficiente e segura, uma vez que o aumento da temperatura altera a capacidade de absorção de energia, levando a um aumento da tangente de perdas, que faz com que o material consiga absorver mais radiação, desencadeando um ciclo que pode levar ao fenômeno denominado de descontrole térmico (*thermal runaway*), o qual consiste no aumento indiscriminado da temperatura podendo levar a fusão do material (HUANG; CHIUEH; LO, 2016; MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007).

2.3.2. Pirólise assistida por micro-ondas

Os processos conduzidos com a assistência de micro-ondas apresentam a vantagem e possibilidade de redução do consumo energético, uma vez que o aquecimento localizado e rápido leva o sistema à temperatura desejada em menor tempo, assim, economizando energia. Quando as micro-ondas são utilizadas na pirólise como fonte energética, somam-se a essas vantagens o aquecimento homogêneo, seletivo e consistente. Entretanto, os produtos da pirólise assistida por micro-ondas (MAP – *Microwave assisted pyrolysis*) são extremamente dependentes das características da biomassa utilizada, uma vez que o processo de aquecimento varia de acordo com a interação entre a biomassa e as micro-ondas (ZHANG et al., 2020).

Quando pura, geralmente a biomassa apresenta baixa absorvidade de micro-ondas, caracterizado por um material com baixos valores de $tg \delta$, o que impossibilita o alcance de altas taxas de aquecimento. Dessa forma, quando se deseja realizar uma pirólise rápida, uma das soluções encontradas é a mistura da biomassa com materiais que possuam altas $tg \delta$, os quais desempenharão a função principal de absorver as micro-ondas para elevar a temperatura do sistema, sendo, portanto, denominados de absorventes de micro-ondas (ZHANG et al., 2017).

Os absorventes de micro-ondas podem ser incorporados à biomassa de duas formas: através de um pré-mistura ou do método sem pré-mistura. No primeiro caso, os absorventes são misturados à biomassa antes dela ser introduzida no reator, de forma que durante a irradiação ambos absorvam as micro-ondas, provocando um rápido aumento de temperatura, caracterizando uma pirólise rápida. Já o segundo método, é conduzido de forma que os absorventes são introduzidos primariamente no reator; aquecidos, utilizando as micro-ondas, até a temperatura desejada de realização da pirólise e então, em um segundo momento, as partículas de biomassa

são coladas sobre o leito de absorvente já aquecido, onde são instantaneamente aquecidas, proporcionando uma pirólise rápida ou flash (ZHANG et al., 2020).

Zhang et al., (2017) dividem os absorventes em duas classes: absorventes de micro-ondas carbonáceos sólidos (*Solid Carbonaceous microwave absorbers – SCBMs*) e absorventes de micro-ondas de óxidos metálicos (*Metal oxide microwave absorbers – MOMAs*). A primeira classe apresenta tangente de perdas muito superior à da biomassa e a utilização deles leva: a uma melhor assimilação das micro-ondas no seio do material; à transferência de calor para os arredores; a possibilidade de altas taxas de aquecimento e temperaturas satisfatórias, mesmo em baixas potências de micro-ondas. Por outro lado, também podem gerar pontos de aquecimento localizado (*hot spots*), gerando micro plasmas, e conduzir o sistema à instabilidade térmica. Nessa classe estão inclusos materiais como: carvão mineral, carvão ativado, coque e grafite. Devido a sua estrutura, os SCBMs podem favorecer a gaseificação da biomassa, interferindo no rendimento e qualidade dos produtos. Os MOMAs, por sua vez, apresentam as vantagens citadas para os SCBMs somadas à possibilidade de serem utilizados como catalisadores, através dos quais os vapores liberados podem formar produtos secundários. Há uma preocupação, entretanto, no que diz respeito a reciclagem e descarte do bio-carvão formado contendo esses aditivos, que incluem óxidos metálicos tais como: CuO, MgO, CaO, Fe₃O₄, NiO (ZHANG et al., 2017).

A pirólise assistida por micro-ondas também resulta em três classes de produtos, cujo rendimento tem relação direta com a temperatura de pirólise, podendo apresentar rendimento de 15%, 50% e 36 % em peso para gás, líquido e sólido, respectivamente, para temperaturas entre 180°C – 200°C e 41%, 26% e 33 % quando a temperatura da reação é 600°C. Tais produtos, porém, apresentam características que os diferenciam dos produtos da pirólise convencional. É reportado na literatura que: os produtos sólidos apresentam estrutura porosa mais ordenada, com poros redondos e de tamanho uniforme; o produto líquido, por sua vez, apresenta maior quantidade de carbono e maior capacidade calorífica, bem como menor quantidade de compostos oxigenados; já o produto gasoso, apresenta maior quantidade de H₂ (32 % MAP, 22% pirólise convencional), o que aponta a MAP como uma técnica promissora também para a produção de combustíveis gasosos ricos em H₂ (HUANG; CHIUEH; LO, 2016).

A cinética das reações conduzidas no processo de pirólise assistida por micro-ondas é apresentada por Fang; Smith; Xu, (2015), como dependentes também da taxa de aquecimento (β), que quando constante, pode ser expressa utilizando a equação de Arrhenius,

Eq.(26).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (26)$$

a qual ao ser integrada e posteriormente ter a consideração de que $\frac{RT}{E} \ll 1$ feita, resulta nas Eq.(27) e (28):

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right] - \frac{E}{RT} \quad (\text{para } n = 1) \quad (27)$$

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right] - \frac{E}{RT} \quad (\text{para } n \neq 1) \quad (28)$$

A literatura indica, porém, que a energia de ativação e o fator pré-exponencial da pirólise assistida por micro-ondas é significativamente inferior ao da pirólise convencional, o que indica diferentes rotas cinéticas entre os processos (HUANG; CHIUEH; LO, 2016). Além disso, essa diferença pode ser considerada como mais uma evidência da menor demanda energética da MAP.

3. POTENCIALIDADES DA PIRÓLISE UTILIZANDO MICRO-ONDAS

3.1. Consequências das características da biomassa e condições operacionais

Como explicado anteriormente, os produtos da MAP têm relação direta com a biomassa sendo pirolisada, pois o avanço do processo depende do nível de engajamento que a biomassa tem com as micro-ondas, o qual é fortemente influenciado por características intrínsecas ao substrato, como umidade e composição química.

3.1.1. Umidade

A umidade, quantificação da água contida em um material, modifica a absorvidade das micro-ondas pela biomassa. Isso ocorre devido à alta absorvidade da água, que apresenta tangente de perdas intermediária ($tg \delta = 0,157$), quando destilada e a 25°C, a qual, por consequência, aumenta a tangente de perdas da própria biomassa. Entretanto, altas taxas de umidade conduzem a:

- i. altas taxas de aquecimento no início da pirólise, mas decréscimo dessa taxa à medida que a água evapora. Devido a redução da absorvidade o processo atinge um platô de temperatura, a qual é insuficiente para completar a pirólise. Zhang et al., (2017), por exemplo, relatam a redução de 95,31% da absorvidade da biomassa *switchgrass* observada por Motasemi et al., (2014), cuja tangente de perdas caiu de 0,064 para 0,003;
- ii. diluição do bio-óleo formado. Esse pode apresentar fase aquosa extensa, a qual condiz de 7,9% a 92,6% em massa do bio-óleo formado, isso porque os voláteis formados no início do processo são arrastados junto a grande quantidade de vapor.

Somado a isso, devido às reações químicas que ocorrem durante a pirólise, o produto líquido sempre irá apresentar uma fase aquosa ainda que a biomassa não apresente umidade,

nesse cenário a fase aquosa pode chegar a cerca de 22% do produto líquido (UNDRI et al., 2014; apud ZHANG et al., 2017). Yin, (2012) aponta, por exemplo, que a eficiência da pirólise de pellets de cachos de dendê sem frutos aumenta com o aumento da umidade e encontra um ponto de inflexão em 45% de umidade, a partir de onde o efeito se inverte.

3.1.2. *Presença de inorgânicos*

Os componentes inorgânicos mais comuns em biomassa são óxidos, como: Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , MnO_2 , Na_2O , SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , SO_3 . Alguns desses apresentam tangentes de perdas elevadas, sendo bons absorvedores de micro-ondas e, assim, aumentam a tangente de perdas da biomassa como um todo, favorecendo a pirólise por aumentar a taxa de aquecimento e a temperatura. Por outro lado, alguns apresentam comportamento contrário a isso, prejudicando a pirólise. Ainda que sejam bons absorvedores, elevadas concentrações de inorgânicos na biomassa são prejudiciais ao rendimento total do processo, uma vez que os inorgânicos não podem ser convertidos em bio-óleo ou bio gás de síntese (ZHANG et al., 2017)

3.1.3. *Composição orgânica*

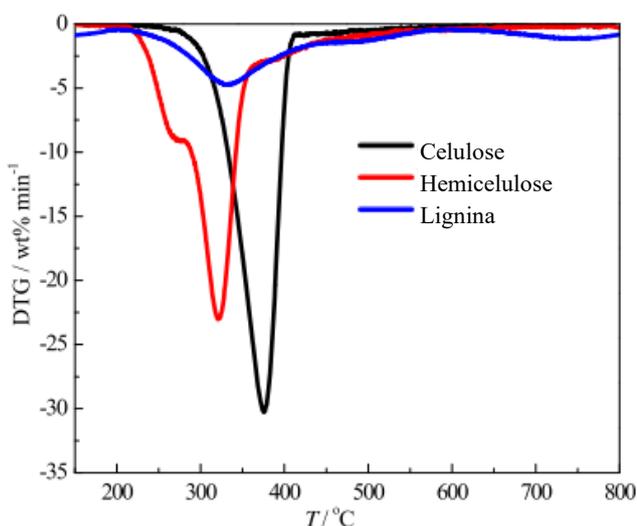
A composição da biomassa também inclui a classe dos componentes orgânicos, que representam a maior parte da constituição dela. Essa constituição varia com a origem da biomassa. Como brevemente explicado no primeiro capítulo, os principais componentes da biomassa lignocelulósica são a hemicelulose, celulose e lignina (ZHANG et al., 2017).

A literatura se divide quanto a interação dos três componentes da biomassa lignocelulósica para formação de produtos. QUAN; GAO; SONG, (2016) relatam que alguns autores entendem que os produtos da pirólise podem ser considerados como a soma das contribuições individuais desses componentes. Porém, dentre esses autores, apenas alguns consideram que existem interações entre eles. Essas considerações compõem as premissas do modelo de reações paralelas independentes (RPI).

Esses mesmos autores estudaram a termodegradação dos três componentes em separado, através de análise termogravimétrica (TGA na sigla em inglês) e pirólise em reator de

leito fixo, e observaram que: a hemicelulose se decompõe em um intervalo de temperatura entre 210°C e 370°C, com dois picos de degradação, o primeiro à 270 °C e o segundo à 320°C; a celulose apresenta faixa de degradação entre 260°C e 410 °C, com pico em 375°C e a lignina apresenta ampla faixa de degradação, desde a temperatura ambiente até 600°C, com pico suave por volta de 325°C, quando comparado ao dos outros dois componentes. Os gráficos originados pela Derivada da análise termogravimétrica (DTG na sigla em inglês) são apresentados na Figura 6.

Figura 6 – DTG dos componentes majoritários individuais de uma biomassa lignocelulósica

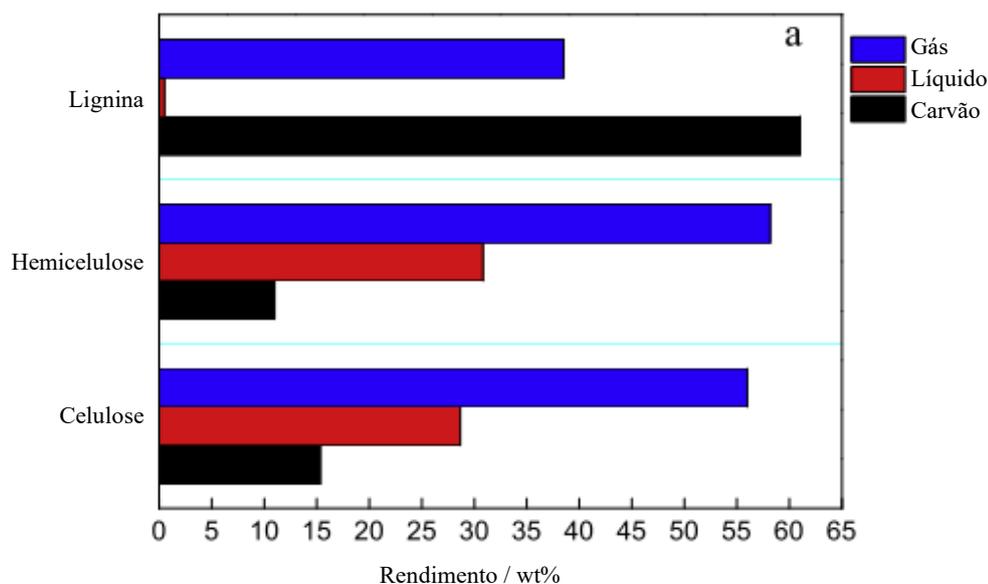


Fonte: Adaptado de QUAN; GAO; SONG, (2016).

Os produtos da pirólise individual desses componentes, conduzida à 500°C durante 15 min, são apresentados na Figura 7. A maior formação de bio-carvão, bem como a menor produção de bio-óleo, foi observada pelos autores para a lignina, sendo o rendimento deles de 61% e 0,5% respectivamente. O rendimento da pirólise da celulose e hemicelulose apresentaram perfis semelhantes. A primeira, resultou em 15,33%, 18,67% e 56% de carvão, líquido e gás, respectivamente; enquanto a segunda, rendeu para a mesma ordem de produtos 11%, 30,83% e 58,17%. Os autores atribuem a maior, ou menor, facilidade na termodegradação dos componentes, observada através da DTG, à organização molecular deles. Ao passo que a hemicelulose é amorfa e apresenta ramificações de baixa energia, a celulose apresenta estrutura organizada e forte, o que garante maior estabilidade. Por sua vez, a lignina apresenta muitos anéis aromáticos com várias ramificações que são difíceis de serem decompostos. Dessa forma, quanto maior a

termo estabilidade do componente, a devolatilização dele é dificultada aumentando a propensão de maior rendimento de carvão, em detrimento dos demais produtos (QUAN; GAO; SONG, 2016).

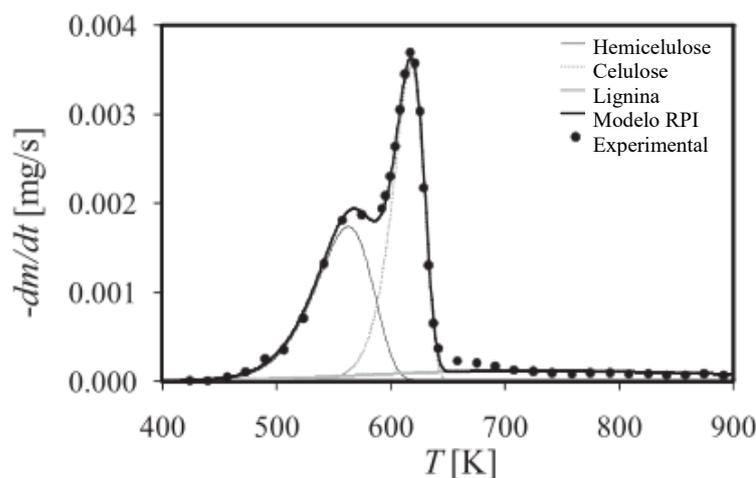
Figura 7 - Produtos da pirólise individual dos principais componentes da biomassa lignocelulósica



Fonte: (QUAN; GAO; SONG, 2016)

Santos et al. (2012), avaliaram a termodegradação do bagaço de cana e validaram o modelo RPI para descrever o processo. Através da sobreposição da DTG da biomassa lignocelulósica, obtida pelo modelo e experimentalmente, e dos componentes individuais, mostraram que a decomposição da biomassa é de fato uma conjunção da decomposição dos componentes individuais dela, como é observado na Figura 8.

Figura 8 – DTG do bagaço de cana de açúcar.



Fonte: Adaptado de SANTOS et al., (2012)

A celulose ($tg \delta = 0,035$), hemicelulose ($tg \delta = 0,062$) e lignina ($tg \delta = 0,052$), ainda que de forma fraca, são absorvedores de micro-ondas. Isso faz com que a biomassa lignocelulósica apresente características específicas quando submetida a um aquecimento por micro-ondas, tais como: maior taxa de aquecimento, sendo a média relatada na literatura de 51-70°C/min, em contraste aos 10-20°C/min no aquecimento convencional; menores temperaturas de decomposição, cerca de 150°C - 160°C menor que no aquecimento convencional para a celulose e cerca de 100°C inferior para a hemicelulose (ZHANG et al., 2017). Para melhor compreender como os produtos da MAP de biomassa lignocelulósica são influenciados pela distribuição desses componentes, alguns autores realizaram a MAP dos componentes individualmente e analisaram os produtos obtidos, entretanto, esses estudos não são encontrados em abundância na literatura.

Wang et al., (2018) estudaram a celulose, realizando a pirólise com auxílio de micro-ondas. Para isso, utilizaram 10 g de celulose e partículas de sílica como material absorvente de micro-ondas, realizando o procedimento em presença de catalisador e sem ele. Os experimentos foram conduzidos por 10 min, a uma temperatura de 600°C e potência de micro-ondas de 1000 W, equivalente a uma taxa de aquecimento de 80°C/min. Ao realizar a pirólise em ausência de catalisador, eles observaram o rendimento de bio-carvão, produtos líquidos e bio gás de 14,46%, 69,58%, e 15,96% respectivamente. Mari; Moyano, (2015) conduziram experimentos semelhantes, estudando a MAP de 0,2 g de celulose microcristalina, tanto em presença e em ausência de catalisador, em um intervalo de tempo de 2 – 15 min, em temperaturas de 250 – 300°C e em diferentes potências de micro-ondas, 150 – 300 W. As autoras relatam a observação

de baixo rendimento de bio-óleo, se limitando a faixa de 3 a 9%, e o favorecimento da formação de bio-carvão, cujo rendimento variou de 66 a 91%, e bio gás, 5 a 29%.

Bartoli et al., (2020) estudaram a influência da pressão sobre a MAP da lignina, realizando experimentos com uma razão de lignina: absorvente de micro-ondas de 2:1, em forno micro-ondas cuja potência era 3000 W, variando a temperatura entre 618 °C e 723 °C, o tempo de pirólise, entre 9 e 20 min e a pressão, entre 0,013 e 1 bar. Ao realizar o experimento a 1 bar (0,9869 atm.), 723 °C e 20 min observaram rendimento de bio carvão, bio-óleo e bio gás de 36,8 %, 43,6% e 19,6 % respectivamente. Os resultados obtidos nas demais condições experimentais mantêm, de forma geral, o padrão de rendimento de bio carvão, mas apresentam alterações nos rendimentos de líquido e bio gás. Essas alterações serão abordadas na seção 3.1.5.

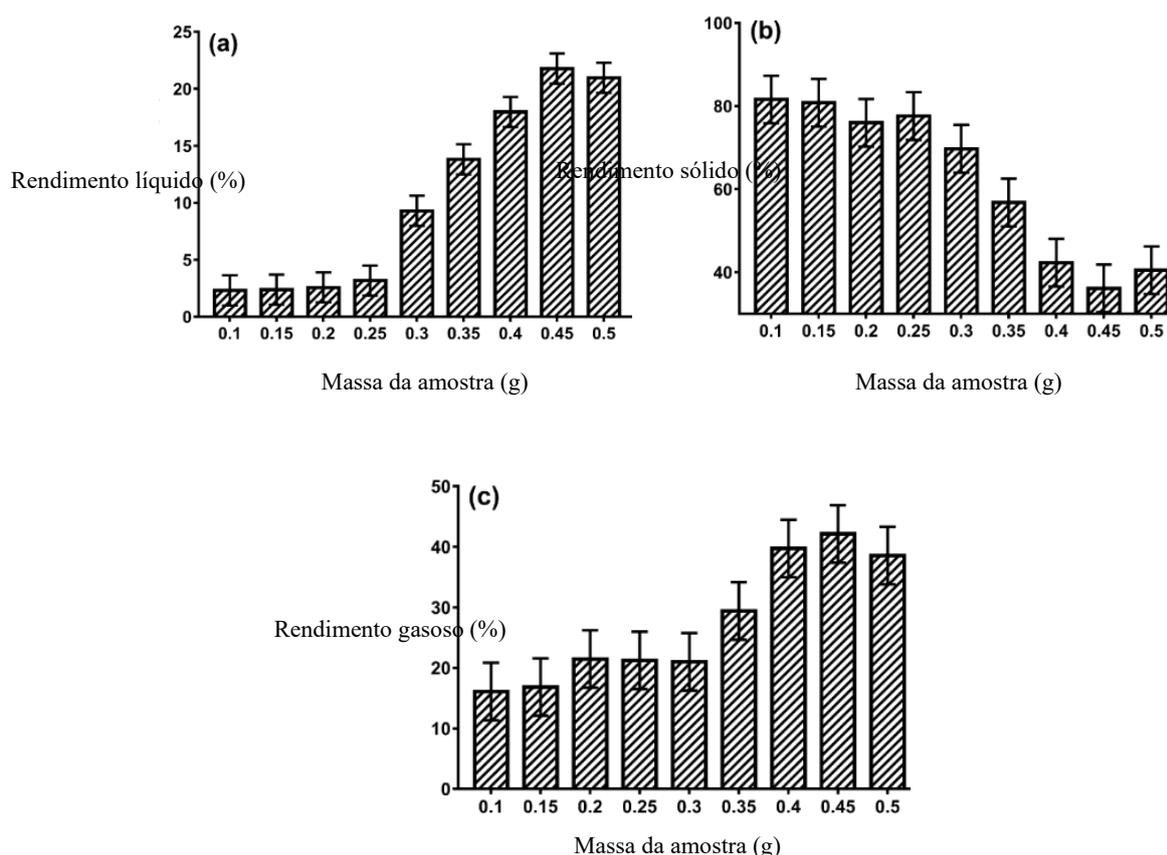
Por sua vez, a hemicelulose é um componente de difícil extração e por isso sua aquisição comercial não é simples, o que leva diversos pesquisadores a utilizarem o xilano para estudar as propriedades e comportamento da hemicelulose, pois ele é o principal componente da cadeia, representando sozinho 30 % dela (HUANG; CHIUEH; et al., 2015; LI et al., 2017; WANG et al., 2008).

