



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



PIRÓLISE DE BAGAÇO DE MALTE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

FERNANDA SILVA PIMENTA

Uberlândia - MG

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



PIRÓLISE DE BAGAÇO DE MALTE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

FERNANDA SILVA PIMENTA

Orientador:

Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo

Tese de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia - MG

2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

P644	Pimenta, Fernanda Silva, 1997-
2022	Pirólise de bagaço de malte assistida por micro-ondas [recurso eletrônico] / Fernanda Silva Pimenta. - 2022.
	<p>Orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo Barrozo. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.77</p> <p>Inclui bibliografia.</p> <p>1. Engenharia química. I. Barrozo, Marcos Antonio de Souza Barrozo, 1961-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 03/2022, PPGEQ				
Data:	07 de fevereiro de 2022	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	10:20
Matrícula do Discente:	12012EQU002				
Nome do Discente:	Fernanda Silva Pimenta				
Título do Trabalho:	Pirólise de bagaço de malte assistida por micro-ondas				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento do processo de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado em leito de jorro				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Kássia Graciele dos Santos - DEQ/UFTM; Claudio Roberto Duarte - PPGEQ/UFU e Marcos Antonio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU, orientador da candidata.

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

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

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

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 07/02/2022, às 10:20, 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 **Claudio Roberto Duarte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 07/02/2022, às 10:20, 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 **Kássia Graciele dos Santos, Usuário Externo**, em 07/02/2022, às 10:20, 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 **3353689** e o código CRC **1E504BC7**.

Dedico esse trabalho aos
meus pais, Eliana e Osmar.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora por todas as bênçãos concedidas ao longo da minha caminhada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo, uma grande inspiração para mim como pessoa e profissional, minha gratidão pela oportunidade de trabalhar nesse projeto, pelos ensinamentos e por todo o suporte dado durante o desenvolvimento desse trabalho.

À minha família, Eliana e Osmar pelo carinho e apoio incondicional e à minha irmã, Oriane por serem os meus maiores incentivadores. Ao meu tio, Elder, por sempre me ajudar e ao meu namorado Otávio pelo companheirismo.

À todos os meus professores da UFTM pelos ensinamentos e incentivo.

Ao Leonardo Ferreira, Reginaldo Cavallaro e ao professor Dr. Humberto Molinar pela ajuda e suporte nas etapas iniciais desse projeto.

Aos amigos do laboratório, Grazielle Emanuella, Glauca Souza, Gean Carlos, Gregori Ullmann, Raíssa Rossi e Dayana Palhares pela troca de conhecimentos e companheirismo. Ao Anderson Lima e a Izabela pela atenção e ajuda na realização das análises.

Às colegas de pós graduação Victoria Hebling e Mayara Teixeira pelo apoio durante o curso.

Aos técnicos da Faculdade de Engenharia Química pela disponibilidade em ajudar no desenvolvimento do projeto, dando um destaque especial ao Ulysses e ao Rafael.

Aos alunos de Iniciação Científica Ângelo Diniz e Elmis Braz pela amizade, pelas conversas, pela participação e suporte na execução deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade concedida e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVO.....	1
CAPÍTULO 2	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Biomassa.....	3
2.1.1 Biomassas Lignocelulósicas	4
2.1.2 Bagaço de malte.....	8
2.2 Processos de Conversão de Biomassa	8
2.3 Pirólise.....	10
2.3.1 Produtos da pirólise.....	12
2.3.2 Histórico de trabalhos desenvolvidos na FEQUI-UFU	15
2.3.3 Pirólise Catalítica.....	17
2.3.3.1 Influência do CaO nos produtos pirolíticos	20
2.4 Fundamentos das micro-ondas.....	20
2.4.1 Interação das micro-ondas com os materiais.....	24
2.4.2 Propriedades Dielétricas	25
2.4.3 Profundidade de penetração.....	26
2.4.4 Potência absorvida	27
2.4.5 Principais componentes de um micro-ondas	28
2.4.6 Pirólise assistida por micro-ondas	30
2.4.7 Características da biomassa e condições operacionais	31
CAPÍTULO 3	35
MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Materiais	35
3.1.1 Biomassa.....	35
3.1.2 Catalisadores	36
3.2 Pirólise rápida assistida por micro-ondas	36
3.2.1 Unidade Experimental	36
3.2.2. Procedimento experimental	38
3.2.2 Modificações no forno micro-ondas	39
3.2.3. Condições operacionais.....	39

3.3. Caracterização físico-química da biomassa, biocarvão, bio-óleo e catalisador....	42
3.3.1. <i>Análise imediata</i>	42
3.3.1.1. <i>Umidade (% base úmida)</i>	42
3.3.1.2. <i>Teor de cinzas</i>	43
3.3.1.3. <i>Teor de material volátil</i>	43
3.3.1.4. <i>Teor de carbono fixo (CF)</i>	43
3.3.2. <i>Massa específica aparente</i>	44
3.3.3. <i>Massa específica real</i>	44
3.3.4. <i>Microscopia de varredura eletrônica (MEV)</i>	44
3.3.5. <i>Espectrofotometria Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)</i>	44
3.3.6. <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	44
3.3.7. <i>Poder calorífico superior (PCS)</i>	45
3.3.8. <i>Titulação Karl-Fisher</i>	45
3.3.9. <i>Extração líquido-líquido</i>	45
3.3.10. <i>Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS)</i>	46
3.3.11. <i>Viscosidade</i>	46
3.4. <i>Análise estatística e otimização</i>	47
3.4.1. <i>Obtenção dos modelos de regressão múltipla para as respostas da pirólise assistida por micro-ondas</i>	47
3.4.2. <i>Otimização da pirólise assistida por micro-ondas</i>	47
CAPÍTULO 4	48
RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. Primeiro Planejamento (2 ^K)	48
4.1.1. <i>Rendimento dos produtos</i>	51
4.1.2. <i>Qualidade do bio-óleo</i>	53
4.2. Segundo Planejamento (PCC) - Pirólise catalítica	55
4.2.1 <i>Rendimento dos produtos</i>	55
4.2.2 <i>Qualidade do bio-óleo da pirólise catalítica</i>	58
4.2.3 <i>Efeito do catalisador em 550 °C</i>	62
4.3 Otimização multivariável da pirólise catalítica de bagaço de malte assistida por micro-ondas	63
4.4. Caracterização da biomassa e dos produtos da pirólise	66
4.4.1. <i>Bagaço de malte e biocarvão</i>	66
4.3.2. <i>Bio-óleo</i>	69

4.5. Caracterização do catalisador	49
CAPÍTULO 5	74
CONCLUSÕES	74
CAPÍTULO 6	76
REFERÊNCIAS	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da biomassa lignocelulósica e seus componentes	4
Figura 2 - Principais componentes da biomassa lignocelulósica	5
Figura 3 - Processos de conversão da biomassa	9
Figura 4 - Reações envolvidas na pirólise	10
Figura 5 - Trabalhos realizados na FEQUI em pirólise	15
Figura 6 - Reações envolvidas na pirólise catalítica.....	18
Figura 7 - Representação da região de micro-ondas no espectro eletromagnético	21
Figura 8 - Representação dos campos elétricos e magnéticos das ondas	22
Figura 9 - Distribuição de temperatura nos aquecimentos elétrico e por micro-ondas ...	23
Figura 10 - Interação das micro-ondas com os materiais sendo A um material transparente, B um material opaco, C um material absorvedor e D misto	24
Figura 11 - Partes do micro-ondas.....	28
Figura 12 - Fluxograma	35
Figura 13 - Bagaço de malte utilizado nos experimentos de pirólise.....	36
Figura 14 - Linha de pirólise por micro-ondas "Argileu Mendes" sendo: 1) Gás nitrogênio, 2) Fonte de aquecimento, 3) Controlador PID, 4) Reator de quartzo, 5) Forno micro-ondas, 6) Termopar do tipo K, 7) Condensadores, 8) Banho Termostático, 9) Bomba à vácuo.....	37
Figura 15 - Modificações no forno micro-ondas: Inclusão do relé de estado sólido	39
Figura 16 - Comportamento termogravimétrico do bagaço de malte.....	48
Figura 17 - DRX tradicional do óxido de cálcio utilizado nos testes	49
Figura 18 - Representação simbólica dos resultados obtidos no DRX do catalisador utilizado	50
Figura 19 - Comportamento termogravimétrico do óxido de cálcio utilizados na pirólise catalítica.....	51
Figura 20 - Rendimento dos produtos pirolíticos obtidos	52
Figura 21 - Parâmetros de medição da qualidade do bio-óleo obtido nos experimentos	54
Figura 22 - Rendimentos dos produtos da pirólise catalítica.....	56
Figura 23 - Influência da temperatura de reação T(°C) e da porcentagem em massa de catalisador %C na porcentagem de rendimento líquido (RL): (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível	57
Figura 24 - Qualidade do bio-óleo obtido nos experimentos	59
Figura 25 - Influência da temperatura de reação T(°C) e da porcentagem em massa de catalisador %C na porcentagem de rendimento de hidrocarbonetos (Rh): (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível.....	61
Figura 26 - Efeito do catalisador nos parâmetros de qualidade do bio-óleo	62
Figura 27 - Otimização da pirólise catalítica do bagaço de malte assistida por micro-ondas pra a maximização do rendimento líquido (RL) e de hidrocarbonetos (Rh) utilizando a função Desejabilidade.....	63
Figura 28 - MEV do bagaço de malte e do biocarvão no ponto ótimo	67
Figura 29 - Difratoograma FT-IR para os biocarvões da pirólise catalítica assistida por micro-ondas	67
Figura 30 - Composição do bio-óleo na temperatura de 570°C e 12,17 % em massa de catalisador (ponto ótimo).....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Componentes de algumas biomassas utilizadas na pirólise	5
Tabela 2 - Comparação entre os processos de conversão termoquímica em termos de rendimentos dos produtos (em peso).....	11
Tabela 3 - Comparação entre as propriedades do bio-óleo pirolítico de biomassa e o óleo combustível	14
Tabela 4 - Comparação entre o aquecimento via micro-ondas e o convencional	22
Tabela 5 - Dados da $\tan \delta$ para diferentes materiais.....	26
Tabela 6 - Profundidade de penetração de alguns materiais	27
Tabela 7 - Planejamento com dois níveis e três variáveis proposto nesse estudo	40
Tabela 8 - Variáveis decodificadas estudadas.....	40
Tabela 9 - Planejamento Composto Central (PCC) da Pirólise Catalítica	41
Tabela 10 - Resultados do primeiro planejamento com os rendimentos mássicos de líquido, sólido e gás.....	51
Tabela 11 - Variáveis, efeitos e valor p gerados pelo Statistica.....	53
Tabela 12 - Qualidade do bio-óleo da pirólise por micro-ondas de bagaço de malte	54
Tabela 13 - Planejamento experimental da pirólise catalítica	56
Tabela 14 - Qualidade do bio-óleo da pirólise catalítica de bagaço de malte	59
Tabela 15 - Comparação entre a pirólise catalítica e não catalítica	60
Tabela 16 - Resultados dos testes de otimização para o RL (%) e Rh (%) do processo de pirólise de bagaço de malte via aquecimento por micro-ondas.....	64
Tabela 17 - Principais compostos identificados nos vapores pirolíticos da pirólise catalítica na condição ótima (570 °C e 12,17% em massa de CaO).....	65
Tabela 18 - Características do bagaço de malte e do biocarvão produzido na otimização da pirólise catalítica via micro-ondas.....	68
Tabela 19 - Análise imediata dos biocarvões obtidos na pirólise catalítica	69
Tabela 20 - Testes de viscosidade do bio-óleo produzido nos experimentos do planejamento com dois níveis.....	71
Tabela 21 - Testes de viscosidade do bio-óleo dos experimentos do PCC	72
Tabela 22 - Titulação Karl-Fisher dos bio-óleos produzidos na pirólise catalítica de bagaço de malte assistida por micro-ondas	73

LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS

TGA	Análise termogravimétrica
DTG	Termogravimetria derivada
b.u.	Base úmida
PCC	Planejamento Composto Central
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GC/MS	Cromatografia gasosa acoplado com espectrometria de massas
$\tan \delta$	Tangente de perda do material
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
D_p	Profundidade de penetração
PCS	Poder calorífico superior
RO	Rendimento de oxigenados
Rh	Rendimento de hidrocarbonetos
RN	Rendimento de nitrogenados
RHN	Rendimento de haletos e não identificados
% C	Porcentagem em massa de catalisador
RL	Rendimento líquido
RG	Rendimento gasoso
RS	Rendimento sólido
P_v	Potência dissipada por unidade de volume
R^2	Coefficiente de correlação quadrático
T.R.	Tempo de retenção
HDO	Hidrodessoxigenação
ρ_{real}	Densidade real
ρ_{aparente}	Densidade aparente

RESUMO

A utilização da biomassa como fonte de energia tem se destacado como uma alternativa promissora para a redução do consumo de combustíveis fósseis. Nesse sentido, diversas técnicas de conversão desse material podem ser empregadas, entre elas os processos termoquímicos que visam a produção de energia. Dentre esses processos, a pirólise assistida por micro-ondas se destaca ao ser comparada à pirólise convencional por economia de tempo, alta eficiência de aquecimento e maior controle do processo. Essa técnica possibilita a valorização da biomassa através da sua decomposição térmica em atmosfera inerte, produzindo três produtos que normalmente apresentam maior densidade energética: o biocarvão, o bio-óleo e o gás. Os produtos pirolíticos podem substituir os combustíveis fósseis após processos de melhoramento (*Upgrading* Catalítico) ou serem utilizados na indústria química. Neste trabalho, foi estudado a pirólise de bagaço de malte assistida por micro-ondas com o objetivo de produzir produtos líquido, sólido e gasoso, com foco na análise de rendimentos e qualidade do produto líquido. Através de um Planejamento 2^3 , avaliou-se o efeito das variáveis temperatura, tempo de reação e faixa granulométrica da biomassa no processo estudado e identificou-se que a temperatura, a faixa granulométrica e a interação da temperatura e tempo de reação foram as variáveis que interferiram significativamente no rendimento de líquido pirolítico. Em um segundo momento, a metodologia de Superfície de Resposta foi utilizada para identificar o efeito das variáveis temperatura (X_1) e porcentagem em massa de catalisador, no caso, o óxido de cálcio (X_2), estudadas através de um Planejamento Composto Central (PCC). Os compostos presentes no bio-óleo foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS) e a qualidade do mesmo foi determinada com base na quantidade de hidrocarbonetos presentes. Através do PCC utilizando o catalisador CaO, foi possível obter equações que descrevem o processo estudado, bem como a otimização do rendimento e da qualidade (teor de hidrocarbonetos) do bio-óleo, atingindo máximo rendimento líquido de 30,88%, considerado um rendimento bom para a técnica utilizada, e um rendimento de hidrocarbonetos igual a 61,58 %. Além disso, os resultados da composição do produto líquido no ponto ótimo são promissores, sendo que o mesmo apresentou a presença de hidrocarbonetos aromáticos de grande interesse para a indústria química. O biocarvão produzido no ponto ótimo também foi caracterizado e apresentou 23,6 % de carbono fixo e 33,98 % de voláteis. Através dos resultados citados acima, exalta-se que o uso dessa biomassa como fonte percussora de biocombustíveis e matéria-prima para indústria química via pirólise assistida por micro-ondas é uma área promissora e com um grande potencial para ser explorado em estudos futuros.

Palavras chave: bagaço de malte, pirólise, micro-ondas e bio-óleo.

ABSTRACT

The use of biomass as an energy source has emerged as a promising alternative for reducing fossil fuel consumption. In this sense, several techniques for converting this material can be used, including thermochemical processes aimed at energy production. Among these processes, microwave-assisted pyrolysis stands out when compared to conventional pyrolysis for time savings, high heating efficiency, and greater process control. This technique makes possible the valorization of biomass through its thermal decomposition in an inert atmosphere, producing three products that normally present higher energy density: biochar, bio-oil, and gas. Pyrolytic products can replace fossil fuels after upgrading processes (Catalytic Upgrading) or be used in the chemical industry. In this work, microwave-assisted pyrolysis of malt bagasse was studied to produce liquid, solid and gaseous products, focusing on the analysis of yields and quality of the liquid product. Through a 2^3 Planning, the effect of the variables temperature, reaction time, and granulometric range of the biomass in the studied process was evaluated and it was identified that the temperature, the granulometric range, and the interaction of temperature and reaction time were the variables that significantly interfered in the pyrolytic liquid yield. In a second step, the Response Surface methodology was used to identify the effect of the variables temperature (X_1) and percentage by mass of catalyst, in this case, calcium oxide (X_2), studied through a Central Composite Planning (CCP). The compounds present in the bio-oil were identified by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) and the quality of the same was determined based on the amount of hydrocarbons present. Through PCC using the CaO catalyst, it was possible to obtain equations that describe the studied process, as well as the optimization of the yield and quality (hydrocarbon content) of the bio-oil, reaching a maximum net yield of 30.88%, considering a yield good for the technique used, and a hydrocarbon yield equal to 61.58%. In addition, the results of the composition of the liquid product at the optimum point are promising, and it showed the presence of aromatic hydrocarbons of great interest to the chemical industry. The biochar produced at the optimum point was also characterized and presented 23.6% of fixed carbon and 33.98% of volatiles. Through the results mentioned above, it is highlighted that the use of this biomass as a precursor to biofuels and raw material for the chemical industry via microwave-assisted pyrolysis is a promising area with great potential to be explored in future studies.

Keywords: malt bagasse, pyrolysis, microwave, and bio-oil.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, os problemas ambientais decorrentes do crescimento populacional e das elevadas atividades industriais aumentaram exponencialmente. Esses fatores provocam o crescimento do volume de resíduos agroindustriais e de pós-consumos despejados no meio ambiente. Diante disso, o descarte dos resíduos agroindustriais de forma inadequada contribui para a poluição dos recursos naturais.

A crise do petróleo em meados da década de setenta do século passado levou ao aumento do preço do petróleo bruto e à busca intensa por recursos energéticos alternativos. Nesse contexto, a produção de energia através de fontes renováveis está gradativamente ganhando destaque devido aos benefícios que apresenta. A produção de energia através de fontes de energia renováveis não apenas ajuda a mitigar o efeito estufa, mas também ajuda a conservar energia para uso futuro (ANAADUMBA et al., 2021).

Nesse cenário, a economia circular está emergindo como um conceito econômico importantíssimo, visto que visa minimizar as emissões, utilizar fontes de energia renováveis e eliminar o desperdício. Diante disso, a bioeconomia incentiva a produção de recursos biológicos renováveis que se transformam em nutrientes e bioenergia (RODIAS et al., 2020).

Em 2015 a Organização das Nações Unidas (ONU) aprovou a agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável, destacando dezessete Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), sendo que por meio do desenvolvimento do setor de biogás, bio-óleo e biochar, alguns dos objetivos podem apresentar avanços.

Além disso, é estimado que em 2050, o mundo irá gerar 3,40 bilhões de toneladas por ano de resíduos, um aumento significativo em relação aos atuais 2,01 bilhões de toneladas por ano (BORGES et al., 2021).

O desenvolvimento de técnicas avançadas de conversão e purificação para aumentar o valor econômico dos subprodutos originados de biomassa ou outros resíduos aumenta a competitividade dos mesmos. Além disso, as conversões termoquímicas e bioquímicas são consideradas processos competitivos para a produção de

biocombustíveis (COSTA et al., 2011).

Os bio-óleos oriundos do processamento termoquímico de biomassa lignocelulósica são reconhecidos como uma alternativa promissora para produção de biocombustíveis e produtos químicos sustentáveis. Entretanto, ainda é necessário melhorar as propriedades físico-químicas do mesmo e, de acordo com os interesses, viabilizar a recuperação de produtos químicos valiosos (MONTESANTOS et al., 2020).

Nos últimos anos, a pirólise assistida por microondas (MAP) ganhou muito destaque na conversão de uma variedade de resíduos para a produção de produtos químicos de valor agregado. Os resíduos mais comuns utilizados na MAP foram: biomassa lenhosa, resíduos agrícolas, algas, lodo de esgoto, resíduos sólidos urbanos, plásticos e lixo eletrônico (SURIAPPARAO et al., 2021).

A biomassa, como um dos recursos mais ecológicos, é responsável por cerca de 14% do fornecimento de energia para o mundo. Os agro-resíduos são os subprodutos das atividades agrícolas ou agroindustriais e tem se destacado como alvo de estudos de conversão termoquímica (YANG et al., 2021). Entre esses resíduos, o bagaço de malte chama a atenção, uma vez que a produção de cerveja gera uma enorme quantidade desse resíduo, que na maioria das vezes é descartado. Estudos estimam que, para cada 100 L de cerveja são produzidos cerca de 20 kg de bagaço de malte. No Brasil, a produção de resíduos de cervejaria chega a 2 milhões de toneladas por ano e 30 milhões no mundo todo por ano (JÚNIOR et al., 2020).

No aquecimento assistido por micro-ondas, as ondas eletromagnéticas penetram nas partículas da matéria-prima e a energia se transforma em energia térmica no interior da partícula. Esse tipo de aquecimento se destaca por ser rápido, seletivo, volumétrico, preciso e controlado.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a pirólise assistida por micro-ondas de bagaço de malte. Além disso, o trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar através de um planejamento do tipo 2^k a influência da temperatura, tempo de reação e faixa granulométrica das partículas de bagaço de malte no rendimento e qualidade dos produtos;

- Identificar as condições reacionais ótimas (temperatura e porcentagem de catalisador), com o intuito de maximizar o rendimento de bio-óleo e a fração de hidrocarbonetos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo será apresentado, de forma concisa, um levantamento bibliográfico abordando os processos de termoconversão da biomassa, com foco na pirólise de bagaço de malte assistida por micro-ondas e seus produtos.

2.1 Biomassa

A preocupação com o aquecimento global e a segurança energética levou ao aumento da utilização de biomassa como matéria-prima alternativa aos combustíveis fósseis. As emissões de gases de efeito estufa (GEE) podem ser reduzidas à medida que a biomassa consome CO_2 por fotossíntese durante seu crescimento. O interesse está na utilização de biomassa para geração de energia e produção de combustíveis para transporte e produtos químicos (BILLER et al., 2012).

A biomassa produzida de forma sustentável, a chamada biomassa moderna, exclui os usos tradicionais da biomassa para a geração de lenha e inclui a produção de eletricidade e de calor, bem como combustíveis para transporte. Uma parcela significativa do uso de biomassa em países em desenvolvimento está provocando o desmatamento. Além disso, o uso dela para cozinhar e aquecer é uma das principais causas de poluição interna grave nestes países (GOLDEMBERG *et al.*, 2004).

A biomassa é considerada a fonte de energia renovável com o maior potencial para contribuir com as necessidades de energia da sociedade moderna, tanto para as economias desenvolvidas quanto para as em desenvolvimento em todo o mundo. Produtos provenientes de biomassa e de seus resíduos podem ser convertidos em uma valiosa forma de energia. A taxa e extensão de decomposição dos componentes da biomassa depende dos parâmetros do processo, como a temperatura do reator, a taxa de aquecimento da biomassa e a pressão (BRIGDWATER et al., 1999).

A formulação ou mistura de várias matérias-primas, combinada com pré-tratamentos, sejam eles térmicos ou químicos, pode facilitar um fornecimento consistente

de biomassa de alto volume e baixo custo para a indústria emergente de biocombustíveis. Todavia, o impacto do tipo de biomassa e das condições de pré-tratamento no rendimento e na qualidade do bio-óleo ainda não são bem determinados, sendo essa resposta alvo de muitos estudos nos últimos anos (CARPENTER et al.,2014).

2.1.1 Biomassas Lignocelulósicas

A biomassa lignocelulósica é um importante recurso energético, que se caracteriza por ser ecologicamente correto. Esse recurso constitui 14% da energia primária global e fica atrás somente do carvão, petróleo e gás natural. A biomassa lignocelulósica é constituída por três componentes principais: a celulose, a hemicelulose e a lignina, conforme apresentado na Figura 1. Ela também contém uma variedade de componentes menores, como por exemplo materiais inorgânicos.

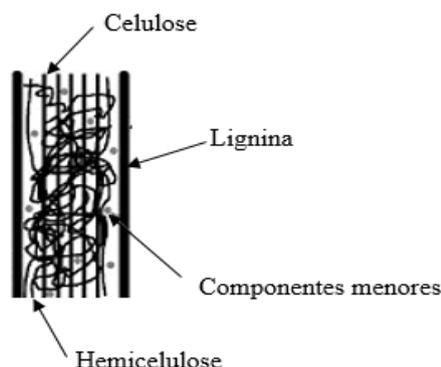


Figura 1- Estrutura da biomassa lignocelulósica e seus componentes

Fonte: Adaptado de YIN, 2012.

Os polímeros cristalinos de glicose presentes na celulose são mantidos juntos de forma rígida como feixes de fibras e são responsáveis por fornecer resistência ao material. Os polímeros amorfos de vários açúcares das hemiceluloses colam os feixes de celulose uns aos outros. Além disso, a lignina é o principal aglutinante dos componentes fibrosos celulósicos, proporcionando não apenas rigidez à estrutura, mas também o escudo contra a rápida destruição das fibras celulósicas. (YIN, 2012).

A composição e as proporções de celulose, hemicelulose e lignina, conforme apresentado na Figura 2, variam de espécie para espécie e são influenciadas por fatores biológicos. As diferentes estruturas químicas presentes na biomassa proporcionam reatividades distintas, tornando a composição relativa desses três componentes, um fator

na formação e distribuição dos produtos da pirólise (WANG et al., 2011).

Celulose

A celulose é um polissacarídeo macromolecular linear que consiste em uma longa cadeia de unidades de glicose ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Além disso, ela é o polissacarídeo orgânico mais abundante do planeta. Com base no arranjo das moléculas da cadeia, a celulose pode ser classificada em regiões cristalinas e amorfas. O arranjo molecular da celulose é uniforme e ordenado na região cristalina e é desordenado na região amorfa, no entanto, não há separação óbvia entre as duas regiões. (CHEN et al., 2011)

Sabe-se que, a temperatura mínima para a decomposição dos cristais de celulose é maior que 300° C. Desse modo, a degradação majoritária da celulose ocorre em torno de 240–390°C. O processo se inicia com a decomposição da celulose que dá origem a celulose ativada. Logo, dois mecanismos simultâneos ocorrem, a despolimerização e a fragmentação. Desse modo, são produzidos levoglucosan e anidroaçúcares (VAMVUKA et al., 2003).

Hemicelulose

Ao contrário da celulose, a hemicelulose é composta por heteropolissacarídeos de cadeia curta e apresenta uma estrutura amorfa e ramificada. A hemicelulose é constituída principalmente por hexoses e pentoses, assim como alguns outros sacarídeos como a frutose, por exemplo. Além disso, existem alguns ácidos urônicos e grupos acetil na estrutura da hemicelulose. É importante salientar que, o conteúdo de hemicelulose e as espécies de polissacarídeos presentes em um determinado material dependem muito das fontes de biomassa. Madeira dura, fibra longa e plantas herbáceas têm conteúdos de hemicelulose de 10–15%, 18–23% e 20–25%, respectivamente (PENG et al., 2012).

A degradação da hemicelulose ocorre normalmente entre 160 e 360°C e fornece produtos similares aos obtidos na pirólise da celulose. Logo, esse dois constituintes da biomassa apresentam mecanismos similares para decomposição (VAMVUKA et al., 2003). Além disso, os principais produtos originados na degradação da hemicelulose são açúcares monoméricos, ácido acético e furfural (SÁNCHEZ, 2009).

Lignina

Em comparação com a celulose e a hemicelulose, a lignina possui uma matriz aromática que adiciona força e rigidez às paredes celulares. As ligações das unidades básicas de lignina são complexas e podem ser divididas em três classes: ligações éter, ligações carbono-carbono e ligações éster. O conteúdo de lignina varia de acordo com o tipo de biomassa e até mesmo entre as partes morfológicas de uma planta. Por exemplo, a lignina de fibra longa corresponde à 25–35% da massa total de uma planta, enquanto a madeira dura e a grama apresentam cerca de 20–25% e 10–15%, respectivamente (LI et al., 2015). A degradação da lignina ocorre de forma gradativa entre 200 e 850°C (VAMVUKA et al., 2003). Além disso, os produtos da pirólise da lignina são principalmente fenóis, sendo eles mais complexos do que os produzidos no processo pirolítico da celulose e da hemicelulose.

Extrativos e minerais inorgânicos

Além da celulose, hemicelulose e lignina, existem pequenas quantidades de extrativos na biomassa. Esses componentes minoritários não constituem paredes e camadas celulares, mas são componentes não estruturais. Desse modo, eles podem ser extraídos por solventes não polares como tolueno e hexano ou solventes polares como a água. Como exemplo de extrativos pode-se citar principalmente ceras, gorduras, resinas, açúcares, amidos e pigmentos. Uma vez que, normalmente o conteúdo de extrativos na biomassa é pequeno em comparação com os três componentes principais, a influência deles na pirólise da biomassa às vezes não é considerada, embora, eles afetem o comportamento de pirólise e as propriedades do bio-óleo. A temperatura de decomposição dos extrativos ocorre em torno de 200° C (GUO et al., 2010).

Além dos extrativos, a biomassa também possui minerais inorgânicos, que são compostos principalmente de potássio, cálcio, sódio, magnésio, silício, fósforo, enxofre e cloro. Também pode ser encontrado na biomassa quantidades de alumínio, titânio, vanádio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, molibdênio e outros metais pesados. A quantidade e a distribuição desses minerais na biomassa lignocelulósica varia e, embora seja pequena os minerais inorgânicos podem exercer influência significativa na pirólise (VASSILEV et al., 2010).

2.1.2 Bagaço de malte

A cerveja caracteriza-se por ser a bebida alcoólica que é mais consumida no mundo e a terceira bebida mais popular depois da água e do chá. O malte é o elemento essencial para a produção de cerveja, uma vez que, ele é responsável pelos aromas, sabores e cores da cerveja. Nota-se que, independentemente da escala de produção, existe a geração de subprodutos e resíduos (MACHADO et al., 2020).

Cerca de 85% do total de resíduos gerados em uma indústria cervejeira corresponde ao bagaço de malte. Além disso, estima-se que sejam produzidos 20 quilos desse resíduo a cada 100 litros de cerveja produzida (MUSSATTO, 2014). O bagaço de malte é composto principalmente por celulose e hemicelulose, além de lignina e proteínas.

Em 2020, segundo a Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CervBrasil), a produção nacional de cerveja foi de aproximadamente 14,1 bilhões de litros, o que corresponde a uma quantidade imensa de resíduos gerados.

Atualmente, o crescimento na quantidade de cervejarias artesanais tem impactado o mercado nacional de cerveja. Em 2020, o Brasil chegou a um total de 1.383 cervejarias registradas no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Logo, com a maior produção de cerveja, há um aumento na geração de resíduos. Normalmente, o bagaço de malte é descartado em aterros sanitários, empregado como ração animal ou como aditivo na produção de tijolos sendo essas rotas de baixo valor agregado (MUSSATTO, 2014; NIGAM, 2017).

Diante do exposto, por estar disponível durante todo o ano e possuir baixo custo, aplicações do bagaço de malte como fonte renovável de energia para produção de biocombustíveis ou compostos de maior valor agregado para a indústria química é um rota promissora (WEGER *et al.*, 2017).