Li et al., (2017) estudaram a produção de bio combustíveis a partir da MAP da hemicelulose, representada pelo xilano, em ausência de absorventes de micro-ondas. Para isso, conduziram experimentos em um reator de 10 ml, a uma potência fixa de 200 W, variando a massa de xilano entre 0,1 e 0,7 g, atingindo temperatura, tempo e pressão máximas de 250 °C, 10 min e 200 psi (13 atm.) respectivamente. Esses autores relatam que o rendimento de produtos sólidos, líquidos e gasosos variaram de 40 – 82%, 2-21 % e 16-40 %, respectivamente, a ampla variação é explicada pela influência estatisticamente significativa da massa utilizada.

No intervalo de 0,1 – 0,25 g, os autores observaram maior produção de sólidos, enquanto que entre 0,3 e 0,5 g, houve um decréscimo do rendimento de sólidos em favorecimento ao aumento dos produtos líquidos e gasosos. Na Figura 9 (a), (b) e (c) são retratados os resultados obtidos por esses pesquisadores para essas duas faixas de massa. Os autores apontam essa diferença na distribuição dos produtos como uma consequência da capacidade da amostra em reter água na forma líquida. Quando menor a massa da amostra, menor essa capacidade e por consequência houve um limite na degradação dela, o que favoreceu a formação de sólidos. Já para maiores massas de amostra, parte da água se manteve ao menos na saturação e, com isso, se observa um aumento expressivo da pressão dentro do reator, atribuída à formação de outros voláteis, conclusão obtida pelos autores a partir da comparação do perfil de pressão do sistema

em função da temperatura com a curva de equilíbrio líquido-vapor da água. Essa configuração, segundo os autores, permitiu um afrouxamento da estrutura da lignina como resultado de uma maior mobilidade das cadeias, o que leva maior absorção das micro-ondas e, por consequência, maior devolatilização.

Figura 9 – Rendimentos da MAP de diferentes massas de hemicelulose (xilano).



Fonte: Adaptado de LI et al., (2017)

Os estudos acima apresentados, acerca do comportamento de cada um dos componentes da biomassa lignocelulósica quando submetidos a MAP individualmente, permitem inferir que

os produtos pirolíticos decorrem do nível de degradação da biomassa e, como apresentado no gráfico de DTG na Figura 6, de fato ocorrem em faixas específicas de temperatura. Cada componente resultou nas três categorias de produtos, mas com rendimentos diferentes. A partir do que foi apresentado, pode-se observar que a formação de produtos sólidos está relacionada a incompletude da degradação do componente, em contraste à formação de produtos líquidos e gasosos, e que isso é uma consequência das condições operacionais que não permitem a evolução da degradação.

Huang; Chiueh; et al., (2015), estudaram diferentes biomassas submetidas a MAP para relacionar a influência da composição delas no perfil de compostos do produto gasoso obtido. Entretanto, tais autores apresentaram seus resultados de forma a permitir outras óticas de leitura e interpretação deles, sendo uma delas a relação entre a composição da biomassa e o rendimento dos três tipos de produtos obtidos.

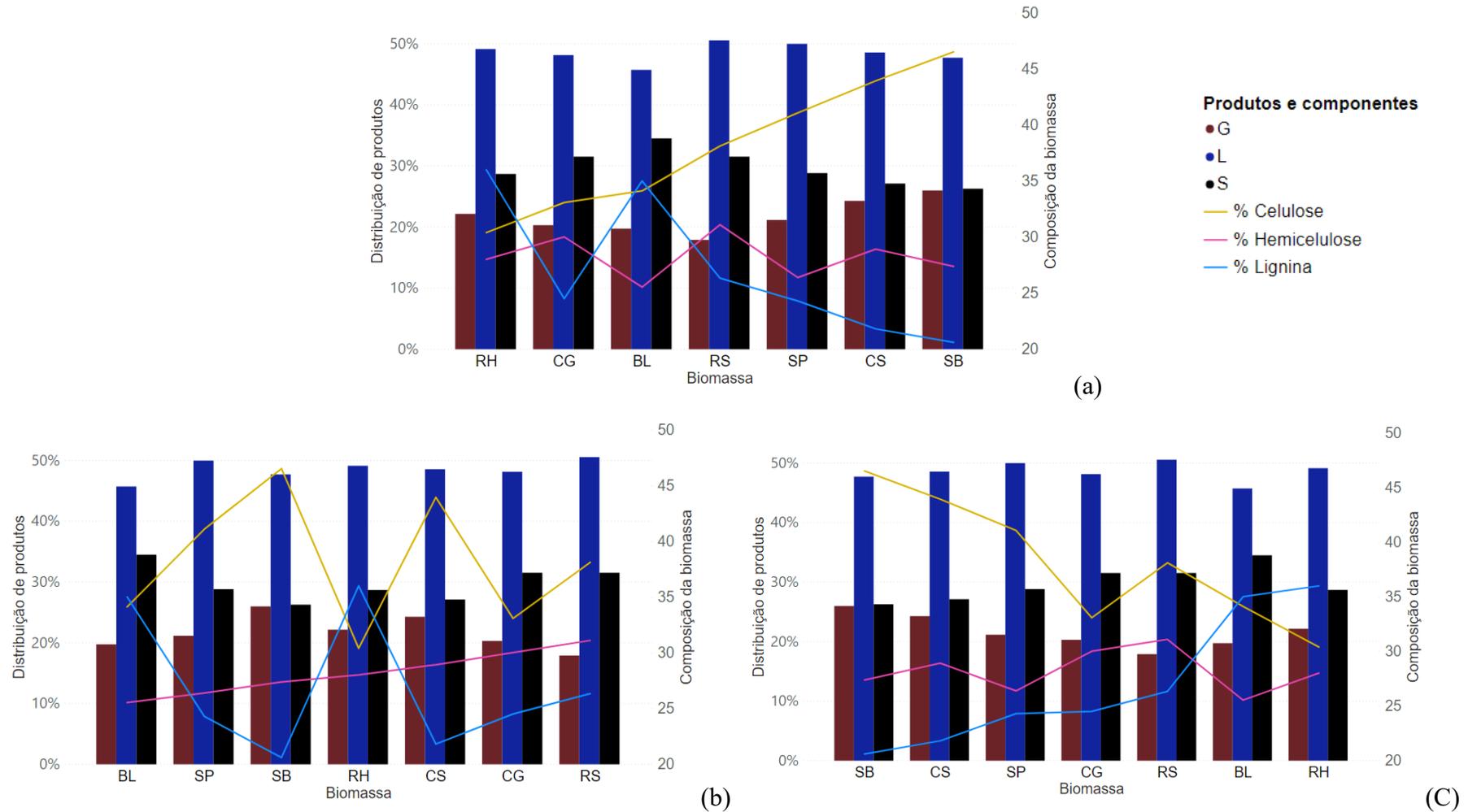
Uma vez que tal relação não foi feita pelos autores e não foi encontrada na literatura, isso foi realizado no presente estudo. Após compilar as composições da biomassa e utilizar um software de tratamento de imagens para determinar a fração do produto presente em cada fase partindo dos gráficos apresentados pelos autores, os dados obtidos foram plotados em 3 gráficos diferentes e, em cada um deles, os dados foram apresentados seguindo a ordem crescente da composição de celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente, para melhor visualização. Esses são apresentados abaixo na Figura 10 (a), (b) e (c) apenas para a potência de 300W.

Através dos gráficos não se observa uma relação clara e direta entre a predominância de um determinado componente e o rendimento de um dos três produtos da pirólise quando as biomassas são pirolisadas sob um mesmo conjunto de condições experimentais. Essa ausência de padrão, porém, pode indicar que as condições operacionais para obtenção de um tipo de produto em específico devem variar de acordo com a composição da biomassa. Tal possibilidade é levantada ao se analisar os gráficos das Figura 6, 8 e 10 em conjunto, uma vez que a termodegradação da biomassa pode ser considerada uma superposição da termodegradação dos componentes individuais, e assim, permite considerar que a porcentagem desses componentes na composição da biomassa está diretamente ligada ao perfil de rendimento dos produtos, o qual será um reflexo, por sua vez, do nível de degradação de cada um dos componentes.

Para melhor elucidação, associa-se à Figura 10 a Tabela 4, onde são apresentadas as temperaturas de pirólise obtidas por Huang; Chiueh; et al., (2015), quando diferentes níveis de potência de micro-ondas foram utilizadas. Ao contrastar, por exemplo, os perfis da palha de

arroz (RS) e da casca de cana de açúcar (SP), e os perfis das folhas de bambo (BL) e das cascas de arroz (RH) é possível observar a possibilidade acima descrita.

Figura 10 – Variação dos produtos de diferentes biomassas lignocelulósicas com a variação da composição



Fonte: Adaptado de Huang et al., (2015).

Legenda: RS – palha de arroz (*rice straw*); RH – casca de arroz (*rice husk*); CS - restolho de milho (*corn stover*); SB – bagaço de cana de açúcar (*sugarcane bagasse*); SP – Casca de Cana de açúcar (*sugarcane peel*); CG – rejeitos de grão de café (*waste coffee grounds*); BL – folhas de bambu (*bamboo leaves*).

Tabela 4 – Temperatura máxima atingida na MAP de diversos resíduos agrícolas para diferentes potências de micro-ondas.

Resíduo agrícola	Temperatura máxima (°C)		
	300 W	400 W	500 W
Palha de arroz	325 ± 45	421 ± 50	356 ± 52
Cascas de arroz	316 ± 40	413 ± 52	507 ± 53
Restolho de milho	325 ± 29	407 ± 39	521 ± 46
Bagaço de cana de açúcar	334 ± 44	422 ± 46	542 ± 47
Casca de cana de açúcar	326 ± 55	432 ± 49	534 ± 41
Rejeitos de grãos de café	319 ± 32	425 ± 34	528 ± 62
Folhas de bambu	315 ± 49	406 ± 45	511 ± 58

Fonte: (HUANG; CHIUEH; et al., 2015, tradução nossa).

No primeiro caso, a RS e SP apresentaram os maiores rendimentos de produtos líquidos, 51% e 50 % respectivamente. Alcançando uma temperatura de pirólise de 325 °C e 326°C. A essas temperaturas apenas a hemicelulose poderia sofrer, idealmente, uma degradação completa, pois seu pico de degradação é 270°C (Figura 6). O maior rendimento de produtos gasosos para a biomassa SP pode ser entendido como representante de um maior nível de degradação desse componente. Uma vez que o conteúdo total dele é menor nessa biomassa, os produtos formados pela degradação primária dele podem sofrer craqueamento secundário mais facilmente, contribuindo com menor peso para o rendimento do produto líquido, cuja maior proporção pode ser atribuída ao maior conteúdo de celulose.

Já para a biomassa RS, o maior conteúdo de hemicelulose pode indicar maior participação de seus produtos primários no rendimento do produto líquido, dessa forma seria exigido mais energia para ocorrência do craqueamento secundário e com isso há uma menor participação dela na formação do produto gasoso.

Além disso, a comparação dessas duas biomassas permite observar que aquela com maior conteúdo de lignina também é aquela com maior formação de produto sólido, o que pode ser entendido como um reflexo da ampla faixa de decomposição da lignina, a qual se estende até o dobro da temperatura atingida, impedindo a completa devolatilização e, assim, favorecendo a formação de produtos sólidos. Dessa forma, o que se entende é que para favorecer a formação de produtos líquidos, a pirólise deveria acontecer em maiores temperaturas, a fim de

viabilizar maior degradação da celulose, cujo pico é em 375°C.

Quando se compara a segunda dupla de biomassas, cascas de arroz (RH) e folhas de bambu (BL), as quais possuem os maiores níveis de lignina e atingiram temperaturas de pirólise de 316°C e 315°C, respectivamente, observa-se com mais clareza que o perfil dos produtos é uma consequência da combinação única formada pelos componentes e da condição experimental a qual ela é submetida. As folhas de bambu possuem menor nível de lignina e hemicelulose, mas maior nível de celulose quando comparado à casca de arroz. O maior nível de celulose pode ter maior influência na manutenção de produtos líquidos para as folhas de bambu, enquanto que para a casca de arroz esse papel pode ter sido desempenhado pela hemicelulose. Essa hipótese se vale do maior nível de rendimento do produto gasoso para a casca de arroz, que aponta para degradação secundária e, sendo a temperatura atingida menor que a temperatura de pico de degradação da celulose, estes produtos podem ter origem na degradação dos produtos primários da hemicelulose.

Além do já exposto, é interessante notar que as folhas de bambu, apesar de apresentarem nível de lignina ligeiramente inferior ao da casca de arroz, resultaram em maior nível de produto sólido. Novamente, uma possível explicação para este resultado é uma observação do todo. Neste caso, o menor percentual de celulose na casca de arroz representa menor quantidade de matéria que poderia ser decomposta, assim, resultando numa maior degradação do todo e com isso, aumentando a percentagem de produtos líquidos. O contrário ocorre para as folhas de bambu, favorecendo a elevação do rendimento de produtos sólidos, devido a degradação incompleta. Desta forma, aumentar a temperatura, com diminuição do tempo de residência, poderia favorecer o rendimento do produto líquido para as folhas de bambu, pois favoreceria a maior degradação da celulose e da lignina. Entretanto, caso o aumento de temperatura não seja acompanhado pela diminuição do tempo de residência, o que poderá suceder é o favorecimento de reações de craqueamento secundário, aumentando, assim, o rendimento de produtos gasoso em detrimento dos produtos líquidos.

Como citado anteriormente, fatores não intrínsecos à biomassa, que são características atribuídas a ela por meio de pré-tratamentos, como o tamanho de partícula, e as condições de processo, como tempo de residência, taxa de aquecimento e a temperatura – que são diretamente proporcionais a potência das micro-ondas – também exercem forte influência no desenvolver do processo. Além disso, o mecanismo de aquecimento na MAP é determinante para manutenção dos voláteis formados. Ao aquecer as partículas de dentro para fora, em oposição ao mecanismo da pirólise convencional - como anteriormente ilustrado na Figura 4 - os vapores gerados

passam por uma região mais fria até chegar na atmosfera externa à partícula, evitando reações de craqueamento secundário. Devido a esse fenômeno, é necessário entender como os parâmetros citados influenciam no processo como um todo e, por consequência, nos produtos formados.

3.1.4. Tamanho de partícula

Em contraste à pirólise convencional, para a MAP, o tamanho de partícula é demonstrado pela literatura como fator indiferente ao favorecimento de um tipo de produto em detrimento de outro. Uma relação direta entre a variação do tamanho de partícula e a variação da distribuição do rendimento de produtos sólidos, líquidos e gasosos não pode ser claramente atingida (ZHANG et al., 2017). Para avaliar a influência do tamanho de partícula na degradação térmica com micro-ondas Lei; Ren; Julson, (2009), utilizaram resíduos do milho gerados após a colheita e realizaram experimentos variando o tamanho da partícula de 0,5 a 4 mm, utilizando o método planejamento do composto central (PCC) para otimização do processo, cujas demais variáveis foram a temperatura e o tempo de residência. Ao final do estudo, foi concluído que o tamanho da partícula não demonstrou ser significativo para o rendimento ou qualidade do bio-óleo obtido.

3.1.5. Tempo de residência

Quando se pretende favorecer a produção de bio-óleo, é necessário garantir a manutenção dos componentes voláteis, por evitar o craqueamento secundário deles em gases não condensáveis. Além disso, esses componentes são liberados de forma rápida. Por essas razões o tempo de residência deles deve ser pequeno.

Para que o baixo tempo de residência seja alcançado, pode-se aumentar a vazão do gás de purga ou, em experimentos de pequena escala onde se utiliza uma bomba de vácuo para retirada dos vapores gerados, aumentar o nível de vácuo, controlando assim o tempo de residência. Essas estratégias também contribuem para: a remoção de vapor de água do reator e mitigação do depósito dos componentes voláteis e de particulado fino dentro do reator, os quais

poderiam contribuir para absorção de micro-ondas em pontos focais e, assim, ocasionar queimas localizadas, que, por sua vez, poderiam elevar a temperatura e levar ao descontrole da reação. (YIN, 2012)

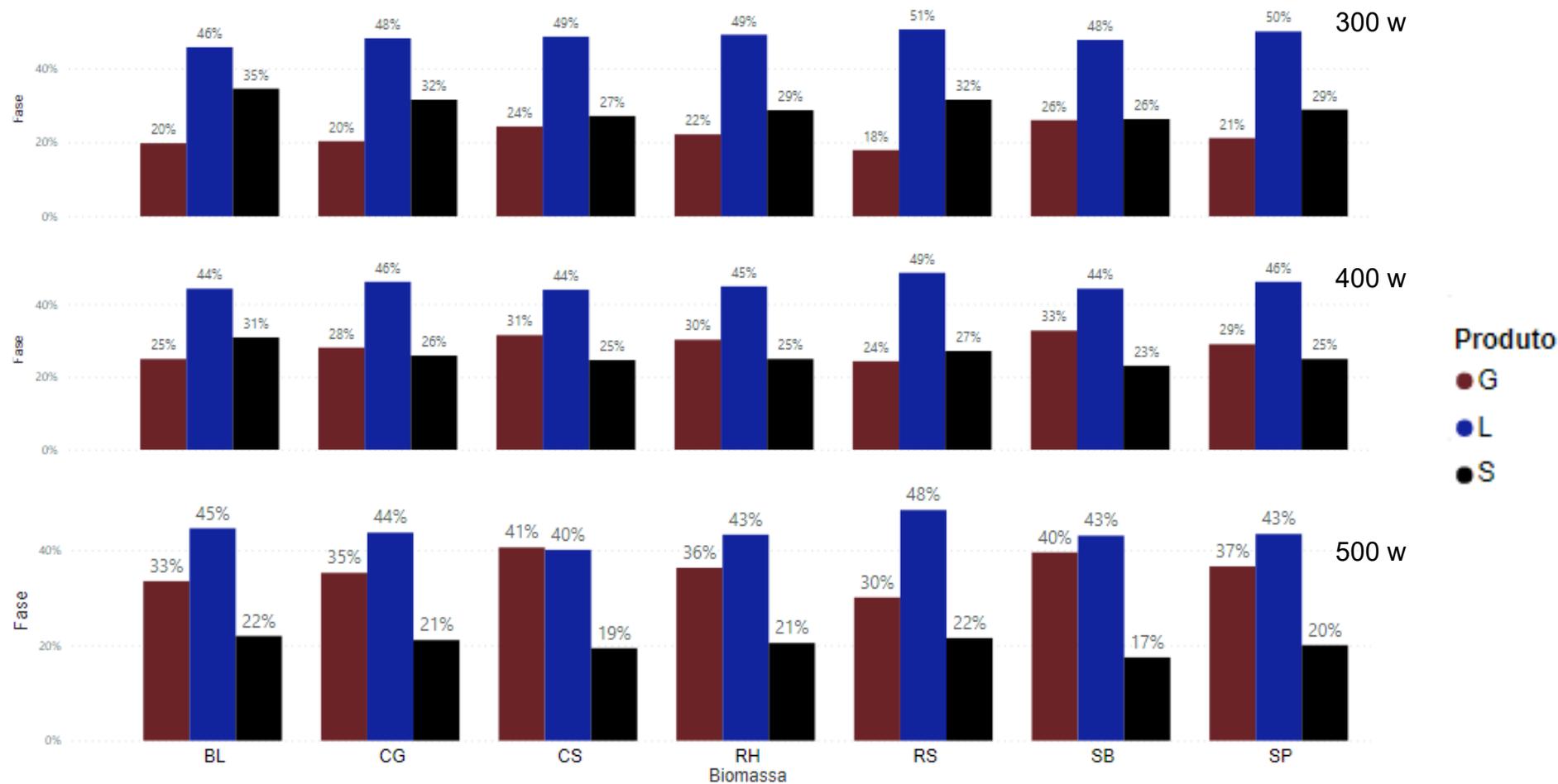
Mari; Moyano, (2015) observaram que para maiores tempos de pirólise (15 min) e, por consequência, maiores tempos de residência por estarem trabalhando em condições de vácuo constante, ocorreu o favorecimento da produção de biogás e bio-carvão, sendo a do bio-carvão até 50% maior. Já Bartoli et al., (2020) observaram o efeito reverso ao trabalhar com baixos tempos de residência, em decorrência da baixa pressão adotada (0,013 bar ~ 0,0128 atm.), esses autores relatam um aumento na produção de bio-óleo nessas condições, no qual os componentes de decomposição primária eram majoritários, ressaltando o decréscimo de produtos de degradação avançada, ou craqueamento secundário. Isso indica que o controle do tempo de residência é, na verdade, o controle sobre o nível de interação entre os componentes formados, e com isso, ele não pode seguir um padrão que não leve em consideração outros parâmetros de processo, os quais junto ao tempo de residência, ditam o tipo e características do produto a ser obtido.

3.1.6. Taxa de aquecimento

A determinação da taxa de aquecimento a ser utilizada na MAP está entrelaçada à potência das micro-ondas. De modo geral, sabe-se que baixas taxas de aquecimento, obtidas a baixas potências, estão associadas ao favorecimento da formação do bio-carvão, enquanto que potências mais elevadas, e por consequência altas taxas de aquecimento, favorecem produtos líquidos. Entretanto, o aumento contínuo da taxa de aquecimento conduzirá a reações de quebra secundária, favorecendo, por fim, produtos gasosos enquanto reduz o rendimento do produto líquido principalmente (YIN, 2012; ZHANG et al., 2018).

Esse comportamento é observado através de experimentos conduzidos por Huang et al., (2015) , cujos resultados da variação da potência das micro-ondas de 300 W para 500 W, utilizando diferentes biomassas, demonstram um acréscimo de 12% – 15% no rendimento dos produtos gasosos, enquanto que os produtos sólidos e líquidos apresentaram decréscimo de 7% – 9% e 3% – 8 % respectivamente. Os rendimentos dos produtos de cada uma das biomassas estudadas nos diferentes níveis de potência são apresentados na Figura 11.

Figura 11 – rendimento de produtos de diferentes biomassas para diferentes potências de micro-onda.



Fonte: Adaptado de Huang, Yu-fong et al., (2015)

Legenda: BL – folhas de bambo (*bamboo leaves*); CG – rejeitos de grão de café (*waste coffee grounds*); CS - resolho de milho (*corn stover*); RH – casca de arroz (*rice husk*); RS – palha de arroz (*rice straw*); SB – bagaço de cana de açúcar (*sugarcane bagasse*); SP – Casca de Cana de açúcar (*sugarcane peel*).

3.1.7. *Temperatura*

Nos estudos realizados por Huang et al., (2015), observou-se que a temperatura máxima atingida por cada biomassa aumentou com a elevação da potência das micro-ondas, como anteriormente apresentado na Tabela 4. O compilado de estudos realizado por Zhang et al., (2018), corrobora o observado pelos primeiros autores, ratificando que o aumento da temperatura de pirólise tem impacto semelhante ao da taxa de aquecimento. Esse aumento favorece a formação de produtos líquidos até determinado nível, o que pode ser entendido como um favorecimento ao avanço na degradação dos constituintes da biomassa lignocelulósica, apresentando em seguida um ponto de inflexão, quando, em prejuízo a esses, favorece o a formação de gases não condensáveis, por meio de reações de craqueamento secundário. Nessa revisão, esses autores apontam, ainda, que a taxa de aquecimento ótima e a temperatura ótima, quando se deseja favorecer produtos líquidos, têm ampla faixa de variação, indo de: 300 – 1500 W e 400 – 800°C respectivamente. Os autores salientam também que diferentes biomassas terão diferentes valores ótimos para esses parâmetros, os quais são interdependentes de outros parâmetros de condução do processo. Além disso, como mostrado anteriormente, esse ponto ótimo sofre grande influência da composição única da biomassa.

3.1.8. *Equipamentos utilizados*

Os equipamentos escolhidos caracterizam os processos, ou operações, aos quais a biomassa e os produtos pirolíticos são submetidos. Esses também impactam a qualidade final dos produtos e podem ser analisados pela perspectiva do sistema a qual pertencem:

- a) Sistema de reação - a indisponibilidade de dados que relacionem as constantes dielétricas dos materiais numa faixa de frequência de micro-onda em função da temperatura se apresenta como empecilho para o projeto e construção de reatores. Nesse projeto, além da taxa de aquecimento, estão inclusos o dimensionamento do fluxo mássico; da área de seção transversal e a necessidade de mistura, sendo as últimas diretamente ligadas à profundidade de penetração das micro-ondas na biomassa, a qual depende das propriedades dielétricas dela (YIN, 2012);

- b) Sistemas de condensação e separação de líquidos - Para a obtenção do bio-óleo se faz necessário um sistema de condensação dos vapores formados. Este sistema precisa ser bem projetado e controlado para que não ocorram bloqueios. Assim:
- a utilização de trocadores de calor indiretos e *demisters* é incomum em plantas piloto ou de grande escala, a fim de mitigar o depósito indesejado de produtos, sendo mais comuns em escala de bancada, onde o controle da temperatura é mais fácil. Nessa escala, é comum encontrar associações desses equipamentos, a fim de aumentar a eficiência de coleta, e temperaturas de operação do fluido refrigerante (e.g. etilenoglicol, álcool etílico, metanol resfriado) abaixo de zero (PAPARI; HAWBOLDT, 2018);
 - sistemas de *quenching* utilizam torres de absorção para realizar o resfriamento e condensação dos gases condensáveis da pirólise e são operados de diferentes formas em larga escala e em escala de laboratório. O fluido utilizado em escala maiores, geralmente, é o próprio líquido pirolítico em temperaturas menores que da corrente de vapores, enquanto que em escala de bancada são utilizados solventes imiscíveis com hidrocarbonetos (PAPARI; HAWBOLDT, 2018);
 - precipitadores eletrostáticos (ESP) são utilizados como forma de otimizar a condensação, garantindo que gotículas na escala micrométrica (aerossóis) sejam capturadas.

Independentemente do método utilizado, o bio-óleo coletado necessitará passar pelo processo de melhoramento, para o qual algumas alternativas foram apresentadas na segunda seção deste trabalho (BRIDGWATER, 2012; YIN, 2012). Entretanto, esse processo pode ser facilitado se o produto condensado já possuir características físicas e químicas favoráveis, as quais podem ser obtidas com um sistema de recuperação de gases condensáveis que propicie isso, como sistema de separação fracionada que permite separar o produto líquido em frações com diferentes níveis de fase aquosa, acidez e viscosidade (PAPARI; HAWBOLDT, 2018). Tais sistemas, equipamentos utilizados e o impacto deles no produto condensado serão elucidados na seção 3.2.1.

- c) Sistema de separação de sólidos - a literatura recomenda a separação dos sólidos ainda que o sistema necessário para isso não seja de fácil implementação. A remoção do particulado fino é usualmente feita através da filtração de vapor,

processo que apresenta difícil operação devido ao aspecto pegajoso do carvão, o que dificulta o desengajamento da torta de filtro do filtro. Porém, a retirada de sólidos se faz necessária, a fim de evitar a quebra secundária de voláteis catalisada pelo bio-carvão, bem como para mitigar problemas de instabilidade; aceleração da polimerização e aumento da viscosidade do produto líquido final (BRIDGWATER, 2012; YIN, 2012).

3.1.9. Exemplos de MAP de diferentes biomassas

Yin,(2012) compilou as condições operacionais e os resultados da MAP obtidos por diferentes autores para esses diferentes tipos de biomassa lignocelulósica. Para melhor entender como os fatores citados na seção anterior influenciam o desdobramento da pirólise e a obtenção dos produtos dela, as informações coletadas por ele foram revisitadas neste trabalho e são apresentadas nas Tabelas 5 a 15.

Os resultados da MAP da palha de trigo, apresentados na Tabela 5, confirmam o impacto negligenciável do tamanho de partícula e o forte efeito da temperatura. Quando a MAP de um bloco de 28kg de palha de trigo foi realizada, resultou em 32,5% de líquido, ao passo em que outro experimento realizado com partículas muito menores ($< 0,09\text{mm}$ em amostras de 5 – 30g) e à mesma temperatura, resultou em 31% do mesmo tipo de produtos. Houve uma discrepância, porém, no rendimento de produtos sólidos, sendo esse 37,5% e 46% para o bloco de 28Kg e para as partículas menores respectivamente. Essa discrepância reforça o impacto da taxa de aquecimento (potência das micro-ondas), uma vez que o bloco maior foi pirolisado a uma potência de 18 kW em comparação a 3kW das partículas, indicando uma degradação incompleta no segundo caso.

Os experimentos com partículas pequenas também foram realizados em diferentes temperaturas, e observa-se uma diferenciação no perfil dos produtos. Ao variar a temperatura de 400°C para 500°C nota-se aumento na produção de bio-óleo em detrimento do rendimento do bio-carvão, ao passo em que o aumento da temperatura de 500°C para 600°C leva ao ponto de inflexão supracitado, onde há aumento na fração gasosa e decréscimo da fração sólida, com manutenção da fase líquida, corroborando o efeito da temperatura anteriormente explicado.

Tabela 5 – Parâmetros e rendimentos da MAP utilizando a palha de trigo como matéria prima.

Autores	Características da matéria prima		Condições de pirólise	
(BUDARIN et al., 2009)	Massa (g)	150 – 200	T (°C)	130
	TP pellets (d x h) (mm)	ND	TA (°C/min)	17
	Razão aditivo: biomassa	-	t (min)	1 - 2
	U (%)	10	PM(W)	1000
	ρ (kg/m ³)	ND	VP (mL/min)	-
(ZHAO et al., 2011)	Massa (g)	28.800	T (°C)	600
	TP em fardo (A x C x h) (m)	1 x 0,6 x 0,6	TA (°C/min)	ND
	Razão aditivo: biomassa	1 : 2	t (min)	46
	U (%)	7,4	PM(W)	18000
	ρ bulk (kg/m ³)	80	VP (mL/min)	1000
(ZHAO et al., 2012)	Massa (g)	5 - 30	T (°C)	-
	TP (mm)	< 0,09	TA (°C/min)	<60
	Razão aditivo: biomassa	1 : 2	t (min)	10
	U (%)	7,4	PM(W)	3000
	ρ (kg/m ³)	-	VP (mL/min)	3000

Fonte - Adaptado de Budarin et al., (2009); YIN, (2012); Zhao et al., (2011, 2012).

Tabela 6 – Rendimentos da MAP utilizando palha de trigo como matéria prima

Autores	PM (W)	T_{max}(°C)	Sólido (%)	Líquido (%)	Gás (%)
(BUDARIN et al., 2009)	1000	130	29	57	14
(ZHAO et al., 2011)	18000	600	37,5	32,5	30
	3000	400	57	25	18
(ZHAO et al., 2012)	3000	500	48	31	21
	3000	600	46	31	23

Fonte - Adaptado de Budarin et al., (2009); Yin, (2012); Zhao et al., (2011, 2012).

Os autores dos estudos não apresentaram o perfil de composição da biomassa utilizada, entretanto, o intervalo de temperatura utilizado contempla as temperaturas de pico de degradação da celulose e hemicelulose, compreendendo também a ampla faixa de decomposição da lignina. Desta forma, infere-se que um parâmetro a ser melhor explorado para esta biomassa é a potência utilizada, uma vez que ao utilizar uma potência maior, como no bloco de 28 kg de mesma biomassa, o nível de degradação foi maior, fato representado pela maior obtenção de produtos gasosos em consequência à redução dos produtos sólidos.

Comportamento semelhante foi observado para o restolho de milho, palha de arroz e bagaço de cana de açúcar - cujos rendimentos são apresentados nas Tabelas 7, 9 e 11, respectivamente – os quais indicam o favorecimento da produção de biogás com aumento de temperatura e potência de micro-ondas em detrimento ao rendimento de bio-carvão.

As condições utilizadas para o estudo dessas biomassas reforçam a ocorrência de reações secundárias de craqueamento e a manutenção dos produtos líquidos a partir de um determinado nível de temperatura, pois o rendimento desses sofre variação percentual de aproximadamente 18%, 6%, 20%, com a elevação da temperatura de 300°C para 700°C, para o restolho e milho; de 300°C para 500°C, para a palha de arroz e de 300°C para 500°C, para o bagaço de cana respectivamente. Já para os produtos gasosos observa-se variação mais expressiva, alcançado níveis de 70%, 66% e 54% para os mesmos aumentos de temperatura em cada uma das respectivas fontes de biomassa (HUANG; CHIUEH; et al., 2015).

Os resultados obtidos por WAN et al., (2009), Huang et al., (2015), e Lei; Ren; Julson, (2009), para o restolho de milho se assemelham. Ao trabalhar em temperaturas na faixa de 400°C, os dois primeiros grupos de autores obtiveram o mesmo perfil de rendimento líquido > gás > sólido; os dois últimos, também obtiveram perfis semelhantes para temperaturas mais altas ($T > 500^\circ\text{C}$). Assim, pode-se confirmar o favorecimento da produção de gás com o aumento de temperatura, o qual supera o rendimento de produtos líquidos.

Para a palha de arroz os trabalhos realizados por Huang et al., (2008, 2010) e Huang; Chiueh; et al., (2015) permitem a visualização da influência da umidade sobre os produtos formados. Ao utilizar cana de açúcar com umidade de 9,32%, como biomassa para a MAP na faixa de 400°C, o produto líquido foi mais expressivo, enquanto que para uma biomassa mais seca, umidade de 8,25%, ocorreu o favorecimento dos produtos gasoso e sólido, sendo o primeiro equivalente a aproximadamente 50% do total de produtos.

Ao comparar os trabalhos de Huang; Chiueh; et al., (2015) e Lin; Chen, (2015),

utilizando o bagaço da cana de açúcar como biomassa, observa-se uma inversão dos produtos preferenciais para uma mesma faixa de temperatura ($T > 500^{\circ}\text{C}$), onde o trabalho do primeiro grupo aponta o produto gasoso como majoritário, enquanto que o do segundo aponta o produto sólido como majoritários, o que pode ser associado à baixa umidade da biomassa utilizada pelo segundo grupo, 1,34 % em contraste a 8,61% do primeiro. Somado a isso, o primeiro grupo de autores conduziu seus experimentos em ausência de materiais absorventes de micro-ondas, em contraste ao segundo, cuja proporção de absorvente foi o foco do estudo. Esse parâmetro se mostra extremamente significativo. O segundo grupo de autores ressalta que menores quantidades de absorvente requererem maior quantidade de energia a ser absorvida para que a temperatura da reação seja atingida e que essa necessidade favorece a formação de produtos sólidos e líquidos.

O aumento da potência das micro-ondas utilizadas na pirólise dessas três biomassas apoia a possibilidade levantada anteriormente para a palha de trigo, pois esse curso de ação se mostrou benéfico à maior extensão da degradação, observada através da diminuição do rendimento do produto sólido. Ressalta-se que a diferença na ordem de grandeza das potências utilizadas para o restolho do milho, palha de arroz, bagaço da cana de açúcar e a palha de trigo é compensado com o aumento do tempo de pirólise para as três primeiras.

Tabela 7 – Parâmetros da MAP utilizando o restolho do milho como matéria prima

Autores	Características da matéria prima		Condições de pirólise	
(WAN et al., 2009)	Massa (g)	100	T (°C)	450 - 550
	TP Pellets (h x d) (mm)	10 x 6,2	TA (°C/min)	50 - 160
	Razão aditivo: biomassa	-	t (min)	20
	U (%)	6,4	PM(W)	875
	ρ bulk (kg/m ³)	340	VP (mL/min)	-
(HUANG, Y.; CHIUEH; et al., 2015)	Massa (g)	3 – 5	T (°C)	-
	TP pulverizado (mm)	< 0,297	TA (°C/min)	-
	Razão aditivo: biomassa	-	t (min)	30
	U (%)	8,58	PM(W)	-
	ρ (kg/m ³)	-	VP (mL/min)	50
(LEI; REN; JULSON, 2009)	Massa (g)	-	T (°C)	650
	TP pulverizado (mm)	4	TA (°C/min)	50 - 160
	Razão aditivo: biomassa	-	t (min)	8
	U (%)	-	PM(W)	700
	ρ (kg/m ³)	-	VP (mL/min)	-

Fonte - Adaptado de Huang et al., (2015); Lei; Ren; Julson, (2009); WAN et al., (2009); Yin, (2012)

Tabela 8 – Rendimentos da MAP utilizando o restolho do milho como matéria prima Autores

	PM (W)	T_{max}(°C)	Sólido (%)	líquido (%)	Gás (%)
(WAN et al., 2009)	875	450 -550	28,63	37,03	34,34
	300	325	27	49	24
(HUANG, Y.; CHIUEH; et al., 2015)	400	407	25	44	31
	500	521	19	40	41
(LEI; REN; JULSON, 2009)	700	650	24	34	42

Fonte - Adaptado de Huang et al., (2015); Lei; Ren; Julson, (2009); Wan et al., (2009;) Yin, (2012)

Tabela 9 – Parâmetros e rendimentos da MAP utilizando a palha de arroz como matéria prima

Autores	Características da matéria prima		Condições de pirólise	
(HUANG, Y. et al., 2010; HUANG, Y F et al., 2008)	Massa (g)	3 - 5	T (°C)	407
	TP (mm)	< 0,85	TA (°C/min)	55
	Razão aditivo: biomassa	-	t (min)	-
	U (%)	8,25	PM(W)	300
	ρ (kg/m ³)	-	VP (mL/min)	50
(HUANG, Y.; CHIUEH; et al., 2015)	Massa (g)	3 – 5	T (°C)	325
	TP pulverizado (mm)	< 0,297	TA (°C/min)	-
	Razão aditivo: biomassa	-	t (min)	30
	U (%)	9,32	PM(W)	300
	ρ (kg/m ³)	-	VP (mL/min)	50

Fonte - Adaptado de Huang et al., (2008, 2010); Huang et al., (2015); Yin, (2012).

Tabela 10 – Rendimentos da MAP utilizando a palha de arroz como matéria prima

Autores	PM (W)	T_{max}(°C)	Sólido (%)	líquido (%)	Gás (%)
(HUANG, Y. et al., 2010; HUANG, Y F et al., 2008)	300	407	28,07	22,56	49,37
(HUANG, Y.; CHIUEH; et al., 2015)	300	325	32	51	18
	400	421	27	49	24
	500	536	22	48	30

Fonte - Adaptado de Huang et al., (2008, 2010); Huang et al., (2015); Yin, (2012).

Tabela 11 - Parâmetros da MAP utilizando o Bagaço de cana de açúcar como matéria prima

Autores	Características da matéria prima		Condições de pirólise	
(LIN; CHEN, 2015)	Massa (g)	20	T (°C)	550
	TP (mm)	0,12 – 0,45	TA (°C/min)	-
	Razão aditivo: biomassa	-	t (min)	30
	U (%)	1,34	PM(W)	250 - 300
	ρ (kg/m ³)	-	VP (mL/min)	-
(HUANG, Y.; CHIUEH; et al., 2015)	Massa (g)	3 – 5	T (°C)	-
	TP pulverizado (mm)	< 0,297	TA (°C/min)	-
	Razão aditivo: biomassa	-	t (min)	30
	U (%)	8,61	PM(W)	-
	ρ (kg/m ³)	-	VP (mL/min)	50

Fonte - Adaptado de Huang et al., (2015); Lin; Chen, (2015); Yin, (2012).

Tabela 12 – Rendimentos da MAP utilizando o Bagaço de cana de açúcar como matéria prima

Autores	Razão aditivo: biomassa	PM (W)	T_{max}(°C)	Sólido (%)	líquido (%)	Gás (%)
(LIN; CHEN, 2015)	1: 10	250 - 300	550	61,9	22	16,1
	3:10	250 - 300	550	83,2	14,4	2,4
(HUANG, Y.; CHIUEH; et al., 2015)	-	300	334	26	48	26
	-	400	422	23	44	33
	-	500	542	17	43	40

Fonte - Adaptado de Huang et al., (2015); Lin; Chen, (2015); Yin, (2012).

Para a MAP do lodo de estações de tratamento de esgoto, os estudos realizados por Domínguez et al., (2003, 2005) não são passíveis de comparação entre si por apresentarem variação em diversos parâmetros ao mesmo tempo, como evidenciado na Tabela 13. A literatura apresenta extensa pesquisa sobre a pirólise convencional dessa biomassa, mas poucos trabalhos da utilização dela em um processo utilizando micro-ondas, o que dificulta ampla discussão a cerca dela.

Pouco material também está disponível no que diz respeito a MAP de cascas de café. Com base apenas no trabalho realizado por Domínguez et al., (2007), pode-se observar elevada formação de produto gasoso na faixa de temperatura estudada, de 500°C a 1000°C, o qual corresponde a mais de 60% do total de produtos, como mostrado na Tabela 15. Este comportamento também foi observado nas biomassas anteriormente citadas, e como explicado anteriormente, temperaturas elevadas, principalmente a faixas que ultrapassem a temperatura de degradação dos componentes individuais da biomassa lignocelulósica, favorecem reações de craqueamento secundário. Neste caso, a variação no rendimento de produtos sólidos chega a 25% de redução com a elevação da temperatura de 500°C pra 1000°C, enquanto que os produtos líquidos e gasosos sofrem um aumento de 8 e 3% respectivamente.