2.2 Processos de Conversão de Biomassa

A biomassa pode ser utilizada para produzir energia, combustíveis ou gases desejáveis por meio de diferentes processos. Nesse cenário, a conversão termoquímica utiliza calor e em alguns casos também catalisadores para converter a biomassa em combustíveis e produtos químicos. Já o processamento bioquímico emprega enzimas e microrganismos para essa mesma finalidade (BROWN e WANG, 2017).

Os processos de conversão termoquímica da biomassa promovem, de maneira

eficiente e promissora, a conversão de resíduos em energia. Os principais processos relatados na literatura são: a combustão, a gaseificação, a liquefação e a pirólise, conforme apresentado na Figura 3.



Figura 3 - Processos de conversão da biomassa
Fonte: Adaptado de PANDEY et al., 2015.

Os processos de combustão, embora bem desenvolvidos, apresentam algumas desvantagens. Entre eles, se destaca a aglomeração e incrustações de cinzas no interior das paredes da fornalha e tubulações devido à presença de metais alcalinos na biomassa (BROWN, 2011).

Já a gaseificação apresenta com principal vantagem a flexibilidade de aplicação. O processo de gaseificação da biomassa ocorre na faixa de temperaturas de 500–1300°C. São produzidos por esse processo: hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água. Além disso, também é gerado hidrocarbonetos principalmente nas faixas mais baixas de temperaturas (BASU, 2010)

A liquefação ocorre normalmente entre 250 e 374 ° C dentro da faixa de pressão de 4 a 22 MPa para a produção de bio-óleo ou petróleo bruto. Diferentemente da pirólise, esse processo de conversão não requer pré-secagem (BILLER et al.,2012).

A pirólise se caracteriza por ser um processo em que se origina carvão, bio-óleo e gases não condensáveis, e a depender das condições operacionais, um deles pode ter o rendimento maximizado. A pirólise visa a obtenção de produtos com densidade energética superior e propriedades energéticas melhores do que as da biomassa (KIMURA et al., 2009).

Uma visão mais detalhada do processo de pirólise é abordada na seção 2.3.

2.3 Pirólise

A pirólise é um processo baseado na decomposição dos componentes da biomassa através de uma fonte de calor. Ela pode ocorrer na ausência total ou parcial de oxigênio. Entre os produtos gerados destaca-se uma mistura de gases ricos em hidrocarbonetos (syngas), um líquido composto por vários compostos orgânicos, principalmente oxigenados (bio-óleo) e um resíduo sólido rico em carbono denominado biocarvão ou hydrochar.

Os processos pirolíticos são antigos e, inicialmente foram usados para a fabricação de carvão. O interesse pela produção de produtos líquidos é mais recente. Pesquisas tem sido realizadas visando avaliar vários fatores que podem interferir no rendimento e na qualidade dos produtos. Entre eles destaca-se a variação da matéria-prima, a temperatura de reação, a presença de aditivos, o tempo de residência, a presença de catalisadores, a pressão, entre outros (BASU, 2010). As reações que ocorrem no processo pirolítico são complexas devido à faixa de temperaturas de reação e à composição complexa da biomassa, porém geralmente é identificada a ocorrência simultânea de reações de desidratação, despolimerização, repolimerização, fragmentação, rearranjo e condensação, conforme apresentado na Figura 4. (DICKERSON e SORIA, 2013).

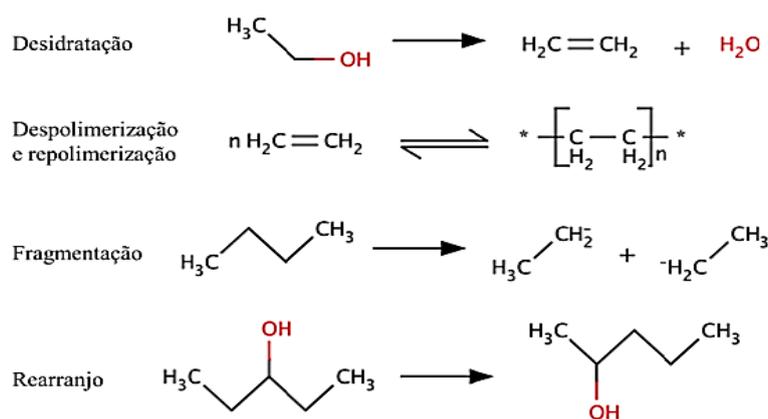


Figura 4 - Reações envolvidas na pirólise
Fonte: Adaptado de DICKERSON e SORIA, 2013

A decomposição da biomassa se inicia com uma etapa de secagem que provoca a evaporação da umidade livre. As temperaturas nessa fase vão de 100 °C a 150 °C. O segundo estágio é denominado pirólise primária (de 200 °C a 600 °C), nele as

macromoléculas da biomassa se decompõem em carvão, gases condensáveis (vapores e precursores do líquido pirolítico) e gases não condensáveis. A última etapa, denominada pirólise secundária (300 °C a 900 °C) é caracterizada pela decomposição secundária das moléculas dos gases condensáveis mediante reações de isomerização, condensação ou polimerização em carvão adicional e gases não condensáveis (BASU, 2010).

Além disso, os processos de decomposição mencionados acima envolvem ainda vários fenômenos de transferência de calor e de massa intra e/ou extrapartícula. Com relação à temperatura do processo pirolítico sabe-se que, temperaturas mais baixas e tempos de residência mais longos favorecem a produção de carvão. Por outro lado, altas temperaturas e tempos de residência mais longos aumentam a conversão de biomassa em gás. Já as temperaturas intermediárias e tempos de residência de vapor mais curtos são condições ideais para a produção de líquidos (BRIDGWATER, 2012).

Os níveis das variáveis do processo de pirólise como por exemplo da temperatura, taxa de aquecimento e do tempo de residência dos vapores, pode conduzir a diferentes tipos de pirólise, e, diferentes rendimentos dos produtos. Uma comparação entre os tipos de pirólise pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação entre os processos de conversão termoquímica em termos de rendimentos dos produtos (em peso)

Tipo	Condições	Rendimentos		
		Líquido	Sólido	Gases
Pirólise Rápida	~500°C, curto tempo de residência dos vapores quentes (< 2 s)	75% (bio-óleo)	12%	13%
Pirólise Intermediária	~400°C, tempo de residência dos vapores quentes: 5–20 s	40% (em duas fases)	40%	20%
Pirólise Lenta (Carbonização)	~400°C, longo tempo de residência dos vapores (horas)	30% (em duas fases)	35%	35%
Gaseificação	~750–900°C, curto tempo de residência dos vapores quentes (5 s)	Mínimo	~ 2%	~ 98%
Torrefação	~250–300°C, tempo de residência dos sólidos: até 30 min	15%	70–80%	15%

Fonte: BRIDGWATER, 2018.

Diante do exposto, a produção de produtos líquidos oriundos da pirólise tem se

destacado como uma alternativa promissora por ser capaz de gerar um produto com maior densidade energética.

2.3.1 Produtos da pirólise

Carvão (Char)

O carvão proveniente da pirólise pode ser utilizado para a produção de carvão ativado, como combustível, como fertilizante e para a correção do solo, além de melhorar a capacidade de retenção de água pelo solo. A adição do biochar ao solo repõe carbono, nitrogênio e micronutrientes (magnésio, fósforo, potássio, ferro) que se esgotam após várias colheitas (IOANNIDOU et al., 2009). Normalmente, o carvão possui poder calorífico superior de aproximadamente 30 MJ Kg^{-1} , o que pode variar de acordo com a biomassa utilizada, de modo que, o mesmo pode ser usado também como combustível sólido.

Gases

Os gases pirolíticos que não são condensáveis se formam através do craqueamento do alcatrão, da decomposição do *char* e das reações secundárias entre as diversas espécies formadas durante a pirólise (BASU, 2010). Esse produto da pirólise contém principalmente hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano e etileno, provenientes do craqueamento dos componentes principais da biomassa.

O poder calorífico dos gases não condensáveis gira em torno de 10 MJ Kg^{-1} , desse modo, eles podem fornecer calor adicional ao reator de pirólise para gerar eletricidade, ou atuar como combustível industrial em turbinas a gás e motores (BRIDWATER, 2012; BASU, 2010).

Bio- óleo

O bio-óleo é um dos principais produtos de interesse proveniente do processo de

pirólise. Ele se caracteriza por ser constituído de uma mistura marrom escura, que geralmente é formada por uma grande quantidade de água e vários compostos orgânicos, como ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, éteres, ésteres, açúcares, furanos, alcenos, compostos de nitrogênio e oxigenados (REZAEI; SHAFAGHAT; DAUD, 2014).

O teor final de água dos bio-óleos depende do teor de umidade inicial da matéria-prima e formação de água durante a pirólise (MEIER, 1999).

Os valores maiores de aquecimento (HHV) dos bio-óleos pirólíticos de biomassas lignocelulósicas normalmente variam entre 15 e 20 MJ / kg, o que corresponde a cerca de 40 a 50% dos combustíveis convencionais de petróleo (DEMIRBAS, 2007).

Além do alto teor de oxigênio, o baixo valor de pH (normalmente entre 2 e 3,7) devido à presença de ácidos carboxílicos e a alta instabilidade durante o armazenamento tornam o bio-óleo inadequado para algumas aplicações, visto que, são potencialmente corrosivos (CZERNIK; JOHNSON; BLACK, 1994).

A saída para este problema é o melhoramento das propriedades do bio-óleo, que é tema de diversas pesquisas nos últimos anos (DHYANI e BHASKAR, 2019).

O bio-óleo originado da pirólise apresenta alta viscosidade em razão da presença de grandes moléculas. A presença de compostos fortemente oxigenados obtidos a partir da pirólise da celulose, como o levoglucosan, afeta a viscosidade do bio-óleo, promovendo a cristalização à temperatura ambiente.

Além disso, o elevado teor de fenóis de alto peso molecular, derivados das reações de despolimerização da lignina, também colabora para o aumento da viscosidade (MELLIGAN et al., 2012)

De modo geral, a composição química do bio-óleo depende de vários fatores como o tipo de biomassa, pré-tratamento da matéria-prima, tamanho e forma das partículas, teor de umidade e cinzas, condições de pirólise como por exemplo, a temperatura, a taxa de aquecimento, o tempo de residência entre outros (LU et al., 2009).

A comparação entre as propriedades do bio-óleo pirolítico proveniente da biomassa e do óleo combustível pesado encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação entre as propriedades do bio-óleo pirolítico de biomassa e o óleo combustível

Propriedade	Bio-óleo da pirólise de biomassa	Óleo combustível pesado
Teor de água (%)	20–30	~0
pH	2-3	-
Densidade (15°C) (kg/dm ³)	1,10–1,30	0,99–0,995
Viscosidade (40°C) (cSt)	15–35	180–420
Cinzas (%)	0,01–0,1	0,08 (máx)
Sólidos suspensos (%)	<0,5	-
Poder calorífico superior	16–19	40
Composição elementar		
C	54–58	85
H	5,5–7,0	11
O	35–40	1
N	0–0,2	0,3

Fonte: Adaptado de DHYANI e BHASKAR, 2019.

Aplicações do bio-óleo

Como uma alternativa ao uso do petróleo, o bio-óleo proveniente da pirólise pode ser usado como matéria-prima para a produção de solventes, adesivos e revestimentos. Desse modo, muitos produtos químicos industrialmente importantes podem ser extraídos do bio-óleo, como os compostos fenólicos. Além disso, o bio-óleo pode ser usado em caldeiras para gerar calor, em turbinas para geração de energia, como combustível para fins de transporte após passar pela etapa de *upgrading*, na produção de produtos químicos como agroquímicos e fertilizantes, entre outros (BRIDWATER, 2003).

A qualidade do bio-óleo é inferior à de outros combustíveis, haja vista as propriedades mencionadas anteriormente. Diante disso, uma alternativa para minimizar as características negativas do bio-óleo é realizar o *upgrading* catalítico. Com isso, o teor de água e de compostos oxigenados é reduzido, já que o oxigênio é convertido à água. Como já era esperado, a redução do teor de oxigênio do bio-óleo aumenta o conteúdo

energético e melhora a estabilidade. O catalisador utilizado no processo deve apresentar seletividade, de ser resistente à desativação e ser reciclado e barato. Outras técnicas que podem ser realizadas são: a emulsificação, hidrotratamento, esterificação, adição de solventes e reforma a vapor. O objetivo nesse caso também é o aprimoramento do bio-óleo, por exemplo, o upgrading do bio-óleo através da emulsificação com óleo diesel promove a redução da viscosidade e aumento do poder calorífico (DHYANI e BHASKAR, 2019).

O método hidrodesoxigenação (HDO) tem se mostrado promissor para melhorar as propriedades do bio-óleo. A estabilização do bio-óleo de pirólise por reações de HDO pode ser suficiente para permitir o co-processamento em refinarias ou hidroprocessamento. Desse modo, o consumo de hidrogênio durante o *upgrading* é reduzido e ocorre melhoria na economia global da produção de biocombustíveis a partir da pirólise (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015).

2.3.2 Alguns trabalhos desenvolvidos na FEQUI-UFU sobre pirólise

A Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI-UFU) tem desenvolvido diversas pesquisas em conversão termoquímica de biomassas. Nos últimos anos, diversos trabalhos foram publicados. A linha do tempo com alguns dos vários trabalhos desenvolvidos na FEQUI-UFU é mostrada na Figura 5.

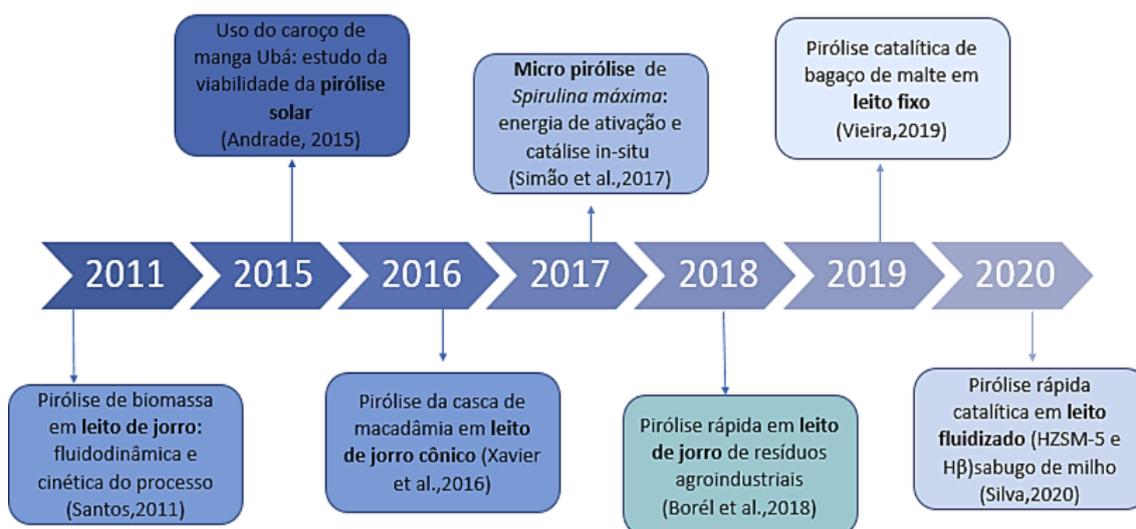


Figura 5 - Trabalhos realizados na FEQUI em pirólise

Fonte: Autora, 2021

Santos (2011) estudou os aspectos fundamentais da pirólise de cana-de-açúcar em leito de jorro com foco na cinética da pirólise e no comportamento fluidodinâmico do fluido e das partículas no interior do leito. Foi visto que, a determinação da razão entre a massa de areia e cana é o ponto crítico do processo de pirólise estudado e o bom entendimento dos mecanismos de segregação contribuem na identificação das condições ótimas de operação.