Como amplamente ressaltado nesta seção, diferentes biomassas apresentam comportamentos semelhantes com a variação dos parâmetros do processo, pois esses exercem maior influência sobre o perfil de rendimento dos produtos que a própria composição da biomassa sendo utilizada, uma vez que ditam a extensão de decomposição da biomassa. Dentre esses parâmetros, a temperatura, o tempo de pirólise, a umidade e a razão de utilização de materiais absorventes de micro-ondas se mostraram mais influentes para variação dos resultados obtidos. Entretanto, apenas saber da distribuição dos produtos não garante que a MAP é uma boa alternativa para a produção de bio combustíveis a partir de biomassa, especialmente de bio-óleo. Para isso é necessário avaliar a composição dos produtos formados e suas propriedades físicas. Por isso, na próxima seção é adotada uma perspectiva comparativa entre a qualidade dos produtos formados através da pirólise utilizando micro-ondas e a pirólise convencional.

Tabela 13 – Parâmetros e rendimentos da MAP utilizando o lodo de estações de tratamento de esgoto como matéria prima

Autores	Características da matéria prima		Condições de pirólise		Distribuição de Produtos	
(DOMÍNGUEZ et al., 2005)	Massa (g)	15	T (°C)	1040	Sólido (%)	10
	TP (mm)	-	TA (°C/min)	200	Líquido (%)	-
	Razão aditivo: biomassa	1: 15	t (min)	10	bio - óleo	4
	U (%)	71	PM(W)	1000	água	68
	ρ (kg/m ³)	-	VP (mL/min)	10	Gás (%)	19
(DOMÍNGUEZ et al., 2003)	Massa (g)	15	T (°C)	800	Sólido (%)	43,7
	TP (mm)	-	TA (°C/min)	200	Líquido (%)	13,1
	Razão aditivo: biomassa	1:30 - 1: 3	t (min)	6	bio - óleo	-
	U (%)	81	PM(W)	1000	água	-
	ρ (kg/m ³)	-	VP (mL/min)	10	Gás (%)	43,2

Fonte - Adaptado de Domínguez et al., (2003, 2005); Yin, (2012).

Tabela 14 - Parâmetros da MAP utilizando cascas de café como matéria prima.

Autores	Características da matéria prima		Condições de pirólise	
(DOMÍNGUEZ et al., 2007)	Massa (g)	15	T (°C)	-
	TP pellets (d x h) (mm)	3 x 20	TA (°C/min)	100
	Razão aditivo: biomassa	1: 5	t (min)	20
	U (%)	8,2	PM(W)	-
	ρ (kg/m ³)	-	VP (mL/min)	60

Fonte - Adaptado de Domínguez et al., (2007); Yin, (2012).

Tabela 15 - Rendimentos da MAP utilizando cascas de café como matéria prima.

Autores	PM (W)	T_{max}(°C)	Sólido (%)	Líquido (%)	Gás (%)
(DOMÍNGUEZ et al., 2007)	130	500	30,2	7,9	61,9
	270	800	25,53	9,19	65,28
	420	1000	27,7	8,58	63,72

Fonte - Adaptado de Domínguez et al., (2007); Yin, (2012).

3.2. Comparação dos produtos da pirólise utilizando micro-ondas e pirólise convencional

Como citado anteriormente, os produtos pirolíticos apresentam características específicas, diferindo-se da mesma classe de produtos obtidos através de matérias-primas fosseis. Assim, além de entender o rendimento desses produtos, faz-se necessário avaliar também a qualidade deles sob a perspectiva de suas características físicas e químicas, principalmente dos produtos líquidos, devido a potencialidade de uso do mesmo em diferentes segmentos, tais como: combustíveis para transporte, matriz energética, matéria-prima ou intermediário na indústria química.

As principais propriedades físicas que caracterizam a qualidade do produto líquido são: viscosidade, *heating value*, densidade, teor de água, pH e quantidade de sólidos. Já as características químicas, dizem respeito aos componentes presentes nele, cujo foco é voltado aos grupos funcionais dos mesmos e a quantidade de oxigênio. O produto gasoso, por sua vez, tem sua qualidade avaliada, principalmente, por sua composição química e a *heating value*, pois essas características influenciam diretamente no campo de aplicação dele.

Os principais aspectos físicos avaliados nos produtos líquidos e as principais causas e consequências desses foram relatados por Bardalai; Mahanta, (2015) e Bridgwater, (2012) e são apresentados abaixo:

a) *heating value*:

- parâmetro importante quando se objetiva utilizar o produto líquido como bio-óleo. Quanto maior a capacidade calorífica do bio-óleo, mais eficiente e utilizável para esse fim ele será;
- sofre influência negativa do conteúdo oxigenado e da presença de água, que podem reduzir a capacidade calorífica de 30% a 40 %, devido a redução na presença de hidrocarbonetos;
- sofre influência da temperatura e sistema utilizado na condensação dos gases condensáveis. A utilização de ESP se mostra favorável ao aumento da capacidade calorífica.

b) Viscosidade:

- varia em grande amplitude de acordo com a biomassa utilizada e as

condições operacionais. É um reflexo da composição química do produto líquido. Além disso, longos tempos de armazenamento influenciam para o aumento desse parâmetro devido a evaporação de compostos mais orgânicos voláteis e da água;

- a utilização de solventes como metanol e acetona tem sido estudada para diminuir a viscosidade do produto final e a utilização de filtros de vapor quente tem se apresentado como possível solução para mitigação do aumento de viscosidade com o envelhecimento, sendo relatado na literatura uma redução de até 95%;
- viscosidade elevada dificulta o transporte, aumentando os custos do mesmo, e a atomização, se tornando um empecilho na utilização do produto líquido como bio-óleo.

c) Densidade:

- varia de acordo com o tipo de biomassa utilizado;
- se relaciona em proporção direta à capacidade energética do produto, que aumenta quando esta propriedade aumenta. Relatos apontam que a utilização do ESP é favorável para o aumento dela;
- é uma propriedade chave no projeto e especificação de bombas, atomizadores e motores.

d) Acidez (pH baixo):

- geralmente o produto líquido apresenta alta acidez, devido a presença de ácidos orgânicos oriundos das reações de pirólise;
- elevada acidez indica alta corrosividade, o que se apresenta como empecilho no armazenamento dele e utilização do mesmo como bio combustível;
- estudos mostram que a condensação fracionada favorece a obtenção de produtos líquidos com diferentes níveis de acidez.

e) presença de inorgânicos e sólidos (cinzas):

- o conteúdo de inorgânicos é comumente oriundo das cinzas presentes no produto líquido, que por sua vez, tem origem no bio carvão formado durante as reações de pirólise;
- a principal influência no produto líquido é o aumento da viscosidade. A utilização do bio-óleo com elevado teor de cinzas e inorgânicos pode causar envenenamento por metais alcalinos, bloqueios no motor, principalmente no

- sistema de ignição, bem como erosão e corrosão do mesmo;
- a coleta do produto líquido utilizado ESP's tem se mostrado com potencializadora da presença de particulado sólido no produto condensado;
- as técnicas sendo pesquisadas para redução desse conteúdo incluem ciclones, filtros de vapor quente.

f) o conteúdo de água:

- está associado tanto a umidade da biomassa quanto às reações de quebra da que ocorrem durante a pirólise;
- quando em alto nível leva a separação de fases do produto líquido, formando uma fase aquosa e uma fase orgânica pesada;
- é responsável pela diminuição do *heating value*, densidade e estabilidade e pelo aumento no tempo de ignição do bio-óleo, bem como evaporação prematura do mesmo e dificuldades de injeção dele. Tem influência complexa na viscosidade, contribui para elevação do pH;
- métodos estudados para redução desse conteúdo tem sido: hidroxigenação, adição de solventes e condensação fracionada.

No que diz respeito às características químicas dos produtos líquidos, avaliam-se a razão H/C e o conteúdo oxigenado. Ambos são diretamente derivados da composição da biomassa. Baixos valores da primeira característica dificultam a formação de hidrocarbonetos, tanto na pirólise quanto na etapa de melhoramento. Já a maior presença de conteúdo oxigenado, que pode estar disperso em mais de 300 componentes diferentes no produto líquido, leva à redução da estabilidade e aumento da corrosividade, bem como à não miscibilidade com hidrocarbonetos, devido a polaridade dos grupos funcionais oxigenados, e a redução do *heating value* do produto. Assim, para que o produto líquido tenha maior estabilidade ou seja utilizado como bio-óleo, é necessário a remoção do oxigênio, com esse objetivo processos como hidrotreatamento e craqueamento catalítico tem sido estudados (BARDALAI; MAHANTA, 2015; BRIDGWATER, 2012; LEHTO et al., 2014).

A presença de nitrogênio, enxofre e metais alcalinos também é um critério de qualidade. Esses elementos resultam da presença de contaminantes na matéria prima ou de alto conteúdo de proteínas, no caso do nitrogênio. Os mesmos são associados ao envenenamento do catalisador durante a pirólise ou no processo de melhoramento (BRIDGWATER, 2012).

Para os gases não condensáveis, ao melhor conhecimento do autor, não são reportados

na literatura avaliações sobre as características físicas dos mesmos até o presente momento, restringindo-se a análises da composição química. Usualmente, o produto gasoso é composto por CO₂, CO, H₂, CH₄, e gases C₂ – C₃ (etano, etileno e propano). De acordo com os níveis desses componentes o produto gasoso pode ser entendido como gás de síntese quando o conteúdo de CO₂ e H₂ forem mais elevados, como combustível ou insumo para indústria química, para concentrações predominantes de H₂, CH₄, e gases C₂ – C₃ (CHOI et al., 2016; LI et al., 2016).

O produto sólido, por sua vez, é geralmente avaliado de acordo com sua área superficial e porosidade, características que indicam sua utilização para além do processo de pirólise, como absorvente de micro-ondas e fonte de recuperação de calor sensível ou como combustível para geração de energia, cujo análise vai além do escopo do presente estudo(CHOI et al., 2016).

3.2.1. Influência do tipo de aquecimento e condições operacionais

Já é sabido que o rendimento dos produtos pirolíticos varia significativamente com o método de aquecimento utilizado. A transformação de energia que ocorre no seio do material e posterior fluxo de calor de dentro para fora do mesmo faz com que a MAP apresente aquecimento volumétrico, sendo assim, mais rápido que técnicas de aquecimento convencional, onde o fluxo de calor ocorre de fora do sistema para dentro do material, como ilustrado anteriormente na Figura 4. Essa taxa de aquecimento mais elevado resulta em rápida liberação de vapores condensáveis, cuja manutenção é favorecida por caminharem em direção a uma área mais fria da partícula, que é a superfície dela, reduzindo assim o contato deles com o bio-carvão quente, o que reduz o craqueamento secundário catalisado pelo carvão. Entretanto, essa rápida liberação de vapores também resulta no arraste de particulado fino do bio carvão, o qual, junto com os vapores formados, absorvem as micro-ondas facilmente, configurando um cenário que favorece o craqueamento secundário dos vapores ainda enquanto são retirados do reator. Dessa forma, é ainda mais relevante para a MAP que o tempo de residência seja bem controlado e que o mesmo seja inferior ao da CP (LIN; CHEN, 2015; YIN, 2012).

Lin e Chen, (2015) realizaram a MAP e a CP do bagaço de cana de açúcar e obtiveram rendimentos de produto sólido, líquido e gasoso entre 61,9% e 83,2%; 22% e 14,4%; 16,1% e 2,4% para a primeira e 32%; 53,8% e 16,2 % para a segunda. Na MAP maior rendimento de

sólido foi obtido quando uma maior razão de absorvente de micro-ondas/ biomassa foi utilizada, o que levou ao alcance da temperatura desejada utilizando uma potência menor de micro-ondas, desfavorecendo a degradação dos componentes. Huang; Chiueh; Lo, (2016) sumarizaram os rendimentos relatados por diversos autores para diferentes biomassas através da média do rendimento de cada tipo de produto, obtendo assim: 27%, 27% e 47% de produto sólido, líquido e gasoso para a MAP e 12 % 75 % e 13% para a CP. Alguns dos autores nos quais eles se basearam relatam a presença de diferentes componentes inorgânicos no bio-óleo, indicando a presença de cinzas, o que leva a inferência da ocorrência de craqueamento secundário de voláteis, favorecendo dessa forma o aumento do rendimento do produto gasoso. É válido ressaltar, porém, que a realização da média de rendimentos de produtos obtidos sobre diferentes condições desconsidera a influência dessas condições nas rotas de degradação, cuja importância foi amplamente discutida na seção anterior deste trabalho e assim incorre numa simplificação que pode conduzir a conclusões enviesadas.

Domínguez et al., (2007, 2005) compararam os resultados da MAP e CP de: películas de café, produzidas como resíduo de torra, cujos experimentos foram conduzidos abrangendo a faixa de temperatura de 500° a 1000°C e lodo de esgoto tratado por digestão anaeróbia, cuja temperatura experimental foi de 1000°C. Para a película de café esses autores observaram que o rendimento de bio-óleo utilizando a MAP é inferior aquele da CP e que a produção de gás segue tendência contrária, sendo maior para MAP do que para CP, mas que a produção de bio carvão apresenta um comportamento diferenciado, sendo maior para a MAP à temperatura de 500° e inferior para temperaturas maiores (800° e 1000°C). Ainda assim a tendência decrescente do rendimento de carvão com o aumento da temperatura ocorreu nos dois métodos. Os autores atribuem esse comportamento à devolatilização da matéria orgânica, bem como à gaseificação parcial do bio carvão. Tais rendimentos são apresentados na Tabela 16

Já para a lodo de esgoto, os produtos sólidos não apresentaram diferença significativa entre os dois métodos de aquecimento. O rendimento do produto gasoso foi 4% maior para a pirólise convencional, fato que os autores atribuem ao craqueamento secundário dos vapores ao entrarem em contato com a superfície quente do equipamento, onde a elevação da temperatura ocorre antes mesmo da biomassa devido ao modo de aquecimento de fora para dentro do equipamento. Para o produto líquido, cuja fração aquosa foi alta em ambos os modos, é possível verificar o favorecimento da fase orgânica (bio-óleo) quando a MAP foi utilizada. Os rendimentos dos produtos para o lodo de esgoto também são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Rendimento dos produtos pirolíticos obtidos através da MAP e CP da película do café e lodo de esgoto tratado por digestão anaeróbia.

Biomassa	T(°C)	Carvão - CP	Carvão - MAP	Óleo - CP	Óleo - MAP	Aquosa - CP	Aquosa - MAP	Gás - CP	Gás - MAP
Películas de Café	500	29,23	30,21	13,57	7,9	-	-	57,2	61,89
	800	25,28	25,53	11,79	9,19	-	-	62,9	65,28
	1000	24,16	22,7	11,25	8,58	-	-	3 64,5	68,72
Lodo de esgoto	1000	10,1	10,1 ^s	0,9	3,0 ^s	58,6	62,7 ^s	30,1	24,2 ^s
	1000		10,7 ^m		4,0 ^m		68,8 ^m		16,5 ^m

Fonte: Adaptado de Domínguez et al.,(2007, 2005)

Legenda: s – forno micro-ondas de direção única; m – forno micro-ondas de direcionamento múltiplo.

Tais resultados mostram que a MAP favorece a degradação da biomassa, mas que para altas temperaturas produtos gasosos são formados com maior facilidade devido ao craqueamento secundário. Porém, comparar somente o rendimento dos produtos obtidos a partir de cada uma dessas técnicas é insuficiente avaliar sua potencialidade, principalmente para se confirmar a capacidade da utilização de seus produtos como biocombustíveis. Para isso é necessário estender essa comparação para a ótica da qualidade dos produtos, para o que se pode lançar mão das características descritas na seção anterior. É importante ressaltar, porém, que os trabalhos encontrados na literatura que analisam os produtos pirolíticos, geralmente, incluem apenas algumas das características citadas por vez, sendo menor ainda o número daqueles que realizam essa análise para todos os três produtos formados.

Diversos autores apontam o bio-óleo oriundo do produto líquido obtido através da MAP como superior ao obtido por meio da CP. Zhang et al., (2017) atribuírem essa superioridade ao rápido aquecimento que ocorre na MAP e ao processo de *quenching* utilizado para o resfriamento e condensação. Pontuam, ainda, que os níveis de levoglucosana e fenóis presentes no bio-óleo é uma ordem de magnitude maior que o do processo convencional, o que favorece a utilização dele como biocombustível e como composto intermediário em outros processos, como na indústria farmacêutica por exemplo. Huang; Chiueh; Lo, (2016) também apontam a MAP como uma técnica promissora para produção de bio-óleo, devido ao alto conteúdo de carbono e baixo conteúdo de oxigênio presente, bem como ao *heating value* superior dele.

Para fazer essas afirmações, os dois grupos de autores se basearam nos resultados de diferentes pesquisadores, os quais, por sua vez, utilizaram diferentes biomassas em seus experimentos e compararam o produto líquido obtido com as características do bio-óleo, oriundo da

CP, apresentadas por Czernik; Bridgwater, (2004) e pela companhia Nextant LTDA (2008). Os parâmetros utilizados nessas comparações são apresentados abaixo na Tabela 17, juntamente aos resultados apresentados por Yin, (2012) em sua revisão.

Tabela 17 – Características do bio-óleo resultante da pirólise de diferentes biomassas através da MAP e CP

Biomassa	Composição elementar (% base seca)					Água (%)	pH	Densidade (g mL ⁻¹)	HHV (MJ kg ⁻¹)	viscosidade (mPa s)	Técnica
	C	H	O	N	S						
Serragem de pinho _{a,b,c}	48,8	6,8	43,5	0,9	0	26,2	2,5	1,15	15	15,2	MAP
Palha de trigo _{a,c}	58,9	6,9	33,2	1,2	0,02	<1	1,4	1,2	16-22	-	MAP
Restolho de milho _{a,b,c}	60,7	7,7	-	2	0,15	15,2	2,9	1,25	1,75	185	MAP
Películas de café _{a,c}	74,8	8,3	8,5	7,8	0,6	-	-	-	34,4	-	MAP
Lodo de esgoto ^c	72,3	9,1	11,9	5,8	0,9	-	-	-	35,7	-	MAP
Generalização _{a,c}	54-58	5,5-7	35-40	0-0,2	-	15-35	2,5	1,2	16-19	-	CP
Madeira ^c	56,4	6,2	37,3	0,1	-	15 - 30	2,5	1,2	16 - 19	40 - 100	CP
Palha de trigo ^c	45 - 55	6 - 7	40 - 50	0,3	0,5 - 5	-	-	1,285	16 - 21	-	CP

Fonte: Adaptado de Huang; Chiueh; LO, (2016); Yin, (2012); Zhang et al., (2017)

Legenda: a – apresentando por Huang; Chiueh; LO, (2016); b - apresentado por Zhang et al., (2017) e c – apresentado por Yin, (2012).

Apesar de permitirem uma visão geral da qualidade do bio-óleo formado através da MAP, esses autores não levaram em consideração as condições experimentais sob as quais ele foi produzido utilizando a MAP e a CP, ainda que essas exerçam forte influência no rendimento e nas características dos produtos formados. Os mecanismos de aquecimento na MAP e CP são diferentes, conferindo a cada um dos dois processos especificidades que tornam compreensível não inserir na discussão fatores como: o tempo do experimento, uma vez que o mesmo irá variar conforme a técnica utilizada para a obtenção de um ponto ótimo; o tamanho das partículas, que se sabe ser negligenciável para MAP, mas que para a CP é um parâmetro significativo; a umidade da biomassa, devido a limitação apresentada pela CP para biomassas com umidade superior a 10%; vazão de purga ou tempo de residência, que se sabe ser necessariamente inferior para a MAP e a taxa de aquecimento, que é inerentemente mais rápida para a MAP. Entretanto, não ponderar a temperatura de pirólise, que é crucial nesse contexto, pode levar a conclusões enviesadas.

Tomando os resultados apenas da palha de trigo por base, observa-se que o produto da MAP apresenta maior teor de carbono e menor teor de oxigênio, quando comparado aquele obtido através da CP. A maior concentração de carbono pode ser entendida como uma consequência do maior nível de degradação a biomassa, que resulta na devolatilização de maior número de compostos. O menor teor de oxigênio indica a potencialidade da MAP em desencadear reações que o eliminem, resultando num bio-óleo menos instável e mais fácil de ser melhorado posteriormente. Esse comparativo, porém, é realizado com ressalvas, não sendo possível afirmar que os produtos das técnicas discutidas sempre seguirão esse padrão, uma vez que as condições experimentais utilizadas diferiram entre uma técnica e outra, apontando a necessidade da realização de mais estudos. As demais características expostas na Tabela 17 se assemelham para os dois métodos, entretanto, também não se pode concluir que elas não variem entre as técnicas devido à escassez de estudos em condições experimentais idênticas.

O trabalho realizado pelo grupo de Domínguez et al., (2007, 2005), por outro lado, se mostra mais satisfatório para a realização desta comparação, pois leva em consideração a influência da temperatura e foca em uma única biomassa, eliminando assim um outro parâmetro importante, a própria composição lignocelulósica da biomassa. Entretanto, o foco dos estudos utilizando películas de café e lodo de esgoto, cujos rendimentos de produtos pirolíticos foram apresentados na Tabela 16, não foi a otimização da produção de bio-óleo, sendo, para cada uma das respectivas biomassas, a produção de gás combustível e a composição do óleo obtido. Ainda assim, os resultados por esses autores apresentados são relatados na Tabela 18, a partir dos

quais é possível a realização de algumas inferências, que serão apresentadas nos parágrafos subsequentes.

Para a película de café, é possível notar que a razão atômica H/C do bio-óleo obtido através da MAP é inferior ao da CP, o que pode representar uma maior dificuldade no melhoramento deste a hidrocarbonetos mais leves, porém essa redução se deu pela elevação no percentual de carbono, indicando, assim, maior recuperação da matéria orgânica na forma de bio-óleo, o que se reflete no HHV mais elevado do mesmo para as três temperaturas estudadas.

Além disso, o bio-óleo da MAP de fato apresentou menor percentual de oxigênio, indicando a presença de menos compostos oxigenados e, por consequência, apontando para um processo de melhoramento que será mais eficaz e que permitirá a mistura desse bio-óleo a outros combustíveis. Porém, a percentagem de enxofre foi maior para esse bio-óleo, reforçando a necessidade do mesmo ser submetido a um processo de melhoramento capaz de capturar os compostos sulfonados, a fim de evitar problemas no funcionamento de motores. Vale ressaltar que o HHV do bio-óleo obtido é superior ao do metanol (~22 MJ/kg) e do etanol (~29 MJ/kg), reforçando a potencialidade dele como biocombustível (DOMÍNGUEZ et al., 2007, 2005).

Da mesma forma, a razão atômica H/C no bio-óleo obtido a partir do lodo de esgoto foi maior para a MAP que para a CP, indicando alto conteúdo de compostos alifáticos, mas que por ser menor que o da biomassa inicial indica a ocorrência de reações de aromatização. Para essa biomassa, o valor calorífico do bio-óleo é o dobro da biomassa original para as duas técnicas, reforçando seu potencial de utilização como bio-óleo. A MAP, entretanto, se mostrou eficiente na prevenção à produção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PHAs), que são considerados como substâncias altamente cancerígenas pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (*IARC*, na sigla em inglês), não sendo detectados nenhum dos compostos dessa categoria na cromatografia do bio-óleo formado a partir dela, ao passo que os mesmos representaram cerca de 3% do bio-óleo da CP submetido à mesma técnica de caracterização (DOMÍNGUEZ et al., 2005). Isso pode ser entendido como resultado do maior potencial de degradação da MAP, apontado a técnica como uma rota mais segura de fabricação.

Tabela 18 – Análise elementar, razão atômica H/C e HHV do bio-óleo resultante da MAP e CP de películas de café e lodo de esgoto tratado por digestão anaeróbica.

Biomassa	Temperatura (°C)	C (%)	H(%)	N(%)	S(%)	O(%)	H/C	HHV (MJ kg⁻¹)	Técnica
Películas de Café	500	69,9	8,7	6	0,3	15,1	1,49	31,2	CP
	500	74	8,7	8,1	0,8	8,7	1,36	34,4	MAP
	800	69,9	8,4	6,6	0,4	14,7	1,44	30,6	CP
	800	74,8	8,3	7,8	0,6	8,5	1,33	34,4	MAP
	1000	70,5	8,1	8,1	0,6	12,7	1,38	32,1	CP
	1000	74,4	8,2	8	0,6	8,8	1,32	34	MAP
Lodo de esgoto	1000	52,3	8	6,7	0,7	32,3	1,8	16,682	CP
	1000	73,5	8,5	6,2	-	11,8	1,4	36,813	MAP - M
	1000	71,8	9,1	5,6	0,6	12,9	1,4	35,715	MAP - S

Fonte: Adaptado de Domínguez et al., (2007, 2005)

Legenda: MAP - S – forno micro-ondas de direção única; MAP – M – forno micro-ondas de direcionamento múltiplo.

Domínguez et al., (2007, 2006) também analisaram as características do produto gasoso, entretanto, a análise feita para o lodo de esgoto parte de um outro conjunto de experimentos de mesma metodologia, mas com temperatura de 1040°C. Os resultados obtidos por eles, para ambas as biomassas, são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Composição do produto gasoso obtido através da CP e MAP das Películas de café e lodo e esgoto.

Biomassa	Temperatura (°C)	H2 (%)	O2 (%)	N2 (%)	CO (%)	CH4 (%)	CO2 (%)	C2H4 (%)	C2H6 (%)	HHV (MJ kg ⁻¹)
Películas de Café	500*	9,28	-	-	20,62	11,24	56,58	0,6	1,65	6,6
	500#	35,64	-	-	25,8	7,25	28,42		2,01	12,5
	800*	25,84	-	-	20,87	10,85	39,14	1,54	1,75	10,5
	800#	38,15	-	-	29,28	7,13	22,7	1,95	0,78	14,0
	1000*	29,85	-	-	23,05	10,66	32,08	2,93	1,43	12,7
	1000#	40,06	-	-	32,75	6,74	17,73	2,15	0,56	15,5
Lodo de esgoto	1040*	29,0	3,0	15,4	16,2	18,4	11,8	6,2	0,1	0,013
	1040++	32,7	2,5	16,9	30,1	6,4	8,0	3,1	0,3	0,008
	1040+	34,6	2,3	16,4	24,9	7,0	10,6	3,7	0,7	0,009

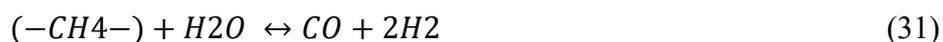
Fonte: Adaptado de Domínguez et al., (2007, 2006)

Legenda: * indica que a técnica utilizada foi a pirólise convencional; #, pirólise assistida por micro-ondas; ++, pirólise assistida por micro-ondas *multi mode* e +, pirólise assistida por micro-ondas *single mode*.

Os resultados obtidos para a película de café e para o lodo de esgoto mostram que a composição do gás não condensável apresenta os mesmos componentes para os dois métodos de aquecimento, a saber, H₂, O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆. Entretanto, menor presença de CO₂ e de hidrocarbonetos leves e maior presença de H₂ e CO foram observados nos produtos da MAP. Para a primeira biomassa, nota-se que há uma redução na concentração de hidrocarbonetos com o aumento da temperatura para a MAP, enquanto o inverso é observado para a CP. Para a segunda biomassa, foi estudado também a variação dos produtos gasosos com a mudança do absorvente de micro-ondas utilizado, mas não foram observadas variações significativas e por isso, os resultados revisados neste trabalho dizem respeito apenas aqueles que foram obtidos utilizando o grafite como absorvente.

Cada método de aquecimento expõe os compostos voláteis formados a um cenário específico, e como consequência, diferentes rotas químicas acontecem. Ao passo que no

aquecimento convencional as paredes estão mais quentes que o seio do material, o oposto ocorre para o aquecimento com micro-ondas, o qual gera pontos focais de aquecimento no seio do material. Essa diferença resulta no favorecimento de reações entre os produtos gasosos e reações de craqueamento na CP, induzindo a produção de hidrocarbonetos leves não condensáveis, enquanto que as reações de gaseificação heterogênea são menos favorecidas. Por outro lado, na MAP, o interior mais quente das partículas favorece a vaporização de água e o contato dessa com outros gases, propiciando as reações de gaseificação, Eq. (29), (30) e (31), incluindo aquelas catalisadas pelo bio carvão, onde a temperatura se encontra mais elevada pela boa absorvidade de micro-ondas apresenta por ele, favorecendo a reforma seca dos componentes voláteis - Eq.(32). Devido a configuração desse contexto, a formação de H₂ e CO é favorecida na MAP (DOMÍNGUEZ et al., 2007, 2006; HUANG; CHIUEH; LO, 2016; ZHAO et al., 2012).

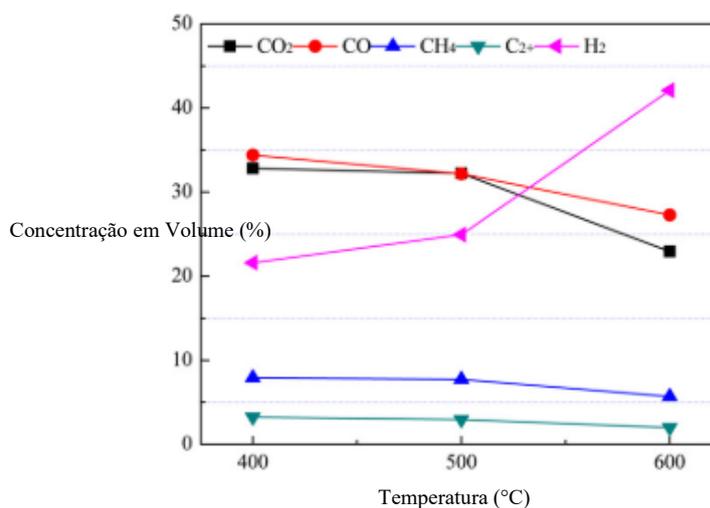


Lin e Chen, (2015) relatam as mesmas diferenças no produto gasoso obtido a partir da pirólise do bagaço da cana de açúcar utilizando a MAP e CP. Porém, para essa biomassa a presença de H₂ foi observada apenas no produto do primeiro método. Ambas as técnicas foram conduzidas a 550°C durante 30 min, utilizando o CO₂ como gás de varredura. A pirólise sobre aquecimento convencional rendeu 15,7% de gases não condensáveis, em contraste a 16,1 % da MAP. Ao final dos 30 min, foi observada concentração aproximada de CO₂, CO, H₂, CH₄ de, respectivamente, 76%, 14%, 4% e 6 % para a MAP, enquanto que para a CP foi observado, para a mesma ordem de produtos, concentrações de 72%, 20%, 0% e 8%.

O produto da CP e MAP da palha de trigo a 400°C é reportado na literatura e também apresentam composições semelhantes, diferindo nas concentrações dos componentes CO₂, CO, H₂, CH₄ e na presença de moléculas C₂₊, que foram generalizadas em ambos os casos. Através de ambas as técnicas a concentração de CO₂, CO, representam a maior parte do produto, entretanto, a concentração deles é menor na MAP, representando juntos cerca de 75%, em contraste a 90% quando obtidos através da CP. Essa diminuição é acompanhada pela elevação da concentração H₂, CH₄, cujas respectivas concentrações representam 22 e 17 % na MAP em oposição a apenas 3,2 e 3,6 % na CP. Indicando que o aquecimento por micro-ondas favorece as

reações das Eq. (29) e (32) (DING et al., 2012; ZHAO et al., 2012). Para MAP, concentrações ainda maiores de H_2 são apresentadas na literatura quando se utiliza temperaturas mais elevadas, como é apresentado na Figura 12.

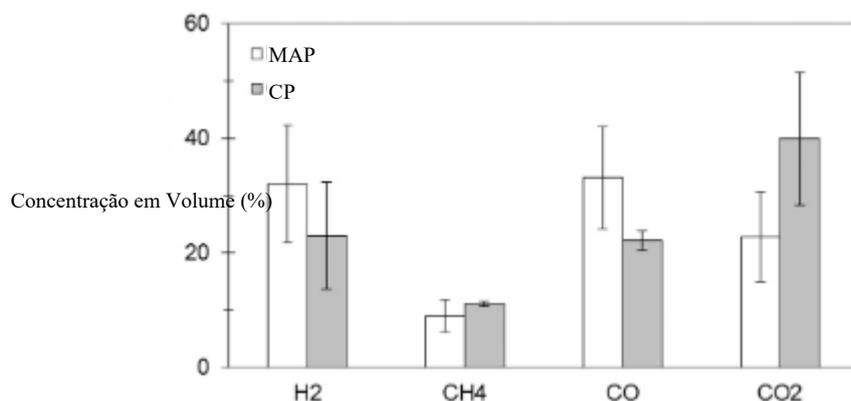
Figura 12 – Variação da composição do produto gasoso da MAP da palha de milho com o aumento da temperatura.



Fonte: Adaptado de ZHAO et al., (2012)

Huang; Chiueh; Lo, (2016) sintetizaram a composição do produto gasoso obtido através da MAP e CP de diferentes biomassas e obtiveram como tendência geral, mas sem especificar as condições de processo, que a MAP conduz a um produto com maiores concentrações de H_2 e CO , sendo a produção de CH_4 semelhante nas duas técnicas e grande redução na produção de CO_2 . Tal resultado pode ser visto na Figura 13. Esse e os estudos supracitados reforçam a potencialidade da MAP principalmente na produção de gás de síntese para a indústria química. Alguns pesquisadores, sendo mais otimistas, entendem esses resultados como promissores também para a produção de combustíveis à base de H_2 .

Figura 13 – Comparativo de composição média do produto gasoso obtido através da MAP e da CP.



Fonte: Adaptado de Huang; Chiueh; Lo, (2016)

No que diz respeito ao bio carvão, há um consenso na literatura quanto a boa porosidade apresentada por ele e sua potencialidade de uso para sequestro de carbono e correção de solos. No entanto, na maior parte dos casos, esse produto resulta da degradação incompleta dos componentes majoritários da biomassa lignocelulósica e, por isso, o mesmo não é atraente na aplicação energética, sendo também classificado como um combustível inferior devido ao alto teor de cinzas. O bio carvão produzido através da MAP é relatado como apresentando maior área superficial do que aquele obtido através da CP, a qual aumenta com a utilização de maiores potências de micro-ondas; com o prolongamento do tempo de pirólise e com a elevação da temperatura. Essa maior área superficial é reflexo das reações heterogêneas, que são favorecidas pelo aquecimento a partir de micro-ondas e que contribuem de forma significativa para a formação dos poros. Entretanto, o bio-carvão oriundo da MAP apresenta também menor densidade real do que aquele obtido pela CP, indicando, assim, a presença de poros fechados (DOMÍNGUEZ et al., 2007, 2006)

3.2.1. Influência do sistema de condensação

Papari; Hawboldt, (2018) pontuam a limitação de melhorar a qualidade do bio-óleo como produto pirolítico a partir da otimização do sistema reacional (tipo de reator e condições operacionais), cuja atenção da comunidade acadêmica tem sido dirigida, juntamente ao processo de *upgrading*, em detrimento ao estudo do sistema de condensação. Esse fato é observado de forma

ainda mais clara quando se combina o estudo do sistema de condensação à utilização de micro-ondas como método de aquecimento no sistema reacional, para o qual não foram encontrados estudos na literatura até o presente momento.

Entretanto, sendo o bio-óleo uma mistura complexa de componentes independentemente do sistema que o produziu, MAP ou CP, o estudo do trabalho de Papari; Hawboldt, (2018) acerca da influência do sistema de condensação no bio-óleo obtido através da pirólise convencional rápida pode ajudar na compreensão da importância desse sistema na qualidade do bio-óleo formado, bem como gerar insights sobre a potencialidade dos sistemas por ele estudados quando forem acoplados à MAP. Dessa forma, na Tabela 20 são apresentadas as vantagens e desvantagens de diferentes equipamentos de recuperação dos gases condensáveis.

O sistema de condensação é constituído pela utilização de um ou mais dos equipamentos citados na Tabela 20, configurando uma condensação em estágio único ou em múltiplos estágios, que, por sua vez, se subdivide em duas categorias através da obtenção de um condensado final (condensação sem fracionamento) ou de múltiplas frações de condensado (condensação fracionada). O primeiro método resulta em um produto típico, cujo teor aquoso está entre 20-30% e pH entre 2,5 e 3. Já o segundo método resulta em um produto líquido que difere do anterior apenas quando é utilizada a condensação fracionada, a qual conduz a obtenção de condensados com diferentes níveis de fase aquosa, cuja variação depende do número de condensadores utilizados (PAPARI; HAWBOLDT, 2018).

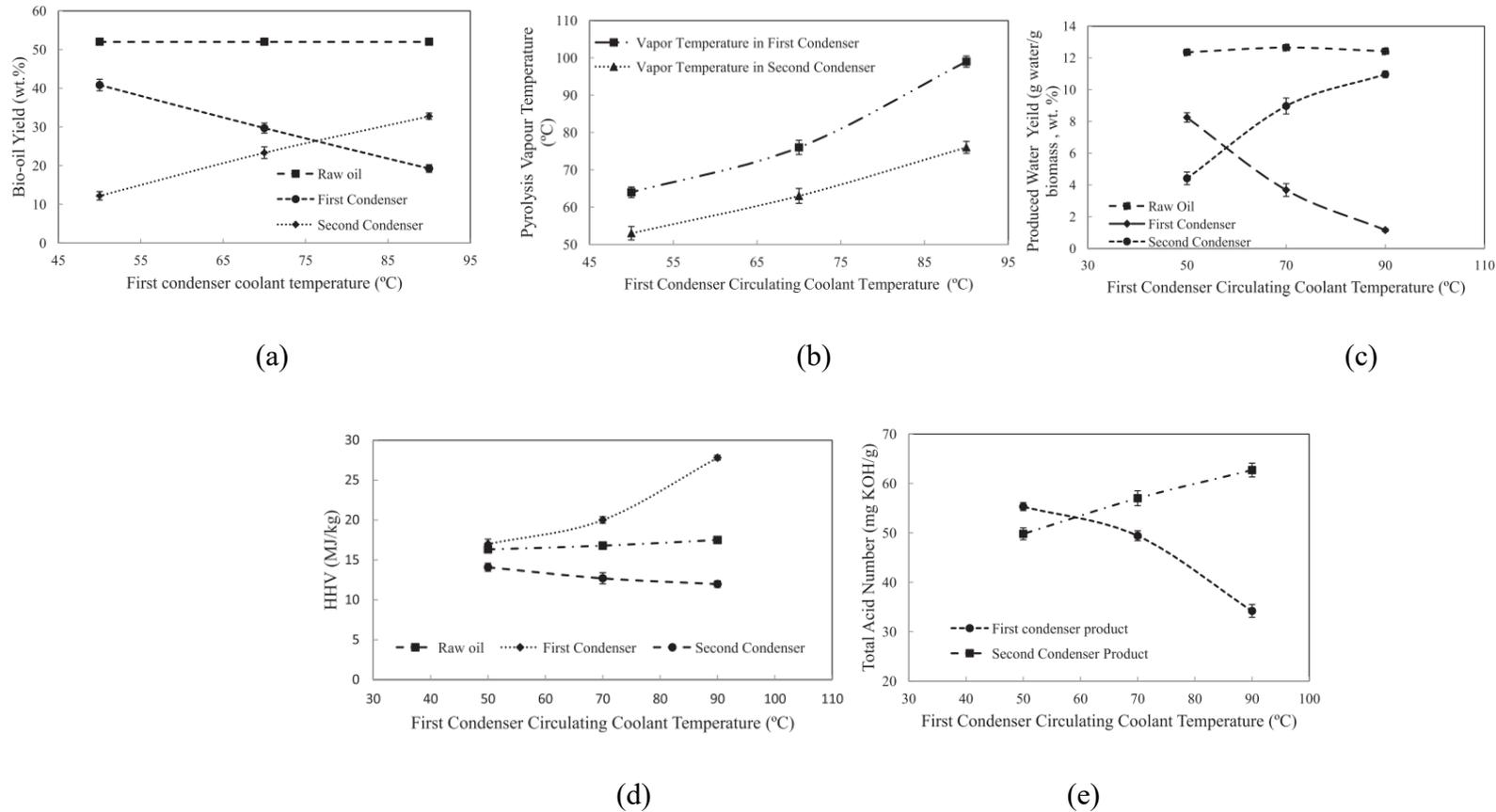
A Figura 14 apresenta os resultados obtidos por Papari; Hawboldt; Fransham, (2019) na utilização da condensação fracionada dos vapores da pirólise de serragem, para a qual foram utilizados dois condensadores ciclônicos e um precipitador eletrostático entre eles. A partir desses gráficos, nota-se uma melhoria no bio-óleo coletado no primeiro condensador, o qual apresentou menor número ácido, indicando menor presença de compostos ácidos – o pH não foi informado - menor teor de água, o que está diretamente relacionado ao aumento no HHV o bio-óleo. Entretanto, houve um aumento na viscosidade do bio-óleo, Tabela 21.

Tabela 20 – Equipamentos utilizados no sistema de condensação de vapores de pirólise em diferentes escalas, vantagens e desvantagens deles.

Sistema de condensação	Escala	Vantagens	Desvantagens
Torres de absorção	Piloto e industrial	Alta eficiência na coleta de aerossóis e ótima transferência de calor	O contato direto do vapor pirolítico quente e o líquido pulverizado propicia reações de craqueamento
Condensador Graham	Laboratorial*	Maior área superficial	Formação de coque na superfície, dificultando a limpeza
Condensador de serpentina	Laboratorial*		
Condensador Allihn	Piloto e industrial	Alta área superficial e estrutura simples	
Condensador espiral	Laboratorial*	Alta capacidade de refrigeração devido ao fluxo co e contra corrente do fluido refrigerante	Bloqueio devido ao caminho estreito disponível para circulação de vapor
Precipitador eletrostático (ESP)	Laboratorial, Piloto e industrial	Recuperação de aerossóis	Precipitação de particulado sólido fino

Fonte: Adaptado de Papari; Hawboldt, (2018)

Figura 14 – Rendimento de bio-óleo coletado através de um sistema de condensação fracionada e propriedades físicas deles.