Andrade (2015) estudaram o uso do caroço de manga Ubá como matéria prima em processos de pirólise. Eles realizaram caracterizações físico-químicas e testes de pirólise analítica, onde avaliou-se a composição dos vapores gerados. O caroço de manga composto pela amêndoa e o tegumento foram avaliados. Com relação à amêndoa, verificou-se uma gama significativa de compostos bioativos como fenólicos e flavonóides. Com relação ao tegumento, obteve-se um bom indicativo para formação de produtos líquidos, altos teores de voláteis e baixos teores de cinzas.

Xavier *et al.* (2016) avaliaram a viabilidade da pirólise rápida em leito de jorro da casca de macadâmia por meio de estudos fluidodinâmicos, caracterizações físico-químicas e micropirólise. Eles identificaram a presença de moléculas altamente apolares e de polaridade intermediária além de outros compostos químicos de interesse industrial.

Simão *et al.* (2017) pesquisaram sobre a pirólise de *Spirulina máxima* e consideraram a catálise *in-situ*. Como resultado, os autores concluíram que as análises realizadas a 650°C apresentaram o maior rendimento de hidrocarbonetos aromáticos além de uma redução de compostos oxigenados. Eles também verificaram que a variação da taxa de aquecimento e o uso do catalisador à base de nióbio (HY-340) não foram significativos em relação à produção de aromáticos.

Borél *et al.* (2018) estudaram a pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais. Neste trabalho desenvolveu-se uma unidade de pirólise rápida em leito de jorro e foi estudado dois resíduos da agroindústria o endocarpo do coco e o bagaço de malte. A operação da unidade experimental proporcionou rendimentos de gás (52,3%), bio-óleo (42,4%) e carvão (5,4%). Além disso, o bio-óleo produzido era rico em compostos fenólicos, nitrogenados e precursores da indústria farmacêutica, o que incluía hidrocarbonetos de cadeia longa.

Vieira (2019) realizaram pesquisas sobre a pirólise catalítica *in situ* de bagaço de malte em leito e utilizaram como catalisadores a zeólita ZSM-5 e a hidrocalumita. Eles concluíram que ambos os catalisadores aumentaram o rendimento de bio-óleo (ZSM-5 = 59% e hidrocalumita = 55,7%). Em suma, a zeólita reduziu o teor de oxigenados no bio-

óleo enquanto que a hidrocalumita aumentou a quantidade de furfural presente no produto líquido.

Silva (2020) estudaram a pirólise rápida catalítica de sabugo de milho com o intuito de avaliar a seletividade dos catalisadores HZSM-5 e H β para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. Como resultado, obtiveram que ambos catalisadores nos níveis mais altos da temperatura de reação e da concentração mássica de catalisador promoveram o aumento da seletividade para hidrocarbonetos e a redução no menor teor de compostos oxigenados.

2.3.3 Pirólise Catalítica

Os efeitos dos catalisadores nos processos de conversão termoquímica da biomassa tem sido alvo de várias pesquisas. Com relação a pirólise, a seletividade dos catalisadores é importante para otimizar a distribuição dos produtos e melhorar a qualidade dos mesmos.

No bio-óleo, o upgrading catalítico ocorre com o intuito de remover grupos funcionais oxigenados, por exemplo, resultando em um óleo de maior interesse comercial (DEMIRBAS, 2009).

De acordo com muitos pesquisadores, o futuro da pirólise tem como objetivo não a obtenção de bio-óleo para utilização como combustíveis mas, sim a utilização dos compostos principalmente para a química fina. Diante disso, almeja-se a conversão das biomassas lignocelulósicas na presença de catalisadores, em produtos aromáticos, como benzeno, tolueno e xileno, por exemplo (SANTANA JÚNIOR, 2013).

A pirólise catalítica apresenta como desafio a necessidade de rastrear as combinações de catalisadores/biomassas e desenvolver catalisadores capazes de afetar de forma positiva os mais de trezentos compostos orgânicos volatilizados (DICKERSON e SORIA, 2013).

A adição de catalisadores promove por meio de algumas reações a remoção do oxigênio dos vapores pirolíticos na forma de água, dióxido de carbono e monóxido de carbono e, conseqüentemente, isso reduz o peso molecular e altera as estruturas químicas possibilitando maior semelhança com os produtos petroquímicos.

As reações presentes na pirólise catalítica incluem craqueamento, descarbonilação, descarboxilação, hidrocraqueamento, hidredesoxigenação e hidrogenação conforme apresentado na Figura 6 (ZHANG et al., 2009).

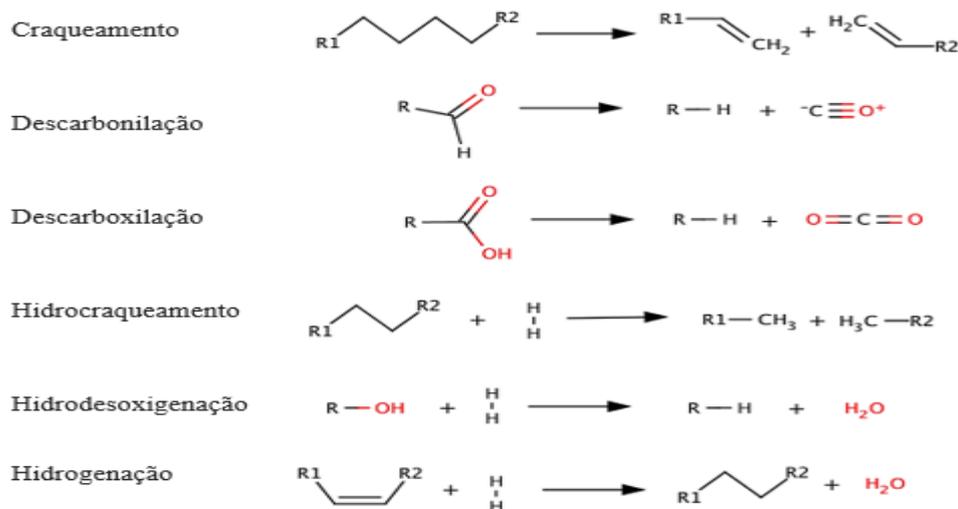


Figura 6 - Reações envolvidas na pirólise catalítica
 Fonte: Adaptado de DICKERSON; SORIA, 2013.

A escolha do catalisador é essencial, visto que, essa etapa afeta os produtos da reação.

Nesse cenário, as zeólitas são catalisadores que se destacam por serem eficazes ao promover reações de craqueamento durante a pirólise, resultando em compostos altamente desoxigenados e ricos em hidrocarbonetos. Devido a acidez e a seletividade das zeólitas, elas são muito usadas como catalisadores, entretanto outros catalisadores mais baratos também são sendo relatados na literatura (YU et al., 2012).

De modo geral, os catalisadores ideais são altamente ativos, seletivos, resistem à desativação, são recicláveis e baratos. Eles podem atuar na pirólise de duas maneiras diferentes com base no posicionamento dentro do reator, sendo elas: *in situ* ou *ex situ*. Na pirólise *in situ*, o catalisador é adicionado à biomassa antes de ser inserido no reator. Já na pirólise *ex situ*, uma quantidade de catalisador é inserida separadamente da biomassa no reator, em forma de cartuchos, o que possibilita o contato imediato com os vapores (WAN; WANG, 2014).

Um dos principais problemas industriais envolvidos na pirólise catalítica de biomassas é a desativação dos catalisadores, ou seja, a perda de atividade catalítica e seletividade. A deposição de coque é o principal responsável pela desativação física dos catalisadores, o que bloqueia o acesso aos sítios ativos e impede a difusão de vapores de pirólise através dos poros. Nos processos em escalas industriais, a desativação dos catalisadores custa milhões de dólares (HERACLEOUS et al., 2019).

Óxido de cálcio

Devido ao baixo custo e por ser pouco agressivo ao meio ambiente, o óxido de cálcio tem se destacado como catalisador na pirólise de biomassas lignocelulósicas. Alguns trabalhos relatam resultados positivos diante da utilização desse óxido como catalisador.

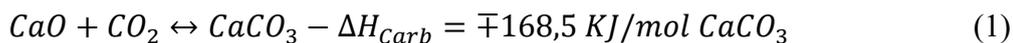
Wang et al. (2010) descobriram a influência do CaO na pirólise de sabugo de milho usando termogravimetria acoplada à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR), e concluíram que o CaO promoveu a formação de hidrocarbonetos através das reações catalíticas.

Kuan et al. (2013) estudaram a pirólise catalítica do bagaço da cana-de-açúcar por aquecimento por micro-ondas. Eles utilizaram óxidos metálicos como catalisadores e notaram que a adição de NiO ou CaO aumentou ligeiramente a produção de H₂. Além disso, a adição de CaO aumentou a produção de gás e várias reações secundárias contribuíram para alterar a composição do produto gasoso e a distribuição final do produto trifásico.

Huang et al. (2013) avaliaram os efeitos catalíticos e atmosféricos na MAP da palha de milho. Os catalisadores estudados foram NiO, CuO, CaO e MgO. Como resultados identificaram que o desempenho da reação sob atmosfera de N₂ foi melhor do que sob atmosfera de gás carbônico. Também mencionaram que a adição de catalisador tornou os produtos líquidos menos tóxicos. Além disso, relataram que a adição de 5% de CaO em atmosfera inerte conduziu a um rendimento de 35% de bio-óleo.

Chen et al. (2019) pesquisaram as características da pirólise dos componentes da biomassa lignocelulósica na presença de CaO. Com relação à pirólise da hemicelulose, o CaO possibilitou a conversão de ácidos em cetonas em baixas temperaturas. No que diz respeito à pirólise da celulose, o CaO diminuiu o rendimento de açúcares em baixas temperaturas e levou a um aumento de furanos e cetonas do craqueamento catalítico de açúcares em alta temperatura. Na pirólise da lignina, todos os fenóis diminuíram após a adição de CaO em baixa temperatura, enquanto os fenóis monohídricos com menores números de carbono e o metano aumentaram em alta temperatura.

Estudos comprovam que, o dióxido de carbono reage com o óxido de cálcio para gerar o carbonato de cálcio em baixa temperatura. Entretanto, com o aumento da temperatura de pirólise, o $CaCO_3$ é decomposto em sequência (RODRIGUEZ et al., 2008), conforme apresentado pela Equação 1:



Deve-se mencionar que, além da reação de absorção do dióxido de carbono pelo CaO, parte do $CaCO_3$ formado é resultado da reação de CaO e orgânicos da biomassa. Além disso, a água liberada pela pirólise em temperaturas abaixo de 400 °C possibilita que ocorra a reação da mesma com o CaO dando origem à $Ca(OH)_2$. Similarmente ao que ocorre com o carbonato de cálcio, o $Ca(OH)_2$ se decompõe (CHEN et al.,2019).

2.3.3. Influência do CaO nos produtos pirolíticos

Normalmente, a adição de óxido de cálcio influencia diretamente na perda de peso dos componentes pirolisados. Estudos verificaram que a adição de CaO leva a um menor peso dos resíduos sólidos, visto que, esse catalisador promove a decomposição dos componentes da biomassa (CHEN et al.,2019).

Além do mencionado, a adição de CaO como catalisador na pirólise diminui o rendimento do bio-óleo de todos os componentes da biomassa, independentemente da temperatura. Sabe-se que, o uso desse catalisador no processo de pirólise de celulose promove a conversão de polímeros em compostos voláteis, assim como a pirólise secundária simultânea de compostos voláteis (LU et al.,2009).

Os principais compostos gerados pela pirólise da hemicelulose com CaO são cetonas lineares e ácidos ou ésteres. Por outro lado, os principais componentes da pirólise da celulose com CaO são anidro-açúcares e furanos. Já o bio-óleo da lignina é composto principalmente por fenóis e alguns hidrocarbonetos em temperatura mais alta. Além disso, sabe-se que o rendimento de cetonas diminui na presença desse catalisador e, pode-se inferir que o CaO promove a descarbonilação catalítica adicional de cetonas lineares em monóxido de carbono. Ademais, o CaO também pode reagir com fenóis em baixa temperatura e promover o craqueamento da cadeia ramificada de fenóis em alta temperatura para formar hidrocarbonetos (WANG et al., 2010).

2.4 Fundamentos das micro-ondas

As micro-ondas foram previstas inicialmente por James Clerk Maxwell em 1873 e em 1888, Heinrich Hertz através de alguns experimentos evidenciou a existência delas. O aquecimento de materiais sob a aplicação de micro-ondas se tornou conhecido

rapidamente e, os primeiros fornos micro-ondas foram criados após a Segunda Guerra Mundial (MUJUMDAR, 2007; POZAR, 2005).

As micro-ondas são um tipo de radiação eletromagnética não ionizante com frequências que variam de 300 MHz a 300 GHz e é subdividida em três bandas de frequências: a ultra alta frequência (300 MHz a 3 GHz), a super alta frequência (3 GHz a 30 GHz) e a extrema alta frequência (30 GHz a 300 GHz). A frequência de micro-ondas mais utilizada para aquecimento é 2,45 GHz por apresentar a melhor relação custo-benefício. Essa frequência corresponde ao comprimento de onda no espaço livre de aproximadamente 12,25 cm. Além disso, elas possuem o intervalo de comprimento de onda de 1 m a 1 mm considerando o ar como meio material, conforme apresentado na Figura 7.

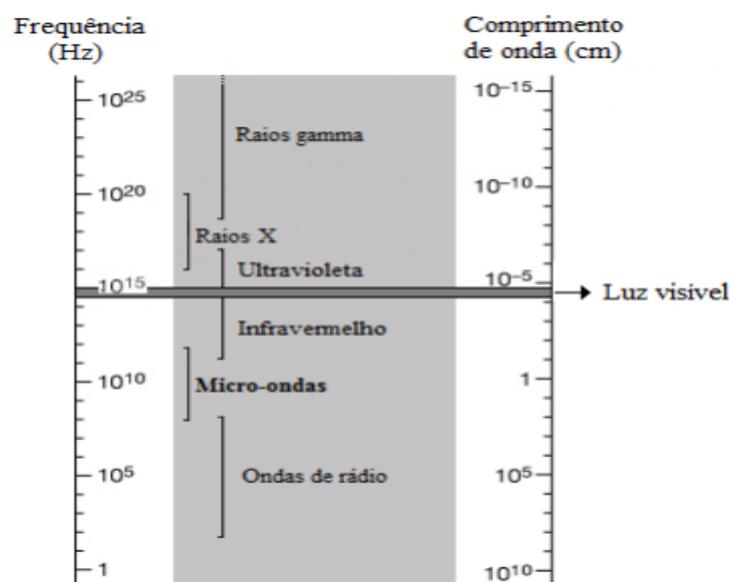


Figura 7 - Representação da região de micro-ondas no espectro eletromagnético
Fonte: Adaptado de Enciclopédia Britannica (2017).

Nas ondas eletromagnéticas planas há um campo elétrico conjugado com um campo magnético, que é caracterizado por um comprimento de onda (λ) que se move na velocidade da luz, se o meio material for o ar. Além disso, a onda eletromagnética é caracterizada pela frequência, que é uma propriedade invariante determinada pela fonte que gerou a onda. Nota-se que a velocidade da onda é alterada em função do meio material no qual ela se propaga. A quantidade de energia (E) relacionada à uma onda eletromagnética é mensurada em Joules (J), e é representada pelo produto da constante de Plank ($6,63 \times 10^{-34}$ J/Hz) pela frequência (f) em Hertz (Hz).

Quando submetidas ao aquecimento por micro-ondas, uma enorme quantidade de moléculas é excitada de forma rotacional quando colidem com outras moléculas, logo a

energia rotacional é convertida em energia translacional e, como consequência o calor é gerado. Uma molécula excitada pelo aquecimento via micro-ondas aproxima-se de uma outra molécula e com o impacto, a energia rotacional da primeira molécula é convertida em movimento translacional na segunda molécula. Nota-se que, o aumento da magnitude do vetor translacional é provocado pela colisão (LEADBEATER,2010). Além disso, nas ondas eletromagnéticas planas há um campo elétrico conjugado com um campo magnético, conforme apresentado na Figura 8.