Fonte: Adaptado de Papari; Hawboldt; Fransham, (2019)

Legenda: (a) Rendimento de bio-óleo de condensadores em função da temperatura do refrigerante do primeiro condensador; (b) Temperatura do vapor de pirólise no primeiro e segundo condensador em função da temperatura do refrigerante do primeiro condensador; (c) Distribuição de massa de água em função da temperatura do refrigerante do primeiro condensador; (d) HHV de frações oleosa (primeiro condensador) e aquosa (segundo condensador); (e) Número total de ácido de produtos do primeiro e segundo condensadores.

Tabela 21 – Viscosidade do bio-óleo coletado em função da temperatura do primeiro condensado medida a 40°C.

Amostra de Bio-óleo	Viscosidade (cP a 40°C)
Líquido coletado no primeiro condensador a 90°C	ND
Líquido coletado no primeiro condensador a 70°C	125 ± 0,8
Líquido coletado no primeiro condensador a 50°C	65,5 ± 1,1
Líquido coletado no segundo condensador a 4°C	18,7 ± 0,5
Óleo original obtido com condensadores a 4°C	28 ± 1

Fonte: Adaptado de Papari; Hawboldt; Fransham, (2019)

Tal mudança nas propriedades físicas do bio-óleo são relatadas pelos autores como uma consequência da mudança de composição química do condensado coletado, propiciada pela diferença na temperatura dos condensadores utilizados, a qual foi significativamente maior para o primeiro condensador, operando na faixa de 70°C – 90°C , o que ocasionou a condensação apenas de compostos mais pesados e a livre passagens de compostos mais leves -como metanol e ácido acético - para o segundo condensador, que por sua vez, devido a temperatura mais baixa , 4°C, coletou maior fase aquosa. Entretanto, a composição do segundo condensado apresentou ao mesmo tempo compostos hidrofóbicos e hidrofílicos, o que se apresenta como uma ressalva a utilização desse tipo de sistema, uma vez que dificulta a utilização dessa fração do bio-óleo como biocombustível. Porém, essa situação pode ser melhorada com a estratégia apontada pelos próprios autores, através do aumento de tempo de residência dos vapores no primeiro condensador, o que significa aumentar o volume do mesmo. O alto teor de compostos insolúveis em água no primeiro condensado o torna uma fração promissora a ser utilizada diretamente como combustível em *boilers* ou a ser misturado com outros biocombustíveis

4. TÉCNICAS AVANÇADAS PARA CONDUÇÃO DE PIRÓLISE DE BIOMASSA E SEUS RESULTADOS

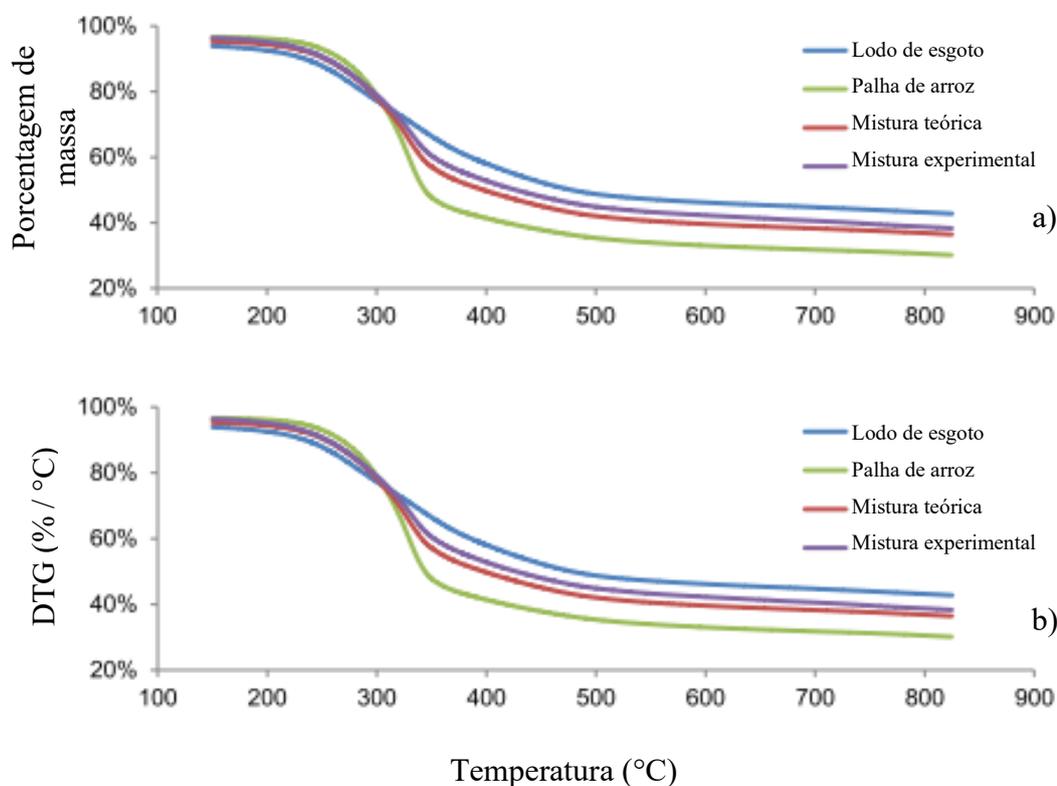
4.1. Co-pirólise

A co-pirólise se configura pelo processamento conjunto de dois ou mais materiais e surge como uma opção à obtenção de um bio-óleo de maior qualidade, reduzindo a necessidade da realização de um processo de melhoramento ou a intensidade do mesmo. Essa técnica se destaca principalmente pelo efeito sinérgico entre os diferentes materiais utilizados, que possibilitam novas rotas reacionais através da interação entre os radicais formados, resultando em óleo pirólítico estável, quando a biomassa é misturada a um material de outra classe, em contraste ao bio-óleo formado a partir da mistura dos produtos de diferentes processos, o qual tende a ser instável e logo se quebrar, levando a separação de fases devido a diferença de polaridades. Esse efeito sinérgico é reforçado quando resíduos ricos em hidrogênio são utilizados, como polímeros plásticos, pois facilitam a desoxigenação do bio-óleo (ABNISA; WAN DAUD, 2014; SURIAPPARAO et al., 2018).

Os materiais combinados para realização da co-pirólise vão desde diferentes biomassas até a utilização de resíduos municipais, principalmente pneus velhos e resíduos plásticos, o que torna esse método ainda mais atrativo por se apresentar como uma solução a outro problema contemporâneo, configurado pela disposição desses resíduos de forma a não agredir o meio ambiente e o esgotamento de terras que permitam a disposição segura desses em aterros sanitários.

O trabalho de Huang; Shih; et al., (2015) mostra, através da análise termogravimétrica, que a degradação conjunta de biomassas transcorre numa região intermediária à degradação individual de cada biomassa, os gráficos da análise termogravimétrica são apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Curvas de análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial da co-pirólise da palha de arroz e lodo de esgoto



Fonte: Adaptado de Huang; Shih; et al., (2015)

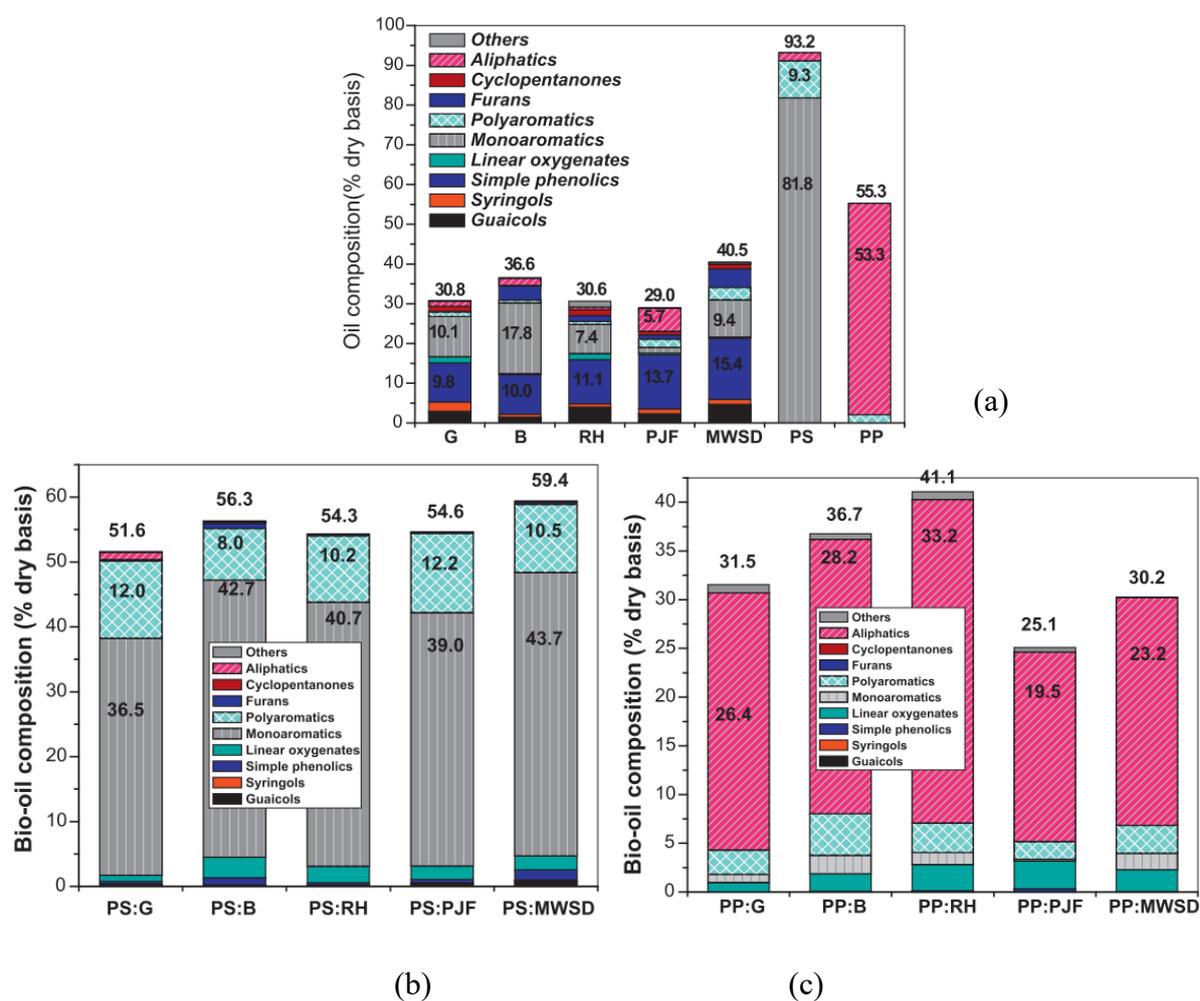
Legenda: (a) TG de diferentes biomassas pirolisadas em separado e juntas, como co-pirólise; (a) DTG de diferentes biomassas pirolisadas em separado e juntas, como co-pirólise.

Os experimentos de Suriapparao et al., (2018) demonstram que os resultados obtidos através da co-pirólise de diferentes biomassas e polímeros plásticos são energeticamente superiores ao da junção dos produtos pirolíticos individuais desses componentes, apontando sua potencialidade de uso enquanto biocombustível. No que diz respeito aos produtos líquidos, nota-se uma clara mudança no perfil de composição e nas características físicas do mesmo, as quais são relatadas como sendo um reflexo da interação sinérgica entre os materiais utilizados.

Ao passo que o bio-óleo da pirólise singular das biomassas – Casca de amendoim (G) Bagaço de cana (B), Casca de arroz (RH), *Prosopis juliflora* (PJF) e mistura de serragem (MWSD) - apresentou majoritariamente compostos fenólicos, os quais são atribuídos à degradação da lignina, o bio-óleo derivado do poliestireno (PS) apresentou maior quantidade de hidrocarbonetos monoaromáticos, e aquele derivado do polipropileno (PP), maior quantidade de

alcenos (alifáticos). Nota-se uma mudança desses perfis quando a co-pirólise é realizada, para a qual utilizou-se a proporção de biomassa: aditivo de 1:1. Na Figura 16 são apresentados a composição: (a) - do produto da pirólise individual de cada matéria prima (biomassa e polímeros), bem como do bio-óleo oriundo da co-pirólise utilizando como aditivo o (b) poliestireno (PS) e o (c) polipropileno (PP).

Figura 16 – Composição química do bio-óleo da pirólise individual de diferentes biomassas e polímeros e da co-pirólise deles.



Fonte: Adaptado de Suriapparao et al., (2018)

Legenda: (a) Composição de bio-óleo obtido por pirólise de micro-ondas das matérias-primas individuais; (b) Composição do bio-óleo obtido por co-pirólise de PS com diferentes biomassas; (c) Composição do bio-óleo obtido pelo co-pirólise de PP com diferentes biomassas.

Para melhor demonstrar que a variação na composição do bio-óleo advém de um efeito sinérgico entre os materiais utilizados, os autores lançam mão de uma comparação entre

composição e valor calorífico teóricos, calculados utilizando a Eq. (33), e aqueles observados experimentalmente, tais valores são apresentados na Tabela 22.

$$Y_{\text{pretido}} = 0,5.Y_{\text{apenas biomassa}} + 0,5.Y_{\text{apenas polímero}} \quad (33)$$

Com base no acima apresentado, nota-se que os rendimentos experimentais dos compostos fenólicos, parte dos compostos oxigenados (derivados do furano e ciclopentanonas) e os hidrocarbonetos alifáticos, para ambos os aditivos utilizados – PS e PP – são menores que os preditos. Já o rendimento dos compostos oxigenados lineares e os hidrocarbonetos poliaromáticos apresentaram comportamento inverso. No que diz respeito a utilização do PS como aditivo, os autores atribuem esse comportamento tanto a uma supressão dos produtos derivados diretamente da biomassa, quanto a uma interação construtiva dos compostos fenólicos derivados dela com os monoaromáticos oriundos do PS, levando ao aumento da formação dos poliaromáticos.

O mesmo efeito é proposto para quando é utilizado PP como aditivo. Entretanto, para esse, o rendimento de poliaromáticos se encontra entre os menores grupos. É relatado também que os oxigenados lineares são primariamente álcoois de cadeia longa e que uma pequena parcela é composta por grupos carbonila e ácidos carboxílicos, o que é difere dos compostos oxigenados lineares presentes no bio-óleo da pirólise da biomassa pura, onde esses últimos são maioria, juntamente aos ésteres. Essa configuração aponta para interações entre radicais e hidrocarbonetos formados a partir do PP e compostos intermediários advindos da biomassa.

Ainda que o rendimento total de bio-óleo observado para a co-pirólise tenha sido inferior à da pirólise individual das biomassas para ambos os casos, as composições obtidas conferem ao bio-óleo da co-pirólise um valor calorífico experimental (denotado através do HHV) maior que o predito pela Eq. (33). Além disso, observou-se também grande condensação de energia no produto líquido em relação a biomassa original, a qual também foi superior à condensação apresentada pelo produto a pirólise individual. Somado a esse fato, que por si só representa uma grande vantagem da co-pirólise, as características físicas do bio-óleo obtido através dela também são superiores, principalmente no que diz respeito à umidade, viscosidade e conteúdo ácido do mesmo, que são significativamente menores principalmente para a mistura PS- Biomassa. Tais características são apresentadas na Tabela 23. Além disso, a co-pirólise de biomassa e polímeros se mostra mais energeticamente eficiente que a pirólise da biomassa sozinha, cerca de 52% em média para a primeira e 65,5% para a segunda, fato que se deve a maior recuperação de hidrocarbonetos.

Tabela 22 – Composição e valor calorífico do bio-óleo obtido a partir de diferentes matérias.

Mistura	PS:G		PS:B		PS:RH		PS:PJF		PS:MWSD		PP:G		PP:B		PP:RH		PP:PJF		PP:MWSD	
	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P
HHV Matéria prima (MJ kg ⁻¹)	27,5	-	28,1	-	25,9	-	28,2	-	29,3	-	30,8	-	31,5	-	29,2	-	31,6	-	32,3	-
Rendimentos (%)																				
Bio-carvão	17,9	16,7	12,9	7,1	22,7	20,4	15,9	12,4	13,1	11,3	19,2	19,3	16,5	9,7	24,2	23,0	17,9	15,0	15,4	13,9
Bio-óleo	51,6	62,0	56,3	64,9	54,3	61,9	54,6	61,1	59,4	66,8	31,5	43,1	36,7	45,9	41,1	42,9	25,1	42,1	30,2	47,9
Gás	30,5	21,3	30,8	28,0	23,0	17,7	29,5	26,5	27,5	21,9	49,3	37,6	46,8	44,4	34,7	34,1	57,0	42,9	54,4	38,2
HHV do Bio-óleo (MJ kg ⁻¹)	39,6	35,1	39,3	32,4	39,4	29,9	39,0	30,2	39,2	33,8	40,6	38,0	40,0	35,4	42,0	32,9	38,4	33,1	38,8	36,8
Composição do bio-óleo																				
Guaiacóis	0,3	1,5	0,2	0,7	0,2	2,0	0,4	1,2	0,8	2,3	-	1,5	-	0,7	0,1	2,0	-	1,2	0,1	2,3
Seringóis	0,1	1,2	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1	0,6	0,1	0,6	-	1,2	-	0,4	-	0,4	-	0,6	-	0,6
Fenóis simples	0,4	4,9	1,1	5,0	0,4	5,6	0,4	6,8	1,5	7,7	-	4,9	0,1	5,0	-	5,5	0,3	6,8	-	7,7
Oxigenados lineares	0,9	0,8	3,2	0,1	2,5	0,7	2,1	0,2	2,1	0,1	1,0	0,8	1,8	0,1	2,7	0,7	2,8	0,2	2,2	0,1
Monoaromáticos	36,5	45,9	45,7	49,8	40,7	44,6	39,0	41,6	43,7	45,6	0,8	5,1	1,9	8,9	1,2	3,7	0,2	0,7	1,7	4,7
Poliaromáticos	12,0	5,2	7,0	5,0	10,2	5,0	12,2	5,6	10,5	6,2	2,5	1,6	4,3	1,4	3,0	1,4	1,8	2,5	2,9	2,5
Derivados de furanos	0,2	0,1	0,7	1,8	0,1	0,7	0,1	0,5	0,3	2,3	-	0,1	-	1,8	-	0,7	-	0,5	-	2,3
Ciclopentanonas	0,1	0,6	0,1	0,1	-	0,8	0,1	0,4	0,3	0,6	-	0,6	-	0,1	-	0,8	-	0,4	-	0,6
Hidrocarbonetos alifáticos	1,0	1,7	0,2	1,9	-	1,3	0,1	3,9	-	1,1	26,4	27,3	28,2	27,5	33,2	26,9	19,5	29,5	23,2	26,7

Fonte: Adaptado de Suriapparao et al., (2018)

Legenda: (G) Casca e amendoim; (B) Bagaço de cana; (RH), Casca de arroz; (PJF) *Prosopis juliflora*; (MWSD) mistura de serragem; (PS) Poliestireno e (PP) Polipropileno.

Tabela 23 - Propriedades físicas do bio-óleo de diferentes matérias-primas obtido através da MAP.

Matéria prima	Umidade (%)	TAN (mg KOH/g óleo)	Viscosidade (cP)	Densidade (g/cm³)
G	10,5	2,3	25,2*	0,811
B	9,8	2,56	31,3*	0,854
RH	11,71	3,12	20,6*	0,892
PJF	10	3,45	32,8*	0,877
MWSD	9,4	2,99	36,7*	0,853
PS	0	0,77	3,5*	1,033
PP	0	0,69	701**	0,896
PS:G	6,7	0,63	2,1*	1,161
PS:B	5,4	0,82	3,0*	1,192
PS:RH	8,1	0,71	2,5*	1,096
PS:PJF	6,5	1,12	3,1*	1,125
PS:MWSD	6,1	1,09	3,0*	1,23
PP:G	3,2	1,53	642**	0,942
PP:B	3,5	1,41	661**	0,957
PP:RH	5,2	1,63	702**	0,963
PP:PJF	3,6	1,09	689**	0,923
PP:MWSD	4,5	1,12	675**	0,615

Fonte: Adaptado de Suriapparao et al., (2018)

Legenda: * - viscosidade medida a 25°C e ** - viscosidade medida a 40°C

4.2. Pirólise catalítica

A pirólise catalítica é uma técnica avançada de pirólise, cujas vantagens estendem-se de ganhos no processo, traduzindo-se como vantagens econômicas, a ganhos em qualidade dos produtos. A utilização de catalisadores permite a redução da temperatura e tempo do processo, representando assim um ganho energético, somado a isso, as reações catalíticas de melhora-mento ocorrem sem a realização de condensação e re-evaporação dos vapores pirolíticos, re-presentando um ganho econômico ainda mais evidente (WAN et al., 2009). No que diz respeito à qualidade dos produtos, destacando-se a do bio-óleo, os catalisadores são associados como responsáveis por favorecerem a desoxigenação dos compostos através de reações descarboxi-lação, decarbonilação, craqueamento, aromatização, condensação, alquilação e polimerização, através das quais os compostos oxigenados são transformados em hidrocarbonetos. Os princi-pais mecanismos de remoção de oxigênio são (LEE et al., 2020):

- a desidratação e a hidroxidação removem oxigênio na forma de H₂O;
- a descarboxilação gera CO₂ e CO;
- a decarbonilação produz CO;
- a cetonação e condensação aldólica removem O₂ e formam espécies xC-C.