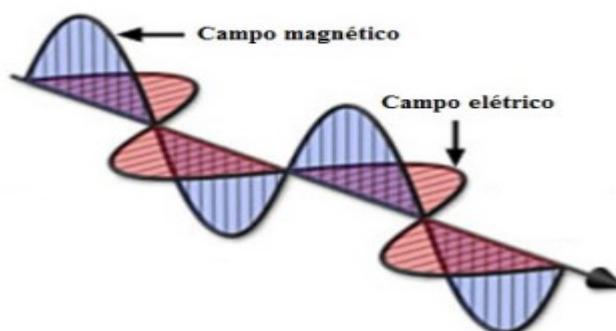


Figura 8 - Representação dos campos elétricos e magnéticos das ondas
Fonte: Adaptado de Florida State University (2016).

Além disso, as micro-ondas possuem muitas vantagens sobre o aquecimento convencional, conforme pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Comparação entre o aquecimento via micro-ondas e o convencional

Aquecimento via micro-ondas	Aquecimento elétrico
Aquecimento volumétrico	Aquecimento superficial
Rápido	Lento
Ponto quente	Sem ponto quente
Seletivo	Não seletivo
Depende das propriedades do material	Menos dependente
Aquecimento preciso e controlado	Menos controlável
Conversão de energia	Transferência de energia

Fonte: Adaptado de ZHANG et al.,2017.

No aquecimento assistido por micro-ondas, as ondas eletromagnéticas penetram nas partículas da matéria-prima e a energia se transforma em energia térmica no interior

da partícula. Em decorrência do efeito de perda de calor da superfície, a energia térmica se acumula dentro da partícula e é transferida para fora, logo um gradiente de temperatura de dentro para fora é formado, de modo que a temperatura na superfície externa da partícula seja mais baixa, conforme apresentado na Figura 9.

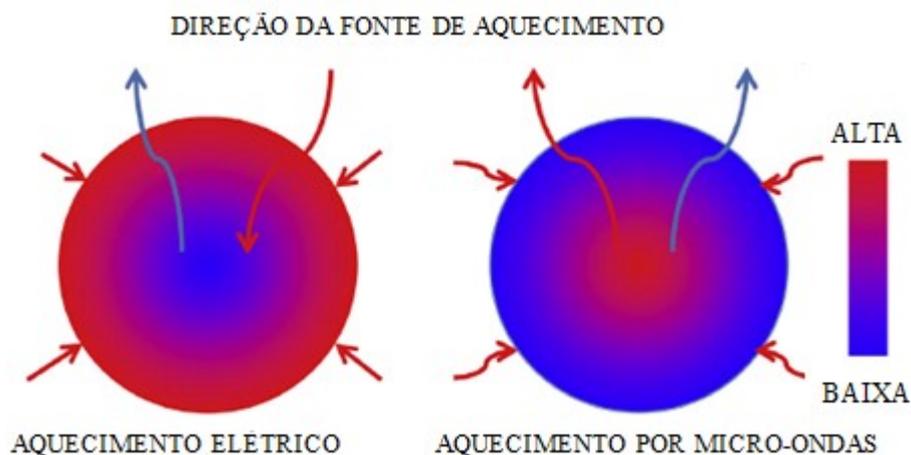


Figura 9 - Distribuição de temperatura nos aquecimentos elétrico e por micro-ondas
Fonte: Adaptado de ZHANG et al.,2017.

Uma característica do aquecimento por micro-ondas é o fenômeno de formação de 'pontos quentes', que são regiões de temperatura muito altas formadas devido ao aquecimento não uniforme. Isso ocorre devido à dependência não linear das propriedades eletromagnéticas e térmicas do material com a temperatura (HILL; MARCHANT, 1996).

A geração das ondas eletromagnéticas ocorre a partir do magnétron e a transferência ocorre através da guia de onda para um aplicador, que corresponde a cavidade pela qual os materiais são colocados em contato com a radiação. O magnétron que possui frequência de 2450 MHz é formado por um ânodo, cátodo, antena e ímas permanentes. O ânodo contém aletas em seu interior e é uma peça metálica oca. O cátodo fica localizado no centro da cavidade do magnétron e é o responsável por emitir os elétrons. Além disso, a antena é responsável por conduzir as micro-ondas para a parte externa do magnétron e ela fica ligada a uma aleta do ânodo. Em complemento, as cavidades do aplicador são classificadas como monomodo e multimodo. No primeiro tipo, as micro-ondas são direcionadas para a amostra, apresentando dimensões da ordem de um comprimento de onda e, no segundo tipo apresenta múltiplos pontos de superaquecimento (CHANDRASEKARAN et al., 2011; THOSTENSON e CHOU, 1999).

Além do mencionado, para que não ocorra a absorção de micro-ondas pelas paredes do forno, é realizado um dimensionamento apropriado, a fim de que, as paredes sejam projetadas nos locais onde existem os nós das micro-ondas (THOSTENSON e CHOU, 1999). O aquecimento através de micro-ondas ocorre quando pelo menos um componente atingido pela radiação é polar ou iônico, a fim de que, seja capaz de se reorientar rapidamente diante da mudança constante do campo eletromagnético da radiação micro-ondas (GUÉNIN, 2016).

Basicamente, existem dois mecanismos principais que são responsáveis por converter a energia eletromagnética em calor na frequência das micro-ondas, sendo elas, a condução iônica e a rotação dipolar. Na condução iônica, a mudança do campo eletromagnético causa a movimentação dos íons que colidem com outros íons e com moléculas não iônicas. Como as colisões são contínuas, ocorre constantemente a transformação da energia em calor. Na rotação dipolar, o aquecimento é causado pela reorientação do momento dipolo das moléculas em relação ao campo eletromagnético. O aumento na temperatura através do aquecimento por micro-ondas é proveniente desses mecanismos mencionados. Entretanto, a eficiência do aquecimento está diretamente ligada as propriedades dielétricas do material submetido às micro-ondas (MUJUMDAR, 2007).

2.4.1 Interação das micro-ondas com os materiais

Existem basicamente três modelos qualitativos que caracterizam um material em relação à interação do mesmo com o campo de micro-ondas, conforme apresentado na Figura 10.

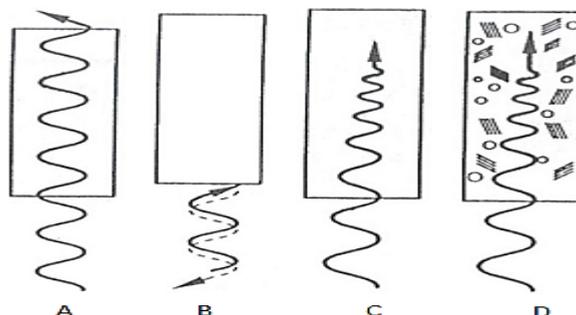


Figura 10 - Interação das micro-ondas com os materiais sendo A um material transparente, B um material opaco, C um material absorvedor e D misto

Fonte: Adaptado de SUTTON, 1989.

Os materiais transparentes são aqueles que possuem baixa perda dielétrica, o que possibilita a passagem total das ondas através deles sem que haja perdas significativas de energia, de acordo com o apresentado na letra A da Figura 10. Já os materiais opacos são aqueles em que as micro-ondas são refletidas e não penetram no material, de acordo com o observado na letra B. Os materiais absorvedores de micro-ondas são aqueles com perda dielétrica elevada, ou seja, absorvem a energia de micro-ondas com relação ao valor da força do campo elétrico e do fator de perda dielétrica, conforme apresentado na letra C. Já a letra D da figura mencionada apresenta um material absorvedor misto. Esse tipo de comportamento ocorre em materiais compósitos ou aqueles que possuem fases múltiplas, sendo composto mutualmente por um material de elevada perda e outro de baixa perda. Esse tipo de material possibilita o aquecimento seletivo (SUTTON,1989).

2.4.2 Propriedades Dielétricas

As propriedades dielétricas são responsáveis por determinar a absorção da energia eletromagnética, a eficiência desse processo e a uniformidade do aquecimento o que possibilita um melhor entendimento do comportamento do material no aquecimento assistido pelas micro-ondas. Desse modo, é importante conhecer as propriedades dielétricas do material estudado (MOTA, 2018). Normalmente, as propriedades dielétricas de um material estão relacionadas à temperatura, teor de umidade, densidade e geometria do material (METAXAS; MEREDITH, 1993).

A permissividade elétrica relativa de um material, ε^* representa o comportamento de um material quando o mesmo é submetido a um campo eletromagnético. Na Equação 2 e na Equação 3, ε' representa a constante dielétrica relativa, ε'' o fator de perda dielétrica relativa e j o número imaginário.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3)$$

A constante dielétrica representa a capacidade do material de armazenar a energia fornecida, e o fator de perda dielétrica significa a eficiência da transformação da energia absorvida em calor. Nota-se que quanto maior a permissividade elétrica de um

determinado material, mais rapidamente ele é aquecido quando se utiliza o aquecimento por micro-ondas (HACKE, 1999).

Além disso, a capacidade que um material possui de absorver energia eletromagnética e convertê-la em calor quando submetido a uma cavidade de micro-ondas está relacionada à tangente de perda do material. A Tabela 5 apresenta algumas informações sobre a tangente de perda para algumas biomassas.

Tabela 5 - Dados da $\tan \delta$ para diferentes materiais

Material	$\tan \delta$ (20°C)	Referência
Celulose	0,035	Namazi et al. (2015)
Lignina	0,052	Namazi et al. (2015)
Hemicelulose	0,062	Namazi et al. (2015)
Casca de pinheiro	0,19	Vos et al. (2003)
Quartzo fundido (25° C)	0,00003	Meredith (1998)
Água	0,12	Omar et al. (2011)
Madeira (40% de água)	0,2196	Starck et al. (2005)

Fonte: Adaptado de ZHANG et al.,2017.

O bagaço de malte, usado como matéria-prima para esse estudo é classificado como uma biomassa lignocelulósica, que por definição é composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Os valores da $\tan \delta$ desses compostos estão apresentados na Tabela 5. Os conteúdos de celulose, hemicelulose e lignina da biomassa lignocelulósica estão geralmente na faixa de 23,7-61,7 % em peso, 25,0-44,2 % em peso e 12,0-49,0 % em peso, respectivamente (ZHANG et al.,2017).

2.4.3 Profundidade de penetração

A profundidade de penetração (D_p) também é um parâmetro importante para ser estudado quando se está em um ambiente com aquecimento proveniente de micro-ondas. Esse parâmetro determina a profundidade na qual a magnitude da energia das ondas decai para 63,22% e o restante é dissipado na superfície do material. Através da Equação 4 utilizada para a determinação desse parâmetro, nota-se que λ é o comprimento de onda

da radiação incidente, ε' a constante dielétrica e ε'' a constante de perda dielétrica do material.

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2\varepsilon'}} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2} - 1 \right)^{-1/2} \quad (4)$$

Como $\varepsilon'' \leq \varepsilon'$, essa equação pode ser simplificada até atingir a forma apresentada na Equação 5:

$$D_p \approx \frac{\lambda\sqrt{\varepsilon'}}{2\pi\varepsilon''} \quad (5)$$

A profundidade de penetração (D_p) de alguns materiais pode ser observada na Tabela 6.

Tabela 6 - Profundidade de penetração de alguns materiais

Material	D_p (cm)	Referência
Quartzo fundido (25 ° C)	1,9	Meredith (1998)
Madeira (40 % água)	4,0	Starck et al. (2005)
Madeira (seca)	3,57	Rattanadecho (2006)
Água deionizada	5,7	Schiffmann (1986)

Fonte: Adaptado de PETRI, 2014.

2.4.4 Potência absorvida

A potência absorvida (P_v) também é um parâmetro altamente dependente das propriedades dielétricas do material. O aquecimento por micro-ondas é proveniente da dissipação de potência por um material que está em contato com o campo eletromagnético. Logo, essa propriedade representa a potência absorvida por unidade de volume, conforme pode ser observado na Equação 6:

$$P_v = 5,56 \times 10^{-11} \cdot f \cdot \varepsilon'_r \cdot \tan(\delta) \cdot |E|^2 \quad (6)$$

Em que:

P_v é a potência dissipada por unidade de volume (W/m³);

f é a frequência do campo elétrico (Hz);

$|E|$ é a intensidade do campo elétrico num ponto no interior do material (V/m);

ϵ_r' é a constante dielétrica relativa;

$\tan(\delta)$ é a tangente de perda e/ou fator de dissipação.

2.4.5 Principais componentes de um micro-ondas

Um aparelho do tipo micro-ondas pode ser dividido em três partes principais: a cavidade, a guia de onda e o sistema elétrico, conforme apresentado na Figura 11.

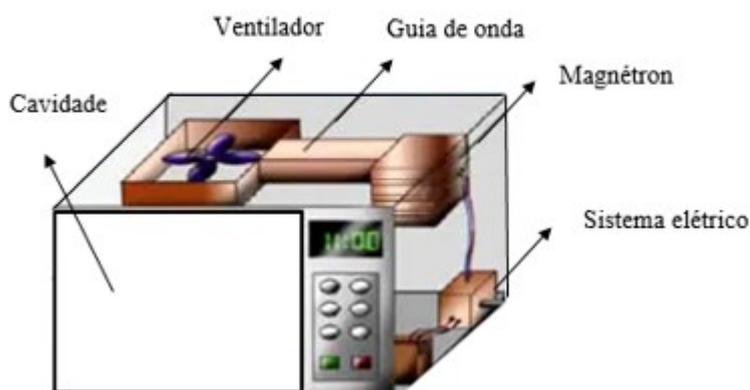


Figura 11 - Partes do micro-ondas

Cavidade

A cavidade está localizada ao final da guia de onda e se caracteriza por ser um recipiente de metal. Nessa região as micro-ondas emitidas pelo magnetron são refletidas sobre o material a ser aquecido. Além disso, elas são classificadas em dois tipos: monomodo (single-mode) ou multimodo (multi-mode). As cavidades monomodo são cavidades que permitem que apenas um modo da onda se propague e as cavidades multimodo apresentam uma distribuição heterogênea do campo eletromagnético, gerando vários 'pontos quentes' (MEREDITH, 1998)

As cavidades retangulares são as mais utilizadas em regime batelada, visto que apresentam uma melhor acomodação do material a ser aquecido. Vale ressaltar que, a determinação das dimensões da cavidade através de projetos específicos é uma fase essencial para o desenvolvimento de equipamentos do tipo micro-ondas (PETRI, 2017).

Guia de ondas

Essas estruturas guiam as ondas eletromagnéticas de uma posição até a outra. O formato dessas estruturas pode ser: retangular, cilíndrico ou coaxiais. A propagação da onda ocorre através das reflexões ocorridas pelas paredes. Por definição, um guia de onda ideal possui paredes que são condutores perfeitos e o interior são insuladores perfeitos, de modo que não haja dissipação das ondas pelos condutores nem pelos meios dielétricos. A propagação da onda na guia pode ser de dois tipos: o primeiro deles é o TE (Transversal electric) e o segundo é o TM (transversal magnetic). No primeiro, o campo elétrico é transversal à propagação da onda e o campo magnético é normal à direção de propagação da onda. No segundo caso, ocorre o inverso (POZAR, 1998).

Além disso, para que apenas um modo da onda se propague na guia a configuração que deve ser adotada é a monomodo (single-mode), ou seja, somente em uma região específica ocorrerá o acúmulo do campo eletromagnético. As dimensões da guia de onda variam de acordo com o comprimento de onda utilizado. Desse modo, o diâmetro interno da guia deverá ser, no mínimo, a metade do comprimento que ela transmitirá. Por exemplo, uma guia que terá ondas com frequência igual a 2,45 GHz ($\lambda = 12,2$ cm), deve possuir pelo menos uma das duas dimensões maior que 6,1 cm (MEREDITH, 1998).