Dentre os mecanismos acima citados, aqueles que eliminam O₂ através da produção de CO₂ são melhor vistos, pois dessa forma removem duas vezes mais oxigênio comparado a eliminação através da produção de CO.

Alguns compostos metálicos presentes na biomassa são catalisadores naturais, porém esses catalisadores nem sempre apresentem a seletividade desejada, sendo ainda menos favoráveis à produção de um bio-óleo que seja utilizável como biocombustível, favorecendo até mesmo a produção do bio-carvão em detrimento do bio-óleo. Entretanto, como citado anteriormente, na pirólise assistida por micro-ondas esses compostos desempenham o papel de absorvente de micro-ondas, fator que juntamente ao aumento de custo do processo desestimulam o direcionamento de esforços no sentido da desmineralização prévia da biomassa. Dessa forma a abordagem das pesquisas realizadas foi direcionada a fim de melhor compreender quais reações são catalisadas por esses elementos (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016; ZHANG et al., 2017).

Além dos catalisadores naturais, a comunidade acadêmica tem dado grande atenção a busca de catalisadores que favoreçam um determinado tipo de produto e que agregue valor ao mesmo através da seleção e/ou inibição de compostos, sendo o maior desafio nesse cenário o baixo rendimento da fase orgânica, que ainda torna o processo oneroso para ser operado em larga escala em bio refinarias (WAN et al., 2009; ZHANG et al., 2017). Nesta sessão são apresentados alguns dos catalisadores pesquisados, bem como os resultados obtidos com a utilização deles durante e após a pirólise com micro-ondas visando potencializar os resultados da mesma.

4.2.1. Panorama dos catalisadores usuais na MAP de biomassa lignocelulósica

Os catalisadores utilizados no processo pirolítico são comumente divididos em

inorgânicos insolúveis, óxidos metálicos e materiais porosos, os quais podem ter composição carbonácea ou não. O primeiro grupo apresenta absorvidade elevada, funcionando também como absorvente de micro-ondas e ajudando na elevação da taxa de aquecimento, além disso proporcionam diminuição da fração gasosa, mas geralmente favorecem a formação de sólidos. O segundo, por sua vez, apresenta natureza multivalente e propriedades ácidas, que tem a potencialidade de gerar produtos mais estáveis, e o terceiro possui elevada seletividade para produção de compostos cíclicos e aromáticos, devido a diferenciação molecular que faz através de sua estrutura porosa, porém apresenta alta formação de coque (ZHANG et al., 2017).

Dentre os compostos inorgânicos insolúveis, Zhang et al., (2017) apontam em sua revisão o Ca e o K como metais com forte influência na decomposição da biomassa, entretanto, exploram apenas alguns compostos a base de potássio, como o K_2CO_3 e K_3PO_4 , para os quais é indicado o favorecimento da produção de gases a altas temperaturas, incluindo a reforma seca do metano, Eq.(32), favorecendo a produção de CO e H_2 . A baixas temperaturas esses catalisadores são reconhecidos por favorecerem a produção de carvão, pois aumentam as resistências à transferência de calor e massa, o que pode ser compreendido pela capacidade deles em absorver as micro-ondas e reter a energia nelas contida, sendo um empecilho à ocorrência de reações de quebra da biomassa e consequente liberação de compostos voláteis. Além disso, destaque-se que o K_3PO_4 favorece reações endotérmicas, as quais também contribuem para baixas taxas de aquecimento. Ainda nesse estudo, porém, esses autores apontam que cloretos de metais alcalinos terrosos, a saber o $MgCl_2$ e $ZnCl_2$, podem favorecer a produção de líquido quando submetidos a altas temperaturas. Essa mesma observação foi feita Wan et al., (2009), que dedicaram parte do estudo deles à melhor compreensão dos efeitos da utilização do $MgCl_2$ sobre os produtos pirolíticos.

Wan et al., (2009) realizaram a pirólise do restolho de milho e de madeira utilizando catalisadores de diferentes classes e, dentre eles o $MgCl_2$ se destacou pela alta produção de bio-óleo e seletividade. Ao variar a quantidade de catalisador utilizado de 0% a 8%, com base na quantidade de biomassa, os autores observaram maior rendimento de bio-óleo para os dois materiais estudados, entretanto, uma pequena redução de carvão para o restolho de milho e, em sentido oposto, um aumento para a madeira. A relação dessa diferença e a composição do material não é explicada de forma clara. No que diz respeito a seletividade, os autores relatam uma significativa redução na quantidade de compostos presentes no bio-óleo com a utilização do $MgCl_2$, a qual se torna mais expressiva com o aumento da quantidade catalisador. Foram encontrados cerca de 53 e 99 compostos no bio-óleo derivado do restolho do milho e da

madeira, respectivamente, ao utilizar 0% de catalisador, e apenas 7 e 4, respectivamente, com a utilização de 8% de catalisador, sendo que o componente mais expressivo em ambos os produtos foi o furfural, o qual representou 79,58% e 83% da área de caracterização via GS-MS do produto líquido para a mesma ordem de biomassas. Os autores ressaltam que a composição do bio-óleo se alterou conforme a quantidade de catalisador utilizada, indicando que a dosagem de catalisador utilizada pode ser ajustada a fim de favorecer uma composição específica.

Os óxidos metálicos diferem entre si quanto a acidez/basicidade e à classe do metal que compõe o óxido. De forma geral, também favorecem a formação de produtos sólidos e gasosos, entretanto o Al_2O_3 , de natureza ácida, e o CaO , de natureza básica, têm mostrado resultados diferentes ao esperado. Foi observado para o primeiro um aumento no rendimento do produto líquido, ainda que não fossem constatadas alterações na conversão total da biomassa, indicando que essa alteração ocorre por supressão dos demais produtos, somado a isso é relatado que o bio-óleo apresenta baixo teor de oxigênio, que é removido por reações de desidratação. Já para o CaO a desoxigenação do bio-óleo ocorre via formação de cetonas e condensação aldólica, além da conversão de compostos oxigenados grandes em compostos fenólicos, procedimentos que se acredita ocorrem pela quebra de compostos pesados ao passarem pelos mesoporos do catalisador. Óxidos metálicos de metais de transição são relatados por aumentar a produção de gás, entretanto, é ressaltado na literatura a influência positiva para a produção de bio-óleo o aumento da quantidade utilizada de NiO e CuO , indicando que esses óxidos, de fato, têm papel catalítico e não apenas de aumentar a taxa de aquecimento por serem absorventes de micro-ondas, que está relacionada ao favorecimento da formação do produto gasoso. É pontuado ainda que a utilização de CuO favorece a formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, ao passo que os mesmos não são detectados para o NiO (WAN et al., 2009; WANG et al., 2020; ZHANG et al., 2017).

No que diz respeito aos catalisadores microporosos duas classes se destacam, os catalisadores carbonáceos e as zeólitas. A primeira classe compreende o carvão ativado e o bio-carvão, o qual pode ser produzido durante o próprio processo pirolítico, esses são relatados como responsáveis pela diminuição no rendimento do bio-óleo, fato que se atribui em parte a ocorrência de reações heterogêneas gás-sólido. Além dessa rota, esses materiais apresentam alta tangente de perdas, sendo, portanto, bons absorventes de micro-ondas, o que usualmente leva a geração de pontos de sobre aquecimento, onde a temperatura local é maior que a temperatura medida para o seio do material como um todo e, com isso, propicia o craqueamento secundário do bio-óleo (ZHANG et al., 2017).

A segunda classe de catalisadores porosos, as zeólitas, tem recebido ampla atenção devido a elevada acidez de seus sítios ativos e seletividade. Dentre esses compostos o HZSM-5 tem se destacado devido a sua estabilidade térmica e poros de tamanho reduzido (0,54 x 0,56 nm) que permitem a difusão apenas de moléculas pequenas e a reestruturação delas em moléculas maiores. A acidez desse catalisador é importante para o processo de desoxigenação, decarbonilação e descarboxilação, bem como ao craqueamento, alquilação, isomerização, oligomerização e aromatização. Tais reações ocorrem por mecanismos envolvendo o íon carbônio, um carbono trivalente de carga geral positiva, cuja origem é explicada pela teoria do reservatório de hidrocarbonetos (*hydrocarbon pool*), amplamente aceita pela Academia. Essa teoria indica que moléculas maiores que os caminhos para saída dos poros ficam presas dentro deles e assim estão disponíveis para sofrer diferentes reações. Uma representação esquemática das possíveis reações é apresentada na Figura 17 (ZHANG et al., 2017) .

Nesse sentido, Zhang et al., (2017) relatam três mecanismos diferentes para que isso ocorra, o pré-tratamento com ácido etilendiamino tetracético (EDTA) ou tetraetoxisilano (TEOS), os quais são moléculas grandes e por isso incapazes de penetrar nos microporos do catalisador. A terceira via é a deposição prévia de uma camada de coque, chamado de *pre-coking*, na superfície externa do catalisador. A modificação do catalisador com EDTA é identificada pela nomenclatura EDTA – HZSM-5, a redução da acidez desse catalisador ocorre pela remoção do alumínio presente na superfície externa. Para o tratamento com TEOS, resultando no SiO₂ – HZSM-5 os sítios ativos ácidos são substituídos por sílica inerte na forma de SiO₂. Já no *pre-coking* não ocorrem substituições e os sítios ativos são, na verdade, cobertos por uma camada de coque, o que os deixa inativos. Todos esses mecanismos mostraram redução na quantidade de coque formado, por outro lado, também tem sido observado que essa modificação favorece a produção de gases não condensáveis e água, em detrimento ao bio-óleo.

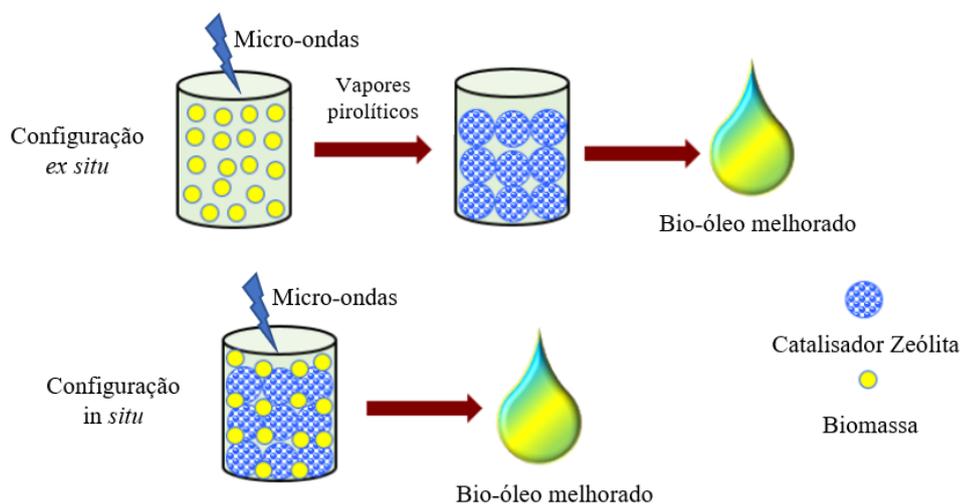
Wang et al., (2020) apresentam um resumo de resultados encontrados na literatura a cerca da modificação do HZSM-5 com o objetivo de prevenir a formação de coque e melhorar a distribuição dos produtos formados através da pirólise convencional, o que é de interesse à expansão do conhecimento a cerca de quais mecanismos vêm sendo utilizados para tornar a aplicação desse catalisador mais eficiente. Esses autores citam os trabalhos de: DaI et al., (2018), que modificaram o HZSM-5 utilizando óleo de metil silicone via desorção química em meio líquido, a fim de cobrir os sítios ativos ácidos externos e obtiveram um catalisador que promoveu a formação de compostos aromáticos, bem como suprimiu a formação de coque. Esse mesmo grupo, em estudo posterior, pré-tratou o catalisador com uma solução de NaOH a 0,3 M como concentração ótima e com isso obteve os mesmos benefícios, além da seletividade de aromáticos como benzeno, tolueno e xileno (BTX); Xue et al., (2019), que relatam o favorecimento da formação de fenóis e hidrocarbonetos quando o ZSM-5 foi modificado para ZSM-5/SBA-15 do tipo núcleo-casca, composto por HZSM-5/ MgSO₄ /TEOS/copolímero P123, e por fim, Zheng et al.,(2017), que notaram a seletividade de ZSM-5 dopado com metais (Zn, Ga, Ni, Co, Mg e Cu) para hidrocarbonetos aromáticos mono-cíclicos, dentre eles o BTX.

4.2.2. Pirólise Catalítica *in-situ* x *ex-situ*

Como citado anteriormente de forma breve, a pirólise catalítica pode ser realizada de duas formas, colocando o catalisador em contato direto com a biomassa (*in situ* ou etapa única)

ou, através de uma configuração especial de reator, propiciar o contato do catalisador apenas com os vapores pirolíticos (*ex situ* ou de duas etapas). Na Figura 18 uma representação esquemática dos dois mecanismos é apresentada. No primeiro mecanismo, biomassa e catalisador podem ser misturados antes de serem inseridos no reator ou o catalisador pode ser preaquecido, juntamente a um absorvente de micro-ondas, formando assim um leito sobre o qual a biomassa será posta em um segundo momento. Esse mecanismo, porém, apresenta desvantagens, como: difícil controle da temperatura catalítica, o que impede o melhoramento do rendimento e seletividade dos produtos; necessidade de maior quantidade de catalisador, a fim de garantir o contato efetivo entre catalisador e vapores e a maior deposição de coque sobre ele, diminuindo seu tempo de vida. No segundo mecanismo, algumas vantagens são evidentes: a separação do leito catalítico do seio pirolítico permite melhor controle de temperatura, pois o controle da temperatura catalítica é feita a parte da temperatura pirolítica, o que pode levar a melhor rendimento e seletividade; menor quantidade de catalisador é requerida para promover contato satisfatório entre catalisador e vapores; o catalisador não sofre contaminação pelo bio-carvão formado durante a pirólise, e somado a isso, a recuperação do catalisador é facilitada ao final do processo (FAN et al., 2017; ZHANG et al., 2017).

Figura 18 - Representação esquemática dos mecanismos de catálise *ex-situ* e *in-situ*.



Fonte: Adaptado de Zadeh et. al. (2020)

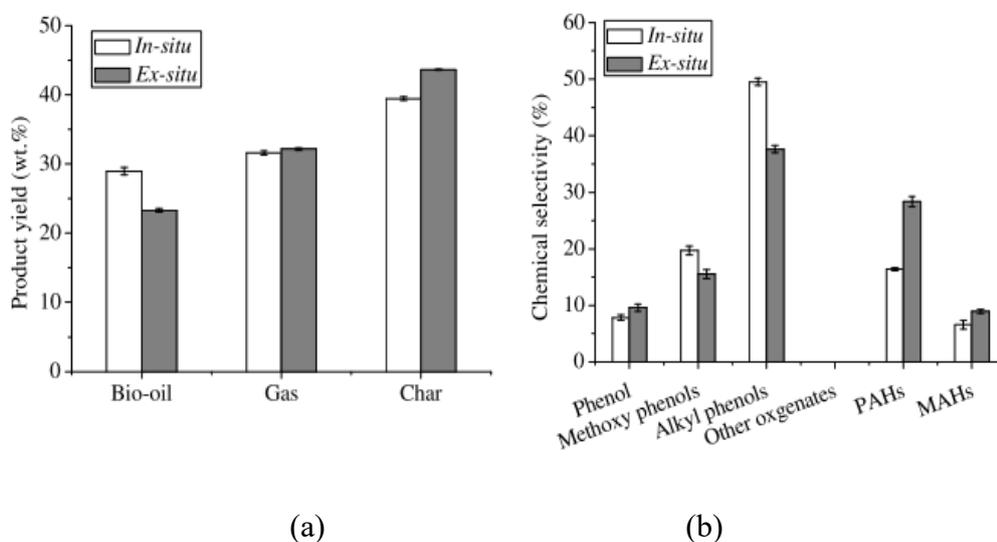
Estudos comparativos entre os dois mecanismos de catálise supracitados submetendo biomassas lignocelulósicas à quebra por micro-ondas são escassos na literatura. Dessa forma, estudos realizados com apenas um dos componentes majoritários da biomassa lignocelulósica também auxiliam na compreensão dos mecanismos de degradação, uma vez que reduzem, em

parte, a complexidade do sistema e quando somados, representam a degradação da biomassa como um todo, como discutido em seções utilizando as curvas de DTG para os componentes individuais e a biomassa completa.

Nesse sentido, Fan et al., (2017) investigaram a degradação da lignina através dos dois mecanismos, para isso utilizaram a via *in situ* para obter um ponto ótimo de temperatura, 550°C, e de razão de catalisador para biomassa, 0.3, e, assim, replicar essas condições posteriormente para a via *ex situ*. Esses autores observaram que a via *in situ* resultou em um maior rendimento de bio-óleo e menor produção de bio-carvão, enquanto que a produção de gás foi semelhante para as duas vias, cujos valores são apresentados na Figura 19(a). Os autores atribuem esse resultado ao maior contato entre a lignina e o catalisador, em detrimento da aglomeração da mesma, favorecendo, assim, conversão dela em bio-óleo e gás. O aumento na produção de gás na via *ex situ* é explicada pelo maior tempo de residência dos vapores em contato com o catalisador, possibilitando maior conversão dos voláteis em gases não condensáveis.

Apesar do maior rendimento de bio-óleo ter ocorrido na via *in situ*, foi observado que essa via também foi menos eficiente em produzir compostos desoxigenados quando comparada a via *ex situ*, onde foi obtido maior número de compostos aromáticos no bio-óleo, indicando maior atividade catalítica, a qual também pode ser atribuída ao maior tempo de residência. A distribuição dos principais compostos presentes no bio-óleo oriundo de cada uma das vias pode ser vista na Figura 19(b).

Figura 19 - Rendimentos de produtos da pirólise catalítica da lignina utilizando diferentes vias de catálise e distribuição dos principais compostos presentes nele.



Fonte: Adaptado de Fan et al., (2017)

Legenda: (a) distribuição de produtos para as configurações in situ e ex situ do leito catalítico; (b) distribuição de componentes encontrados no bio-óleo obtido através das configurações in situ e ex situ do leito catalítico.

Para além do estudo acima citado, foram encontrados na literatura apenas dois estudos, realizados em separado por um mesmo grupo de pesquisadores utilizando a mesma biomassa, e um estudo onde o comparativo é de fato realizado, os quais foram realizados respectivamente por Wang et al., (2012, 2013) e Zhang, et al., (2015).

O primeiro grupo de autores estudou a termodegradação de coníferas utilizando como catalisador a zeólita ZSM-5. Os estudos adotaram a metodologia planejamento do composto central (CCD na sigla em inglês), mas utilizaram diferentes parâmetros como variáveis, entretanto, um dos pontos utilizados permite a realização de uma comparação entre eles. Para a CMAP *ex situ* a temperatura e tempo padrão de pirólise foram de 480°C e 9 min respectivamente, sendo variado a temperatura do leito catalítico e a quantidade de catalisador utilizado no leito – a qual foi referida através da velocidade espacial horária mássica (WHSV), que representa a massa de compostos voláteis alimentados por hora por volume de catalisador utilizado. Já para a CMAP *in situ*, a temperatura, o tempo de pirólise e a razão entre as massas de catalisador e biomassa foram incluídas no CCD. Na Tabela 24 são apresentados os pontos, de ambos os estudos, cujos parâmetros se assemelham e, assim, permitem a realização de inferências.

Tabela 24 – Resultados da CMAP de coníferas via catálise *ex situ* e *in situ*.