Sistema elétrico

O sistema elétrico de um aparelho de micro-ondas é constituído pela: placa de controle, transformador de alta tensão (trafo), diodo de alta tensão, capacitor de alta tensão e pelo magnetron. Inicialmente, o painel de controle possui uma fonte de alimentação de baixa tensão, e componentes como controlador e relés a fim de, garantir que o magnetron seja controlado através do trafo.

Esse sistema também apresenta um componente de segurança, capaz de evitar que o micro-ondas funcione com a porta aberta. Também é realizado o controle das ventoinhas, a fim de, evitar o superaquecimento das peças. Vale ressaltar que, o magnetron é o principal componente do micro-ondas, visto que, é o local onde ocorre a geração das ondas eletromagnéticas. Além disso, o funcionamento do magnetron segue o mesmo princípio de um circuito de bobinas e capacitores sendo capaz de gerar campos elétricos e magnéticos variáveis. As oscilações emitidas são na frequência de $2,45 \times 10^9$ vezes por segundo, já que os valores de indutância e capacitância são pequenos, desse

modo, são geradas as ondas eletromagnéticas na faixa das micro-ondas.

Quando o cátodo é aquecido ele emite elétrons que vão em direção ao ânodo em trajetórias circulares. Os elétrons giram e passam próximos das aletas e vão alternando as cargas elétricas positivas e negativas da aleta e o espaço formado entre as placas das aletas se comportam como um capacitor gerando um circuito ressonante. Ademais, as micro-ondas geradas são captadas e irradiadas pela antena localizada no interior da guia de onda (MAI et al., 2007).

2.4.6 Pirólise assistida por micro-ondas

Considerando a produção de biocombustíveis líquidos e as características exclusivas do aquecimento proveniente das micro-ondas, a MAP biomassa tem como objetivo melhorar a eficiência do processo (YIN, 2012).

Assim como na pirólise por aquecimento elétrico convencional, o rendimento e a qualidade do bio-óleo obtido na MAP é significativamente afetada pelas características da matéria-prima.

Um dos diferenciais da pirólise assistida por micro-ondas é que a umidade de até 10% exigida pela pirólise convencional pode ser desconsiderada até certo ponto na pirólise por micro-ondas. Em suma, uma quantidade de umidade na biomassa pode melhorar a eficiência geral da matéria-prima para utilizar a energia da radiação de microondas (YIN, 2012).

O efeito dos métodos de aquecimento da pirólise (convencional e auxiliada por micro-ondas) das cascas de café foram estudadas por Dominguez et al. (2007) e como resultado observou-se que, a quantidade de gás produzida foi elevada e o aquecimento por micro-ondas produziu maiores rendimentos dos produtos pirolíticos.

Du et al. (2011) investigaram a produção de bio-óleo a partir da pirólise assistida por micro-ondas de algas *Chlorella* sp. Nesse estudo, utilizou-se um forno de micro-ondas doméstico com potência de saída máxima de 1,25 kW e frequência de 2,45 GHz. Os testes experimentais foram realizados em batelada e foi utilizado como absorvedor de micro-ondas o biocarvão produzido pela pirólise. Após misturar a micro-alga com o biocarvão, nas proporções definidas pelo planejamento proposto, a mistura era inserida no reator. O rendimento máximo de bio-óleo obtido foi 28,6%. Além disso, os compostos de bio-óleo produzidos eram comparáveis aos de combustíveis fósseis.

Borges et al. (2014) estudaram a pirólise rápida assistida por micro-ondas de serragem de madeira e de palha de milho. Para a serragem de madeira, utilizaram nos experimentos a temperatura de 480 °C, carbeto de silício como absorvedor de micro-ondas e a alimentação da biomassa ocorreu na vazão de 2 g/min. Com essas condições experimentais os autores obtiveram um rendimento máximo de bio-óleo de 65% em peso, valor muito superior ao normalmente encontrado na literatura em estudos que apresentam a alimentação em batelada e utilizam outros tipos de absorvedores. Para palha de milho, utilizou-se temperaturas na faixa de 490 °C a 560 °C, tamanhos de partícula de biomassa de 0,9 mm a 1,9 mm, vazão de alimentação de 2 g/min e o rendimento máximo de bio-óleo obtido foi de 64% em peso.

Embora a pirólise assistida por micro-ondas possa fornecer várias vantagens sobre a pirólise convencional como mencionado acima, ela ainda apresenta vários desafios. Entre eles, o rendimento do bio-óleo de, aproximadamente, 40% em peso, um valor inferior ao de outras configurações, o aquecimento não homogêneo e a qualidade do bio-óleo produzido são questões que ainda precisam ser exploradas. Além disso, a transferência tecnológica de processos de micro-ondas para escala industrial ainda necessita de estudos adicionais. A falta de dados de plantas de bancada e piloto muitas vezes impede o aumento de escala, uma vez que, os riscos técnicos ainda não foram totalmente avaliados e mitigados (BUTTRESS et al., 2016).

2.4.7 Características da biomassa e condições operacionais

Os parâmetros operacionais da pirólise são amplamente investigados para avaliar o efeito dos mesmos no rendimento e na qualidade dos produtos gerados. Além das características da biomassa, como o tamanho e o teor de umidade da partícula, a temperatura de reação, a potência de micro-ondas, a vazão de gás inerte e o vácuo, são comumente investigados e serão discutidos a seguir.

Tamanho da partícula

Assim como na pirólise por aquecimento convencional, tamanhos de partículas menores geralmente melhora o processo de pirólise auxiliado por micro-ondas, aumenta a taxa de aquecimento e a temperatura máxima obtida (HUANG et al., 2008).

Entretanto, partículas muito pequenas (menores que 0,25 milímetros) podem não favorecer a transferência de calor, o que retarda o processo de pirólise (SURIAPPARAO; PRADEEP; VINU, 2015). Tamanhos de partículas menores fornecem uma área de contato intraparticular maior, o que possibilita que a energia de micro-ondas se concentre apenas em um hotspot, dificultando a transferência de energia na forma de calor (HUANG et al., 2008).

O tamanho da partícula da matéria-prima afeta não apenas a taxa de aquecimento e a temperatura máxima para a pirólise de biomassa assistida por micro-ondas, mas também o rendimento do bio-óleo. Normalmente, o tamanho das partículas utilizadas varia de 0,25 a 2 mm. As partículas muito grandes podem resultar em pirólise incompleta e, conseqüentemente, menores rendimentos líquidos. A principal razão é que, para partículas grandes, a densidade aparente é pequena, afetando a transferência de calor entre a amostra. Por outro lado, como o gás é transparente às micro-ondas, uma densidade aparente pequena significa mais gás existente no interior das partículas, o que levará a distribuição eletromagnética não uniforme (SHANG et al., 2015).

Teor de Umidade

A água apresenta uma boa capacidade de absorção de microondas (OMAR et al., 2011). Com o aumento da temperatura e a evaporação da água, a biomassa torna-se menos absorvente de micro-ondas e a taxa de aquecimento diminui. O teor de umidade da biomassa utilizada ajuda na pirólise assistida por micro-ondas e melhora a produção de bio-óleo. Entretanto, o bio-óleo é significativamente composto pela fração aquosas, ou seja, o extrato ácido, que diluem o bio-óleo e degradam sua qualidade (BUDARIN et al., 2015).

Sabe-se que o valor da tangente de perda dielétrica (absorvibilidade de microondas) de uma biomassa é significativamente aumentado pelo conteúdo de umidade, logo ocorre variações significativas nas temperaturas de reação. Devido à diminuição no valor da tangente de perda dielétrica com o aumento da temperatura, a capacidade da biomassa de absorver as microondas torna-se cada vez menor.

Assim como na pirólise convencional, que utiliza a umidade da biomassa na alimentação inferior a 10% (em base úmida), na pirólise assistida por micro-ondas de biomassa, nota-se que normalmente os melhores resultados, em termos de composição do bio-óleo, também são obtidos ao utilizar teores de umidade nessa faixa.

Temperatura de reação e potência de micro-ondas

A temperatura é uma variável crítica que influencia o rendimento dos produtos pirolíticos. Quando a pirólise ocorre com o aquecimento via micro-ondas o rendimento do bio-óleo geralmente aumenta com o aumento da temperatura. A reação usualmente ocorre em temperaturas acima de 300 °C, com temperaturas ótimas para a produção de bio-óleo variando entre 450 e 550 °C. Temperaturas abaixo de 300 °C iniciam de forma sutil a degradação dos principais componentes da biomassa lignocelulósica e o processo de pirólise é favorecido por temperaturas maiores (MARTÍN et al., 2017).

Liu et al. (2017) concluíram que com o aumento da temperatura de pirólise, o rendimento do bio-óleo aumenta até uma determinada temperatura, após a qual começa a diminuir. Na pirólise assistida por micro-ondas da palha de milho, o rendimento máximo de bio-óleo foi obtido na temperatura de 550 °C e o rendimento diminuiu em temperaturas mais altas. Esse comportamento ocorre, pois a reação de desvolatilização acontece em temperaturas altas, entretanto a diminuição no rendimento do bio-óleo ocorre em temperaturas superiores a 550 °C devido às reações secundárias de craqueamento térmico. Isso também pode explicar o aumento no rendimento de gás.

De acordo com Mutsengerere et al. (2019), um aumento na potência de micro-ondas resulta em um aumento no rendimento do bio-óleo porque leva ao aumento na densidade de potência. Desse modo, em densidades de potência mais altas, as taxas de calor de pirólise e as temperaturas aumentam, o que ocasiona um aumento na produção de bio-óleo.

Efeito da vazão de gás inerte e do vácuo

Os impactos da vazão de gás inerte e do vácuo não são tão profundos quanto aqueles descritos nas seções anteriores, entretanto, também devem ser considerados. O gás de purga desempenha um papel importante por criar uma atmosfera inerte e auxiliar na transferência geral de calor em sistemas assistidos por micro-ondas e também possui efeito de resfriamento (MUTSENGERERE et al., 2019).

Para manter uma atmosfera inerte dentro do reator de quartzo durante a pirólise, Xie et al. (2015) estudaram a copirólise catalítica de microalgas e escuma via micro-ondas e não utilizaram gás inerte durante todo o processo pirolítico, ao contrário, o sistema foi

aspirado a 80 mmHg por 10 minutos antes do início do aquecimento por microondas, com o vácuo sendo mantido durante todo o processo de aquecimento. Como resultado, eles tiveram um rendimento de bio-óleo máximo de 29,6% em peso e 73,2% de hidrocarbonetos, considerado um bom resultado para a técnica de MAP.

Zhang et al. (2014) estudaram a pirólise induzida por microondas de lodo de esgoto com o uso do gás inerte (Argônio) com uma taxa de fluxo constante de 10 L/min antes do início da reação, em uma purga inicial para garantir a atmosfera inerte. Antes do início do experimento o fluxo de gás era desligado. A perda de massa na pirólise por microondas foi mais rápida do que na pirólise convencional.

Zhang e Zhang (2017) estudaram a pirólise rápida catalítica induzida por microondas de resíduos de ervas medicinais, compararam a qualidade do bio-óleo obtido em quatro atmosferas de reação diferentes. O maior rendimento de hidrocarbonetos no bio-óleo ocorreu na seguinte ordem de atmosferas inertes: $CO > CO_2 > H_2 \approx N_2$. Em contrapartida, os conteúdos de oxigenados no bio-óleo mostram a tendência oposta. A atmosfera de CO deu origem à seletividade mais baixa de fenóis contendo metoxi na fração de óleo e, portanto, pode favorecer a produção de um bio-óleo pirolítico mais estável. Além disso, a atmosfera de CO_2 causou o maior rendimento de gás de síntese (CO + hidrogênio), que pode ser usado como combustível de alta qualidade.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo apresenta o material, a unidade experimental e as metodologias utilizadas nas caracterizações e nos processos de pirólise rápida assistida por micro-ondas. O fluxograma da Figura 12 apresenta uma visão mais detalhada das análises e etapas realizadas nesse trabalho.

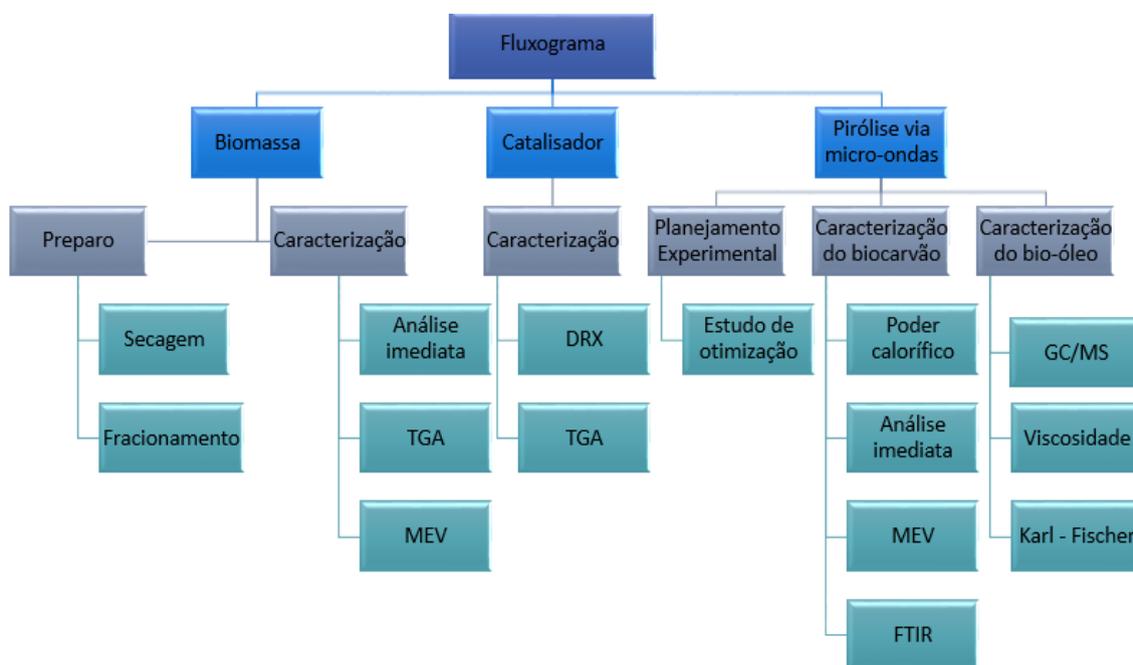


Figura 12 - Fluxograma

3.1 Materiais

3.1.1 Biomassa

O bagaço de malte utilizado nesse trabalho foi cedido pela cervejaria artesanal Abadiana, localizada na cidade de Uberlândia, MG. O malte utilizado neste trabalho é proveniente de um processo que emprega 100% de malte de cevada, sem adição de cereais adjuntos. O Teor de umidade do material após o processo de produção de cerveja foi de

76,43 \pm 0,15 % (b.u.). Para tornar o resíduo adequado para a realização dos testes de pirólise foi realizado a secagem em estufa a 80 ± 3 °C, de modo que, a umidade apresentasse valores menores que 10%. Em seguida, o material foi classificado por peneiramento e foram separadas partículas nas faixas 1,68 a 2,00 mm e 0,355 a 0,710 mm, a fim de avaliar a melhor faixa granulométrica para elevar o rendimento de bio-óleo. Essas faixas granulométricas foram determinadas com base em testes preliminares e em outros trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa local em leito fixo, conforme apresentado no item 2.3.3. A biomassa seca e nas especificações dos testes foi armazenada em sacos de polietileno selados e 24 h antes do teste era colocada novamente na estufa para garantir baixas umidades. A Figura 13 apresenta um exemplo de amostra de bagaço de malte utilizado nos experimentos.



Figura 13 - Bagaço de malte utilizado nos experimentos de pirólise
Fonte: Autora, 2022.