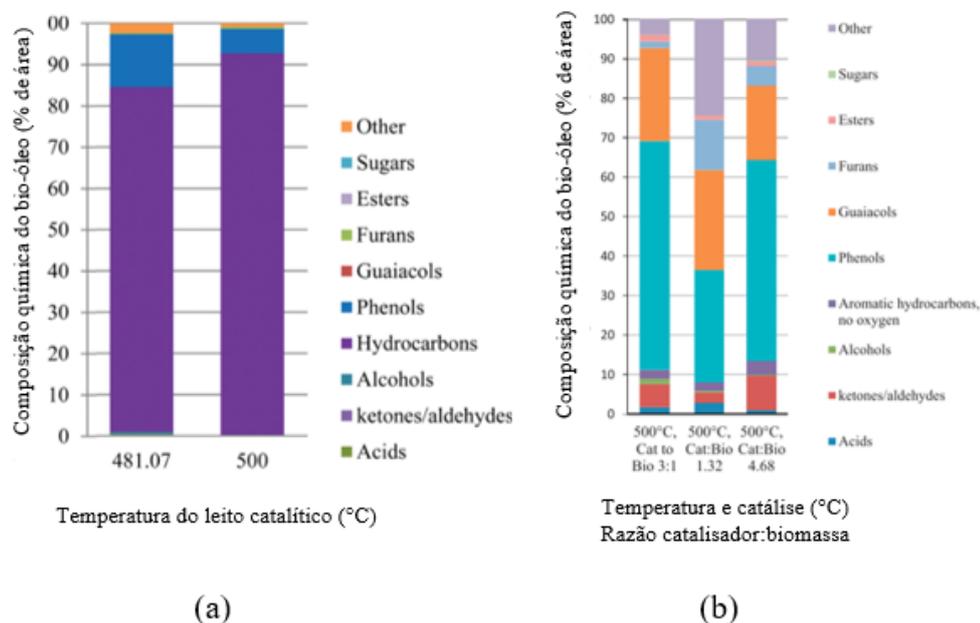
Tipo de catálise	Temperatura de pirólise (°C)	Temperatura catalítica (°C)	Tempo de pirólise (min)	Razão catalisador/biomassa	Bio-óleo (%)	Gás de síntese (%)
<i>Ex situ</i>	480	481,1	9	-	32,9	43,6
<i>In situ</i>	500	500	8	1,32	30,32	51,63
<i>In situ</i>	500	500	8	3	29,78*	55,10*
<i>In situ</i>	500	500	8	4,68	34,55	55,80

Fonte: Adaptado de Wang et al., (2012, 2013)

Legenda: * - valor médio

Ainda que as temperaturas e tempos citados na Tabela 24 não permitam uma comparação rigorosa dos experimentos, permitem uma visão de tendência e uma comparação mais superficial, mostrando que ambas as vias resultaram em rendimentos de bio-óleo aproximados, entretanto, a CMAP *in situ* apresenta maior rendimento de bio gás, o que pode ser explicado por reações de auto gaseificação do bio carvão e de craqueamento secundário catalítico, favorecidos pela ausência de um controle efetivo da temperatura do leito por esse estar misturado à biomassa. Assim como nas comparações realizados anteriormente, é necessário observar a composição do bio-óleo para melhor compreender as vantagens e/ou desvantagens das duas vias. Nesse sentido, os perfis de composição dos experimentos citados, expressos em termos das áreas obtidas para cada grupo de compostos através da caracterização utilizando GC/MS, são apresentadas na Figura 20.

Figura 20 – Perfil de composição do bio-óleo obtido através de mecanismos *in-situ* e *ex-situ* de CMAP.



Fonte: Adaptado de Wang et al., (2012, 2013)

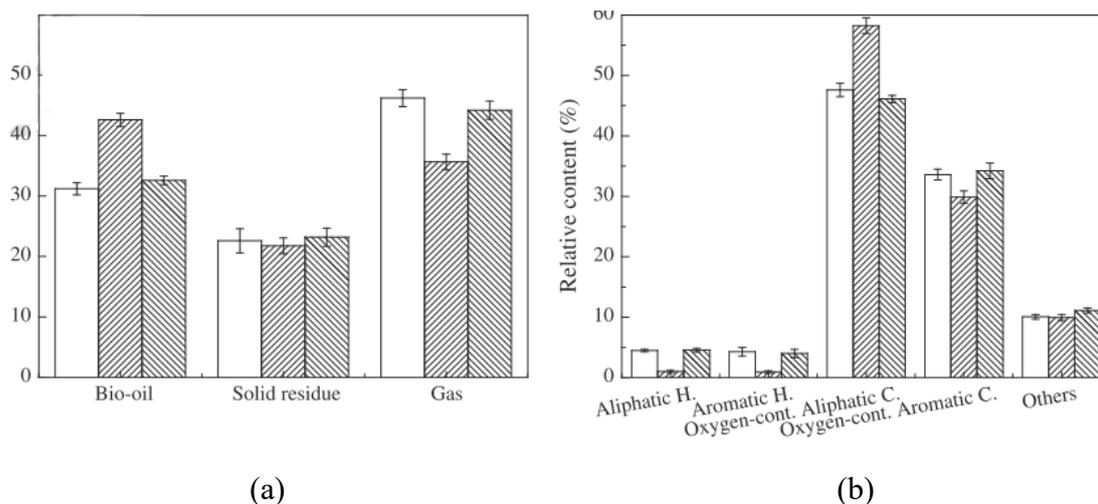
Legenda: composição do bio-óleo obtido pela configuração do leito catalítico (a) *ex situ* e (b) *in situ*.

A partir dos gráficos, fica claro que a CMAP *ex situ* é mais efetiva na desoxigenação dos vapores pirolíticos, resultando em um bio-óleo composto majoritariamente por hidrocarbonetos. Isso pode ser entendido como uma consequência do maior controle sobre a temperatura catalítica, que para CMAP *in situ* é tomada como sendo equivalente a temperatura pirolítica. Essa consideração negligencia a possibilidade da formação de pontos quentes na MAP, os quais podem ocorrer em regiões de maior concentração do adsorvente utilizado ou do bio carvão formado, e não necessariamente dentro do catalisador, prejudicando assim o craqueamento catalítico e a seletividade de compostos desoxigenados. Essa hipótese é sustentada pelos experimentos realizados por Wang et al., (2013) para testar a seletividade do catalisador após várias rodadas sem passar por regeneração, e para isso esses autores ajustaram a temperatura do leito catalítico para 500°C. A composição do bio-óleo obtido utilizando o catalisador fresco é aquela apresentada na Figura 20(a). Como é observado, a seletividade do catalisador para compostos desoxigenados aumentou com aumento de temperatura, corroborando assim a importância do controle da temperatura efetiva do catalisador na pirólise catalítica, a qual é impossibilitada pelo mecanismo *in situ*.

Zhang et al., (2015) obtiveram resultados semelhantes utilizando o restolho de milho como biomassa para as duas formas de condução da CMAP utilizando HZSM-5. Os autores

demonstram que a catálise *ex situ* rendeu menor quantidade de bio-óleo, mas que o mesmo apresentou composição química superior quando comparado ao obtido através da CMAP *in situ*, tais resultados são apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Comparação entre a CMAP *in situ* e *ex situ* do restolho de milho.



Fonte: Adaptado de Zhang et al., (2015)

Legenda: (a) distribuição de produtos; (b) teor relativo de classes de compostos químicos presentes no bio-óleo;

- CMAP *ex-situ* com razão catalisador: biomassa de 1: 20;
- ▨ CMAP *in-situ* com razão catalisador: biomassa de 1: 20;
- ▩ CMAP *in-situ* com razão catalisador: biomassa de 1: 3.

Os autores atribuem as diferenças de rendimento e composição a dois fatores predominantes: primeiro, o nível de contato entre vapores e catalisador, que é favorecido na via *ex situ*, visto que todos os vapores de fato passam pelo catalisador e assim têm a oportunidades de serem reformados, o que não necessariamente ocorre na via *in situ*, onde parte dos vapores pode não passar pelo catalisador e, em segundo, a disponibilidade do catalisador, que na via *in situ* pode sofrer alterações devido ao contato do mesmo com a biomassa e o carvão formados, que podem ser adsorvidos na superfície do catalisador bloqueando os poros à entrada de vapores e, assim, impedindo a ocorrência do melhoramento. É válido ressaltar também que esses autores observaram que para obter um perfil de compostos parecidos através das duas vias foi necessário a utilização de maior quantidade de catalisador no mecanismo de etapa única, cuja razão de catalisador: biomassa foi 1:3 em contra partida a 1: 20 no mecanismo de duas etapas. Dessa forma, fica demonstrado que o mecanismo de duas etapas, *ex situ*, também contribui para a redução da quantidade de catalisador utilizado, tornando o processo mais econômico.

5. CONCLUSÕES

A pirólise assistida por micro-ondas:

- tem menor demanda energética que a CP, possibilitado pelo aquecimento volumétrico de dentro para fora das partículas, que evita perdas de calor, e pelas rotas químicas que apresentam menor energia de ativação;
- é realizável com biomassas de alto teor de umidade, sendo, portanto, mais flexível em relação a esse parâmetro que a CP. Porém, o mesmo deve ser bem ajustado, pois altos níveis de umidade podem levar a oscilações nos parâmetros do processo, em especial à variação da capacidade da biomassa em absorver as micro-ondas, e também a diluição do bio-óleo coletado;
- resulta em diferentes distribuições de produtos sólido, líquido e gasoso de acordo com a variação na distribuição dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina). Para favorecer a formação preferencial de um produto, é preciso pensar o processo de modo que as condições operacionais permitam o nível de degradação necessário dos componentes da biomassa;
- gera produtos cujo rendimento e qualidade não sofrem influência do tamanho da partícula da biomassa sendo pirolisada, mas são fortemente modificados de acordo com a temperatura, potência (taxa de aquecimento), tempo de residência e sistema de condensação utilizados;
- tem a potencialidade de gerar um produto líquido com maior conteúdo de carbono e menor conteúdo de oxigênio, o que é favorável para a etapa de melhoramento;
- resulta em um produto gasoso rico em CO e H₂, cujas concentrações são maiores do que aquelas presentes no produto gasoso da CP, apontado a MAP como técnica mais vantajosa para a produção de gás de síntese;
- quando realizada com matérias primas diferentes, co-pirólise, em especial quando a biomassa é associada com polímeros, apresenta efeitos sinérgicos entre as matérias primas usadas, resultando em um bio-óleo menos ácidos, com maior *heating value* e maior concentração de hidrocarbonetos;
- catalítica utilizando o MgCl₂ como catalizador tem resultado em um bio-óleo com alta seletividade de compostos aromáticos;
- CMAP *ex situ* apresenta melhor controle da temperatura catalítica; maior seletividade para compostos desoxigenados e necessidade de menor quantidade de catalisador.

REFERÊNCIAS

- ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 71–85, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.007>>.
- AL CHAMI, Z. et al. Evaluation of flash and slow pyrolysis applied on heavy metal contaminated Sorghum bicolor shoots resulting from phytoremediation. **Biomass and Bioenergy**, v. 63, p. 268–279, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.02.027>>.
- ALVES, S.S.; FIGUEIREDO, J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multistage isothermal thermogravimetry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 13, p. 123–134, 1988.
- BABU, B. V. Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, n. 5, p. 393–414, set. 2008. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.92>>.
- BALCI, Suna; YUCEL, Hayrettin. Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 11, p. 2573–2579, 1993.
- BARDALAI, M.; MAHANTA, D. K. A review of physical properties of biomass pyrolysis oil. **International Journal of Renewable Energy Research**, v. 5, n. 1, p. 277–286, 2015.
- BAROOAH, J.; LONG, D. Rates of thermal decomposition of some carbonaceous materials in a fluidized bed. **Fuel**, v. 55, p. 116–120, 1976.
- BARTOLI, M. et al. Bio-oils from microwave assisted pyrolysis of kraft lignin operating at reduced residual pressure. **Fuel**, v. 278, n. May, p. 118175, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118175>>.
- BASU, P. **Biomass Characteristics**. First Edit ed. [S.l.]: © 2010 Elsevier Inc., 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00002-7>>.
- BORÉL, L. D. M.S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. 2018. 7162 f. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/23378>>.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>>.
- BUDARIN, V. L. et al. The preparation of high-grade bio-oils through the controlled , low temperature microwave activation of wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, p. 6064–6068, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.068>>.
- CAPUNITAN, Jewel A.; CAPAREDA, Sergio C. Characterization and separation of corn stover bio-oil by fractional distillation. **Fuel**, v. 112, p. 60–73, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.079>>.
- CHEN, Y. et al. Modeling of biomass pyrolysis kinetics ´. 1998, [S.l.: s.n.], 1998. p. 1327–1334.
- CHOI, Jae Hyung et al. Characterization of the bio-oil and bio-char produced by fixed bed

pyrolysis of the brown alga *Saccharina japonica*. v. 32, n. 4, p. 1–8, 2016.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy and Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590–598, 2004.

DAI, G. et al. Improvement of aromatics production from catalytic pyrolysis of cellulose over metal-modified hierarchical HZSM-5. **Fuel Processing Technology**, v. 179, n. July, p. 319–323, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.07.023>>.

DING, T. et al. Rapid Pyrolysis of Wheat Straw in a Bench-Scale Circulating Fluidized-Bed Downer Reactor. **Chemical Engineering and Technology**, v. 35, n. 12, p. 2170–2176, 2012.

DOMÍNGUEZ, A. et al. Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 128–135, 2007.

DOMÍNGUEZ, A et al. Gas chromatographic – mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. **Journal of Chromatography**, v. 1012, p. 193–206, 2003.

_____. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1007–1020, 2005.

_____. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1185–1193, 2006.

FAN, Liangliang et al. In-situ and ex-situ catalytic upgrading of vapors from microwave-assisted pyrolysis of lignin In-situ and ex-situ catalytic upgrading of vapors from microwave-assisted pyrolysis of lignin. **Bioresource Technology**, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.200>>.

FANG, Z.; SMITH, R. L.; XU, L. **Production of Biofuels and Chemicals with Pyrolysis**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2015. v. 3. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-9612-5>>.

FORTUNY, M. et al. Principal applications of microwaves in production and refining of petroleum. **Quimica Nova**, v. 31, n. 6, p. 1553–1561, 2008.

GRIERSON, S. et al. Thermal characterisation of microalgae under slow pyrolysis conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1–2, p. 118–123, 2009.

HORNUNG, A.; APFELBACHER, A.; SAGI, S. Intermediate pyrolysis: A sustainable biomass-to-energy concept-biothermal valorisation of biomass (BtVB) process. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 70, n. 8, p. 664–667, 2011.

HUANG, Y.; CHIUEH, P.; et al. Effects of lignocellulosic composition and microwave power level on the gaseous product of microwave pyrolysis. **Energy**, p. 1–8, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.035>>.

HUANG, Y. et al. Hydrogen-rich fuel gas from rice straw via microwave-induced pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1968–1973, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.073>>.

HUANG, Y.; CHIUEH, P.; LO, S. A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Sustainable Environment Research**, v. 26, n. 3, p. 103–109, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.serj.2016.04.012>>.

HUANG, Y F et al. Total recovery of resources and energy from rice straw using microwave-induced pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8252–8258, 2008.

HUANG, Yu-fong; SHIH, Chun Hao; et al. Microwave co-pyrolysis of sewage sludge and rice straw. **Energy**, v. 87, p. 638–644, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.039>>.

IISA, K. et al. In Situ and ex Situ Catalytic Pyrolysis of Pine in a Bench-Scale Fluidized Bed Reactor System. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 3, p. 2144–2157, 2016.

KEBELMANN, K. et al. Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components. **Biomass and Bioenergy**, v. 49, n. 0, p. 38–48, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.006>>.

KOUFOPANOS, C. A et al. Modelling of the Pyrolysis of Biomass Particles. Studies on Kinetics, Thermal and Heat Transfer Effects. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 69, n. 4, p. 907–915, 1991. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.5450690413>>.

LEE, X. et al. State of art review on conventional and advanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for biochar, bio-oil and bio-syngas production. **Energy Conversion and Management**, v. 210, n. March, p. 112707, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112707>>.

LEHTO, J. et al. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. **Applied Energy**, v. 116, p. 178–190, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.040>>.

LEI, H.; REN, S.; JULSON, J. The effects of reaction temperature and time and particle size of corn stover on microwave pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 6, p. 3254–3261, 2009.

LI, Hua et al. Experimental study of microwave-assisted pyrolysis of rice straw for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 4, p. 2263–2267, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.137>>.

LI, T. et al. Controllable production of liquid and solid biofuels by doping-free , microwave-assisted , pressurised pyrolysis of hemicellulose. **Energy Conversion and Management**, v. 144, p. 104–113, 2017.

LIN, B.; CHEN, W. Sugarcane bagasse pyrolysis in a carbon dioxide atmosphere with conventional and microwave-assisted heating. **Frontiers in Energy Research**, v. 3, n. February, p. 1–9, 2015.

MARCILLA, A. et al. A review of thermochemical conversion of microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 11–19, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.032>>.

MARI, N.; MOYANO, E. Catalytic and catalytic free process for cellulose conversion : fast pyrolysis and microwave induced pyrolysis studies. **Cellulose**, v. 22, p. 215–228, 2015.

MELLIN, P.; YANG, W.; YU, X. Comprehensive Secondary Pyrolysis in Fluidized-bed Fast Pyrolysis of Biomass, a Fluid Dynamics Based Modelling Effort. **Physics Procedia**, v. 66, p. 281–284, 2015.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em

microondas. Parte I: aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 1–10, 2007.

MIANDAD, R. et al. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 822–838, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022>>.

MOSTAFAZADEH, A. et al. **A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading**. [S.l.]: Biomass Conversion and Biorefinery, 2018.

MOTASEMI, F. et al. Microwave dielectric characterization of switchgrass for bioenergy and biofuel. **Fuel**, v. 124, p. 151–157, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.085>>.

NIKSA, S. PREDICTING THE RAPID DEVOLATILIZATION OF DIVERSE FORMS OF BIOMASS WITH bio-FLASHCHAIN. 2000, [S.l.: s.n.], 2000. p. 2727–2733.

PAPARI, S.; HAWBOLDT, K. A review on condensing system for biomass pyrolysis process. **Fuel Processing Technology**, v. 180, n. June, p. 1–13, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.001>>.

PAPARI, S.; HAWBOLDT, K.; FRANSHAM, P. Study of selective condensation for woody biomass pyrolysis oil vapours. **Fuel**, v. 245, n. November 2018, p. 233–239, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.055>>.

PATWARDHAN, P. et al. Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5265–5269, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.018>>.

QUAN, C.; GAO, N.; SONG, Qi. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 121, p. 84–92, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.07.005>>.

ROBERTS, D. et al. Biochar from commercially cultivated seaweed for soil amelioration. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–6, 2015.

SANTOS, K. G. et al. Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 11, p. 1989–1996, 2012.

SANTOS, Kássia Graciele dos. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. 2011. 261 f. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193>>.

SHETH, P.; BABU, B. Optimization of Kinetic Parameters in Pyrolysis of Biomass Using Differential Evolution (DE). 2008, [S.l.: s.n.], 2008. p. 1–24.

SURIAPPARAO, Dadi V. et al. Microwave assisted co-pyrolysis of biomasses with polypropylene and polystyrene for high quality bio-oil production. **Fuel Processing Technology**, v. 175, n. November 2017, p. 64–75, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.019>>.

TRIPATHI, M.; SAHU, J.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of

biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>>.

UNDRI, A. et al. Fuel from microwave assisted pyrolysis of waste multilayer packaging beverage. **FUEL**, n. May, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.092>>.

WAN, Y. et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 161–167, 2009.

WANG, G. et al. A review of recent advances in biomass pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 34, n. 12, p. 15557–15578, 2020.

_____. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. **Fuel**, v. 87, n. 4–5, p. 552–558, 2008.

WANG, K et al. Fast pyrolysis of microalgae remnants in a fluidized bed reactor for bio-oil and biochar production. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 494–499, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.016>>.

WANG, L et al. Aromatic hydrocarbons production from packed-bed catalysis coupled with microwave pyrolysis of Douglas fir sawdust pellets. **RSC Advances**, v. 3, n. 34, p. 14609–14615, 2013.

_____. Aromatics and phenols from catalytic pyrolysis of Douglas fir pellets in microwave with ZSM-5 as a catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 194–200, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.08.002>>.

WANG, W et al. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of cellulose for phenol-rich bio-oil production. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 6, p. 1997–2003, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.012>>.

XUE, X et al. Catalytic fast pyrolysis of maize straw with a core-shell ZSM-5@SBA-15 catalyst for producing phenols and hydrocarbons. **Bioresource Technology**, v. 289, n. April, p. 121691, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121691>>.

YIN, C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 273–284, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.016>>.

ZADEH, Z. E.; et al. Recent Insights into Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Critical Review on Pretreatment, Characterization, and Products Upgrading. **Processes**, v. 8, n. 799, p. 1–31, 2020.

ZHANG, B et al. Two-step fast microwave-assisted pyrolysis of biomass for bio-oil production using microwave absorbent and HZSM-5 catalyst. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 45, p. 240–247, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.019>>.

ZHANG, X et al. An overview of a novel concept in biomass pyrolysis: microwave irradiation. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 1, n. 8, p. 1664–1699, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7SE00254H>>.

ZHANG, Y et al. Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis – A review. **Bioresource Technology**, v. 230, p. 143–151, 2017. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.046>>.

_____. Fast microwave-assisted pyrolysis of wastes for biofuels production – A review. **Bioresource Technology**, v. 297, p. 122480, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122480>>.

_____. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for bio-oil production: A review of the operation parameters. **Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME**, v. 140, n. 4, 2018.

ZHAO, X et al. A microwave reactor for characterization of pyrolyzed biomass. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 673–678, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.137>>.

_____. Microwave pyrolysis of straw bale and energy balance analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 43–49, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.04.004>>.

ZHENG, Y et al. 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**, v. 126, p. 169–179, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.06.011>>.

ZHU, X.; LU, Q. Advanced biofuels and bioproducts. **Advanced Biofuels and Bioproducts**, v. 9781461433, p. 1–1122, 2012.