3.1.2 Catalisadores

Neste trabalho foi avaliado o efeito do catalisador óxido de cálcio (CaO) sobre o rendimento de bio-óleo e sua composição. O reagente utilizado foi o P.A. da Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

3.2 Pirólise rápida assistida por micro-ondas

3.2.1 Unidade Experimental

A unidade experimental de pirólise rápida de biomassa assistida por micro-ondas foi projetada pelo aluno Argileu Mendes Filho (*in-memorian*). Os trabalhos foram realizados na linha de pirólise por micro-ondas “Argileu Mendes”, do Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química – UFU, conforme apresentado na Figura 14.

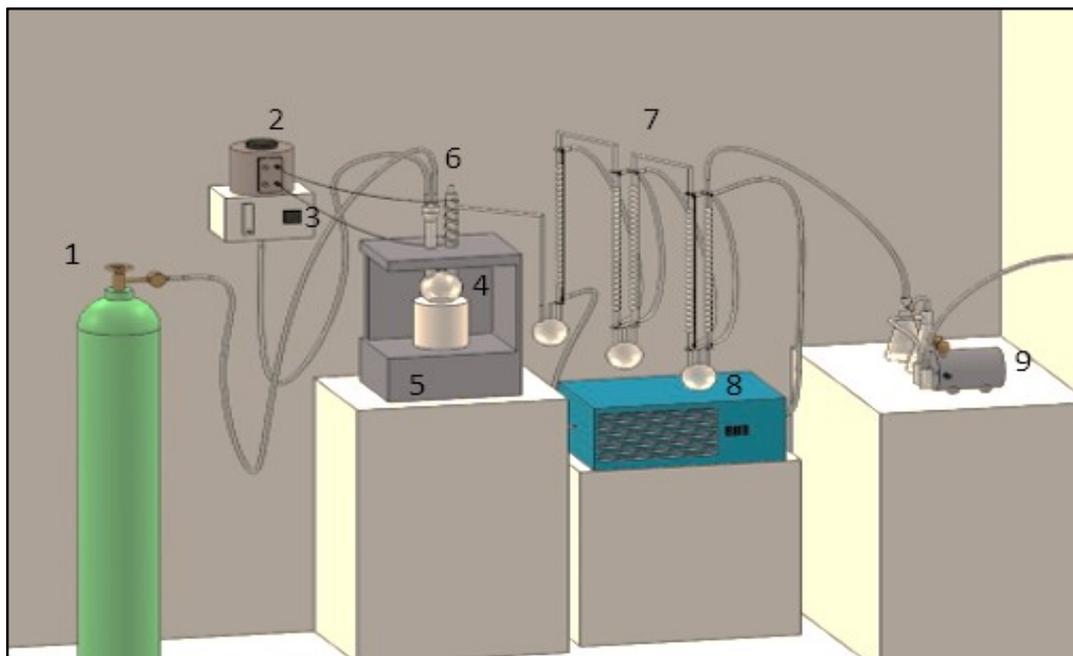


Figura 14 - Linha de pirólise por micro-ondas "Argileu Mendes" sendo: 1) Gás nitrogênio, 2) Fonte de aquecimento, 3) Controlador PID, 4) Reator de quartzo, 5) Forno micro-ondas, 6) Termopar do tipo K, 7) Condensadores, 8) Banho Termostático, 9) Bomba à vácuo
Fonte: Autora, 2021

A unidade de pirólise utilizada nos experimentos consiste de: 1) Cilindro de gás Nitrogênio responsável por criar uma atmosfera inerte para a realização dos testes, 2) Fonte de aquecimento para suportar uma manta de aquecimento acoplada ao início do sistema de condensação para garantir maior coleta de bio-óleo nos balões associados aos condensadores, 3) Controlador Proporcional Integral Derivativo (PID – marca Novus N1200) responsável por controlar a temperatura do processo e enviar sinais de comando para o forno de micro-ondas, 4) Reator de quartzo, no qual a biomassa e o catalizador eram inseridos, 5) Forno micro-ondas (Marca MENUMASTER, modelo MCS10TSB) com 1500 W de potência máxima útil e frequência de 2450 MHz, 6) Termopar do tipo K para a aferição da temperatura, 7) Condensadores, 8) Banho Termostático para auxiliar

na troca térmica nos condensadores e 9) Bomba à Vácuo.

3.2.2. Procedimento experimental

Todas as corridas experimentais foram realizadas utilizando 70 gramas de bagaço de malte seco (com umidades entre 3 e 4 % em base úmida) nas granulometrias especificadas anteriormente. Vinte e quatro horas antes dos testes, a biomassa era colocada novamente na estufa a 80 ± 3 °C para garantir teores de umidade inferiores à 10%, conforme justificado no item 2.4.7 desse trabalho. Após a montagem da linha de MAP, estabeleceu-se o vácuo através da bomba presente no final da linha. Desse modo, foi possível prever potenciais vazamentos e evitá-los através da vedação. A temperatura do banho termostatzado responsável por atuar no sistema de condensação dos gases foi mantida em 5 ± 2 °C. Após o preparo inicial da unidade e a inserção da biomassa no reator, foi inserido no sistema uma vazão de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ de gás inerte, N_2 , antes de iniciar o processo pirolítico para garantir que uma atmosfera inerte fosse criada. Ao mesmo tempo, o vácuo de 80 mmHg foi mantido e continuou durante todo o processo, conforme indicado por Xie et al. (2015). A manta de aquecimento utilizada no início da região de condensação foi mantida em 80 V. A temperatura da reação foi programada diretamente no controlador PID e por ele também foi definido o momento para o início e término da reação. Antes de iniciar as corridas experimentais foi realizada uma sintonia do tipo Full (completa) e foi inserido como Set-Point a temperatura intermediária de reação (500°C) para definir os parâmetros Proporcional (P), Integral (I) e Derivativo (D) do controlador. Somente após a sintonia foram feitas as corridas experimentais. O tempo de reação foi avaliado conforme o planejamento experimental proposto. No final dos experimentos, já com o reator frio, os produtos eram coletados e pesados para os cálculos dos rendimentos líquido (RL), sólido (RS) e gasoso (RG), conforme apresentado pelas Equações 7, 8 e 9:

$$RL = \frac{\text{massa de líquido}}{\text{massa de biomassa}} 100\% \quad (7)$$

$$RS = \frac{\text{massa de sólido}}{\text{massa de biomassa}} 100\% \quad (8)$$

$$RG = 100 - (RL + RS) \quad (9)$$

3.2.2 Modificações no forno micro-ondas

Algumas modificações na estrutura física do forno foram realizadas com o intuito de adaptá-lo ao processo de MAP. Inicialmente foi feita a desativação do painel de controle original. Um sistema de acionamento constituído por um relé de estado sólido foi associado ao controlador. As especificações do relé utilizado são: tensão de controle: 3 ~ 32Vcc; tensão de Carga: 24 ~ 380 Vac; frequência da rede: 50/60 Hz e corrente nominal de acionamento: 25A. Desse modo, através do sinal enviado pelo termopar o controlador atuava conforme a programação PID para acionamento do relé e, conseqüentemente, para o controle e funcionamento do micro-ondas. O sistema possibilitou o controle da temperatura dentro do forno durante todo o processo. A indicação da temperatura foi realizada através de um termopar do tipo K, localizado no interior do reator, em contato com a biomassa. O termopar foi conectado ao controlador N1200 da Novus. O tempo experimental foi medido através de um cronometro. A Figura 15 apresenta o antes e o depois das modificações do forno micro-ondas, indicando a alteração realizada para inclusão do relé. O controlador não foi inserido fisicamente próximo ao aparelho de micro-ondas.

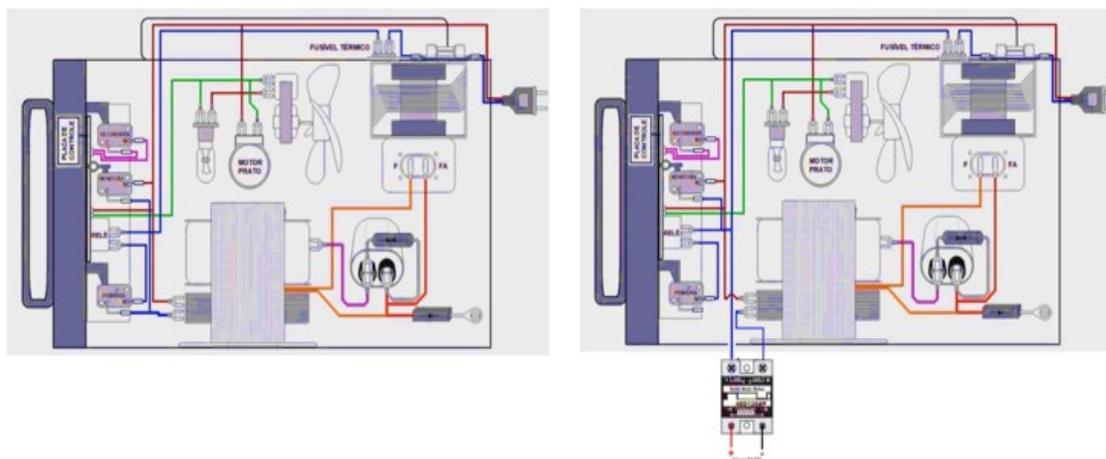


Figura 15 - Modificações no forno micro-ondas: Inclusão do relé de estado sólido

Fonte: Elaborado pela autora, 2022

3.2.3. Condições operacionais

O primeiro delineamento experimental utilizado na pirólise assistida por micro-ondas de bagaço de malte foi um Planejamento com dois níveis e três variáveis (2^3) com o intuito de identificar as variáveis que interferem significativamente no processo

estudado, tendo como respostas avaliadas: a produção de bio-óleo e o rendimento de hidrocarbonetos. As variáveis estudadas para os níveis +1 e - 1, foram: X_1 : Temperatura (550 e 450 °C), X_2 : Faixa granulométrica (1,68 a 2 mm e 0,35 a 0,71mm) e X_3 : tempo de reação (12 e 30 min), totalizando 8 experimentos conforme apresentado nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Planejamento com dois níveis e três variáveis proposto nesse estudo

Teste	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	-1	1
4	1	-1	1
5	-1	1	-1
6	1	1	-1
7	-1	1	1
8	1	1	1

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 8 - Variáveis decodificadas estudadas

Nível	Temperatura (°C)	Faixa granulométrica (mm)	Tempo (min)
+1	550	1,68 a 2,00	30
-1	450	0,35 a 0,71	12

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Após identificar as variáveis que interferem significativamente no processo estudado foi proposto um Planejamento Composto Central (PCC) com duas variáveis, temperatura (T) e porcentagem em massa de catalisador utilizado na pirólise *in-situ* (% C), e duas repetições no ponto central, totalizando 10 experimentos, com alfa de rotabilidade igual à 1,414.

A faixa granulométrica utilizada no PCC (0,35 a 0,71 mm) segue as indicações da literatura, ou seja, partículas entre 0,25 e 2 milímetros (SHANG et al., 2015), e o tempo utilizado no planejamento com dois níveis foi definido com base em estudos que apontam tempos de residência da biomassa no reator após o início da pirólise de 12 minutos como uma condição que favorece o rendimento de bio-óleo (ZHANG et al., 2018) embora a

maioria dos estudos apresentem o tempo reacional igual à 30 minutos. Através da análise dos resultados do planejamento com dois níveis, optou-se por adotar o tempo de residência da biomassa igual à 30 minutos e a faixa granulométrica de 0,35 a 0,71 mm em todas as corridas experimentais do PCC.

Na Tabela 9, são mostrados os níveis de cada variável no planejamento experimental e seus valores reais correspondentes. Os variáveis X_1 e X_2 estão relacionados com as variáveis T (°C) e %C conforme mostrado nas Equações 10 e 11, respectivamente.

Tabela 9 - Planejamento Composto Central (PCC) da Pirólise Catalítica

Teste	X_1	X_2	T (°C)	% C
1	-1,00	-1,00	450	10
2	-1,00	1,00	450	20
3	1,00	-1,00	550	10
4	1,00	1,00	550	20
5	-1,41	0,00	430	15
6	1,41	0,00	570	15
7	0,00	-1,41	500	8
8	0,00	1,41	500	22
9	0,00	0,00	500	15
10	0,00	0,00	500	15

Fonte: Elaborado pela autora, 2021

$$X_1 = \frac{T(^{\circ}\text{C}) - 500}{50} \quad (10)$$

$$X_2 = \frac{C(\%) - 15}{5} \quad (11)$$

As faixas de temperatura estudadas foram escolhidas com base na literatura

(BRIDGWATER, 2012). A temperatura de reação que favorece o rendimento de bio-óleo é próximo a 500°C, que pode sofrer alguma variação dependendo da biomassa.

Com relação à quantidade de catalisador utilizado nos experimentos, optou-se por adotar porcentagens que não ultrapassassem 30%, conforme mencionado na literatura (FODAH et al., 2021; HUANG et al., 2013).

As respostas analisadas foram os rendimentos líquido (RL), assim como, o rendimento de hidrocarbonetos (Rh).

3.3. Caracterização físico-química da biomassa, biocarvão, bio-óleo e catalisador

É importante conhecer as propriedades físico-químicas da biomassa utilizada e dos produtos originados na pirólise por micro-ondas, a fim de que se possa avaliar e identificar pontos de melhorias no processo. As técnicas de análises utilizadas neste trabalho para a caracterização da biomassa e dos produtos gerados no processo de termoconversão estudado estão apresentadas a seguir.

3.3.1. Análise imediata

A análise imediata foi realizada para a biomassa e para o biocarvão, os conteúdos de umidade, voláteis e cinzas foram definidos seguindo o padrão ASTM International (E871-82, E872-82 e E1534 - 93). Vale ressaltar que, todas as análises foram realizadas em triplicatas.

3.3.1.1. Umidade (% base úmida)

O teor de umidade foi determinado de acordo com o procedimento descrito na ASTM E871-82. As amostras ficaram na estufa em temperatura de 105 ±3°C por 24 h para garantir uma variação de 0,2% de massa total em pesagens consecutivas (ASTM INTERNATIONAL, 1998b). O teor de umidade na amostra foi calculado de acordo com a Equação 12.

$$\% \text{ umidade} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (12)$$

em que em que m_i é a massa inicial total da amostra e m_f é a massa final total da amostra.

3.3.1.2. Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas ocorreu através do método descrito na ASTM 1534 – 93. Foi utilizado cadinhos de porcelana, nos quais eram pesados 2 gramas da amostra e, em seguida, os mesmos eram colocados na mufla por 4 horas em temperaturas de 580 a 600°C. Após o resfriamento, as amostras eram pesadas até que a variação da massa total não fosse maior que 0,2 mg (ASTM INTERNATIONAL, 1998b). O cálculo do percentual de cinzas nas amostras foi determinado conforme a Equação 13.

$$\% \text{ cinzas} = \frac{m_f}{m_i} \quad (13)$$

3.3.1.3. Teor de material volátil

Para determinar o teor de material volátil seguiu-se a ASTM 872 –82. Neste trabalho foi adaptada a metodologia para execução das análises em um mufla. As amostras foram pesadas e colocadas dentro de cadinhos com tampa. O forno foi aquecido até $950 \pm 20^\circ\text{C}$ e as amostras ficaram por 7 minutos nessa temperatura. As amostras permaneciam no dessecador até atingirem temperatura ambiente e depois eram pesadas (ASTM INTERNATIONAL, 1998c). O teor de voláteis na amostra foi calculado conforme a Equação 14.

$$\% \text{ voláteis} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (14)$$

3.3.1.4. Teor de carbono fixo (CF)

O cálculo do teor de carbono fixo foi realizado por diferença, como mostrado na Equação 15, levando em consideração os teores de material volátil e cinzas, conforme mencionado na ASTM D3172–89 (ASTM INTERNATIONAL, 2002).

$$\% \text{ CF} = 100 - \% \text{ voláteis} - \% \text{ cinzas} \quad (15)$$

3.3.2. Massa específica aparente

A picnometria líquida com éter de petróleo (Vetec, P.A) foi utilizada para a determinação da massa específica da biomassa (CARDOSO *et al.*, 2013). A determinação do volume dos picnômetros foram realizadas com água destilada e registro da temperatura. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.3.3. Massa específica real

A picnometria gasosa da biomassa foi realizada em um picnômetro a gás hélio (Micromeritics, Accupyc 1331). O equipamento foi programado para realizar cinco medidas de cada amostra, sendo retornado o valor médio das análises.

3.3.4. Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Com um microscópio de varredura eletrônico (Carl Zeis, modelo EVO MA10) foram geradas imagens de alta resolução das amostras em diferentes taxas de ampliação. Para a análise, as amostras foram fixadas em *stubs* de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro com um metalizador (Leica, modelo SCD 050).

3.3.5. Espectrofotometria Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Um espectrofotômetro IR Prestige-21 (Shimadzu) foi usado para a obtenção dos espectros de FT-IR das amostras. O método utilizado foi o de pastilhas de brometo de potássio (KBr) e as análises foram realizadas no intervalo de 4000-400 cm^{-1} , com o número de varreduras de 32 *scans* e resolução de 4 cm^{-1} . A razão de amostra/KBr utilizada foi de 1% para todas as amostras.

3.3.6. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica das amostras foi realizada com o analisador termogravimétrico (TGA 50 da Shimadzu). Cerca de 8 mg de amostra foram depositados em um cadinho de alumina e inseridos no contrapeso do equipamento. O TGA 50 foi configurado para operar com uma vazão de gás hélio de 50 mL/min na faixa de 30 a

800°C, com taxas de aquecimento variáveis dependendo da amostra estudada.

3.3.7. Poder calorífico superior (PCS)

Para o cálculo do poder calorífico foi utilizada a metodologia que prevê o PCS a partir dos resultados de análise imediata do material. A correlação segue a Equação 16.

$$PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 0,3536 * CF + 0,1559 * MV - 0,0078 * C \quad (16)$$

em que CF significa carbono fixo, MV significa material volátil e C significa cinzas (onde carbono fixo deve corresponder a 1,0-91,5%, material volátil de 0,92-90,6% e teor de cinzas de 0,12-77,7% em peso em base seca). O erro absoluto médio dessa correlação é 3,74% e se destaca em relação à correlações semelhantes já existentes (PARIKH et al., 2005)

3.3.8. Teor de Umidade do bio-óleo empregando a Titulação Karl-Fischer

Para determinar o teor de umidade das amostras de bio-óleo, o material foi analisado por titulação pelo método de Karl Fischer no equipamento (Methrom 870 KF Titrimo Plus). Utilizou-se amostras de aproximadamente 0,2 g para cada determinação. Além disso, as medidas foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em média.

3.3.9. Extração líquido-líquido para separação das fases aquosa e orgânica

A extração com água e diclorometano (DCM) foi realizada através da adaptação da metodologia de Huber *et al.* (2016) e foi realizada em duas partes: a extração da fase aquosa e a extração da fase orgânica.

Para iniciar a extração da fase aquosa, pesou-se 1,25 g de bio-óleo e 10 g de água destilada em um tubo de centrífuga. O tubo foi inserido em centrifugação durante 40 min, com uma rotação de 4000 rpm. O sobrenadante, chamado de Extrato Aquoso (EX_{aq}), foi coletado e armazenado em um frasco âmbar.

Após a remoção da fase aquosa, o material remanescente foi pesado e adicionou-se 7,5 g de DCM para cada grama do resíduo contido nos tubos. Em seguida, realizou-se

a agitação na centrífuga nas mesmas condições da etapa de extração da fase aquosa. A extração da fase orgânica com DCM foi realizada três vezes consecutivas, com o intuito de solubilizar o máximo de compostos orgânicos no diclorometano. O sobrenadante foi coletado em cada etapa e, no final, foram homogeneizados e armazenados para posterior análise no cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massas.

3.3.10. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS)

Para a análise da qualidade do bio-óleo, a fase orgânica obtida na extração líquido-líquido, foi filtrada em filtros de seringa de 0,45 µm e diluídas em diclorometano na razão 1:1. Após isso, as amostras foram colocadas em *vials* para serem analisadas no GC/MS. A coluna utilizada nas análises foi a Rtx-1701 (60m x 0,25 mm x 0,25 mm), utilizando um fluxo de 1,0 mL/min de hélio como gás de arraste com 99,99% de pureza (BORÉL, 2018). O método programado para a execução do equipamento foi o de Blasi com exclusão do solvente.

A rampa de aquecimento utilizada foi de 3°C/min, e o aquecimento do forno ocorreu de 45°C (era mantido por 4 min nessa temperatura inicial) até 235°C (permanecia nesse patamar por 13 min). O injetor (Fison SSL 71) e o detector do GC/MS foram mantidos a uma temperatura constante de 250 e 235°C, respectivamente. O espectrômetro de massas foi operado em modo de ionização eletrônica e a massa padrão dos espectros com energia de ionização de 70 eV foram registrados. A análise qualitativa fundamenta-se nos cromatogramas iônicos totais (TICs) obtidos a partir do método de aquisição de varredura completa, usando uma tensão aplicada no detector fotomultiplicador de 350 V (BRANCA; GIUDICIANNI; BLASI, 2003). A identificação dos picos foi feita com base na correspondência dos espectros de massa obtidos com a biblioteca NIST. A similaridade escolhida foi de 100 a 80% para todas as amostras analisadas. A partir da identificação dos compostos, os mesmos foram classificados em hidrocarbonetos, nitrogenados, oxigenados, haletos e não identificados.

3.3.11. Viscosidade

A viscosidade do bio-óleo foi medida com um reômetro R/S Plus, Brookfield,

com spindle RC3-50-1, taxa de cisalhamento de 0-700 s⁻¹, tensão de cisalhamento de 0-601603 mPa, durante 200 s, na temperatura de 40°C. A determinação da viscosidade foi realizada seguindo as normas ASTM D445, utilizando aproximadamente 2 mL de bio-óleo para cobrir completamente a superfície inferior do *spindle*.

3.4. Análise estatística e otimização

3.4.1. Obtenção dos modelos de regressão múltipla para as respostas da pirólise assistida por micro-ondas

No processo de MAP, as respostas analisadas foram: rendimento de líquido – bio-óleo (RL) e rendimento de hidrocarbonetos (Rh). Considerando as variáveis independentes estudadas foi feito o ajuste utilizando as técnicas de regressão múltipla. O quadro de análise de variância (ANOVA) foi utilizado para determinar a significância dos parâmetros lineares, quadráticos e de interação. O teste de hipótese foi utilizado para a análise estatística (valor de p). Um fator ou interação foi considerado significativo quando o valor de p satisfizes a relação $p < 0,05$ para o nível de confiança de 95%. Desse modo, fatores ou interações com $p < 0,05$ foram considerados significativos e a hipótese nula foi rejeitada. Além disso, o coeficiente de correlação múltipla (R^2) foi utilizado como uma medida descritiva para avaliação dos modelos de ajuste e para a análise de resíduos.

3.4.2. Otimização da pirólise assistida por micro-ondas

Para realizar a otimização de múltiplas respostas utilizou-se a Função Desejabilidade (DERRINGER; SUICH, 1980). Essa função possibilita maximização ou minimização de uma resposta convertendo-a em uma função composta com valores variando de 0 a 1. O menor valor indica que a resposta é totalmente indesejável, e o maior valor sugere que um processo é completamente otimizado (RONIX *et al.*, 2017). Para a pirólise via aquecimento de micro-ondas do bagaço de malte, as repostas utilizadas na otimização foram o rendimento de bio-óleo (RL) e o rendimento de hidrocarbonetos (Rh).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo foram abordados e discutidos os resultados, relativos à caracterização da biomassa, às análises termogravimétricas e à pirólise catalítica de bagaço de malte. São apresentados também os resultados do planejamento de experimentos proposto e da caracterização do bio-óleo e dos resíduos sólidos obtidos.

4.1 Caracterização da biomassa e do catalisador

Os gráficos de TGA e DTG do bagaço de malte são mostradas na Figura 16. Como era esperado, nota-se que existem três estágios bem definidos no perfil termogravimétrico da biomassa utilizada nesse trabalho, o bagaço de malte. Existe um primeiro estágio (26 a 160°C) no qual a umidade e os voláteis mais leves da biomassa são retirados do material em análise. O segundo estágio (200 a 450 °C) corresponde à faixa na qual ocorre a devolatilização dos compostos da biomassa, principalmente os extrativos, a hemicelulose e a celulose. Essa região é conhecida como região de pirólise ativa.

Além disso, o terceiro estágio se destaca pela decomposição da lignina, visto que, esse composto se degrada em temperaturas mais elevadas e é a principal contribuinte para formação do biocarvão. Essa região é popularmente conhecida como região de carbonização passiva (CHEN et al., 2015).

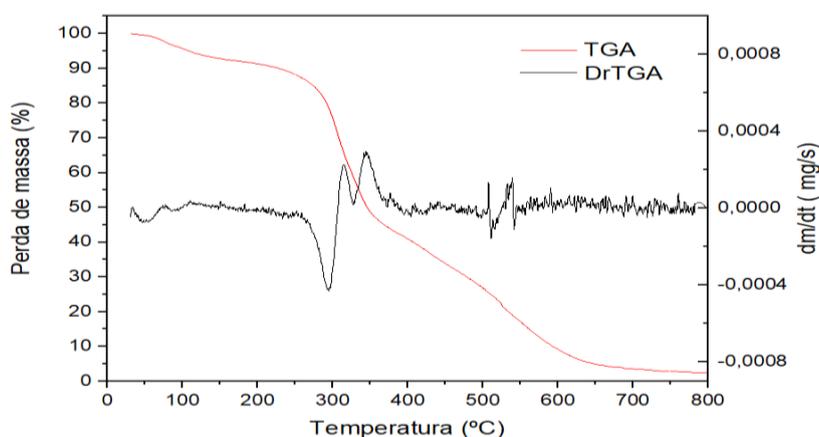


Figura 16 - Comportamento termogravimétrico do bagaço de malte

4.5. Caracterização do catalisador

Os padrões de difração de raios X do óxido de cálcio utilizado nos testes de pirólise catalítica são mostrados na Figura 17.

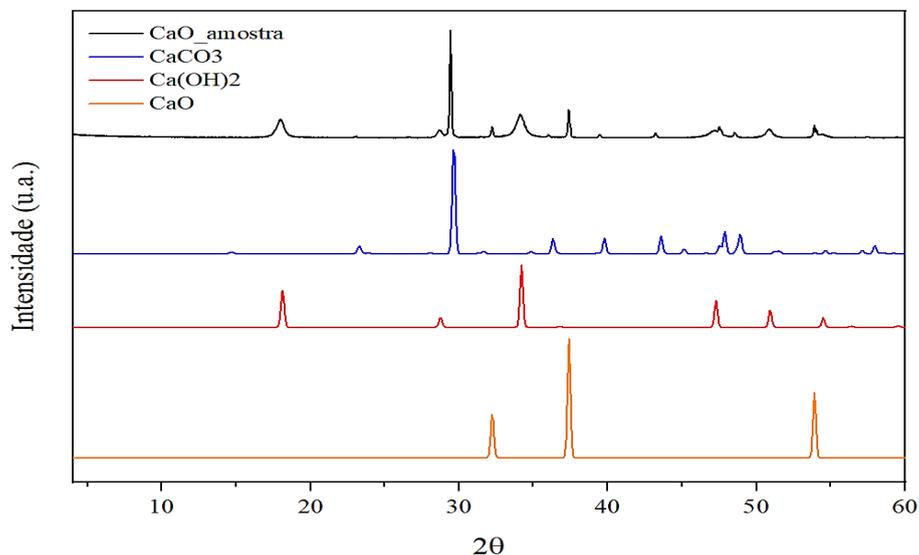


Figura 17 - DRX tradicional do óxido de cálcio utilizado nos testes

As linhas de difração apresentaram picos nos valores correspondentes de 2θ [28,5; 36,7; 38,4; 43,8; 47,3; 48,6] que são característicos do carbonato de cálcio. Além disso, pelo padrão de DRX do CaO utilizado como referência nesse trabalho, nota-se que, existem picos nos valores correspondentes de 2θ [33,4; 37,5; 54,3] que são característicos do óxido de cálcio puro.

Na Figura 18 é possível verificar os componentes do óxido de cálcio utilizados nos experimentos. Vale ressaltar que esse catalisador foi utilizado sem nenhuma calcinação prévia. O resultado obtido revela características de um catalisador homogêneo, constituído principalmente por CaO puro, carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio. Podemos observar que, os padrões do DRX estão em concordância com aqueles relatados na literatura (GALVÁN-RUIZ et al., 2009).

Através da análise da Figura 18 nota-se que além do CaO puro e do carbonato de cálcio, também existem picos característicos do hidróxido de cálcio no material utilizado nos experimentos de pirólise catalítica.

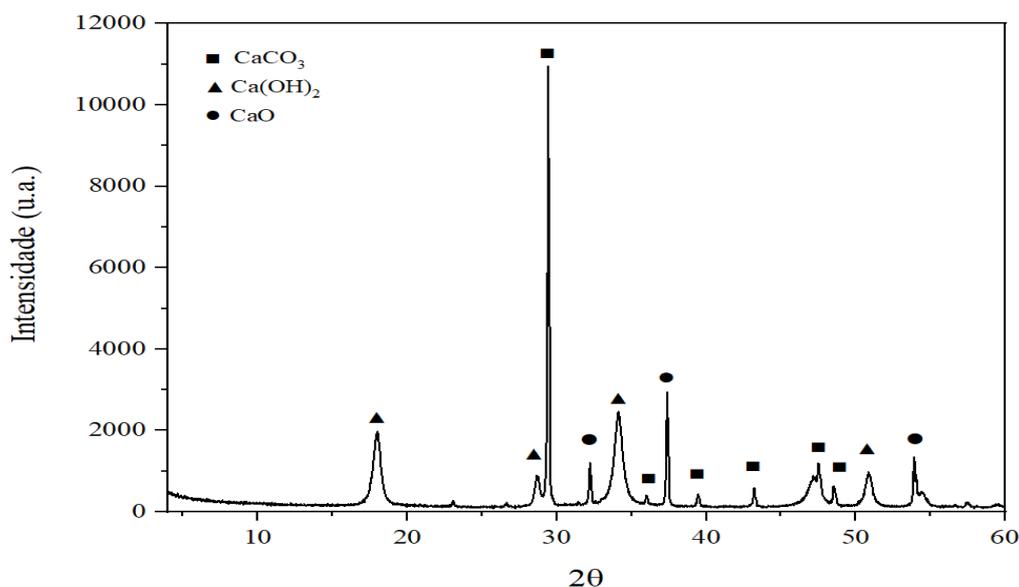


Figura 18 - Representação simbólica dos resultados obtidos no DRX do catalisador utilizado

Os gráficos de TGA e DTG do catalisador utilizado nesse trabalho são mostradas na Figura 19. Pode-se inferir que existem dois estágios bem definidos no perfil termogravimétrico do catalisador utilizado nesse trabalho, o CaO. Existe um primeiro estágio localizado em, aproximadamente, 450 °C, representado pela curva de DTG, no qual a taxa de perda de massa no estágio principal é parcialmente originada pela reação de carbonatação do CaO, por meio da qual o CaO tende à absorver o dióxido de carbono liberado com o intuito de formar o carbonato de cálcio. Em adição, sabe-se que, para uma determinada faixa de pressão parcial do dióxido de carbono, a carbonatação acontece quando as temperaturas são inferiores aos valores de equilíbrio correspondentes. Quando a temperatura aumenta para valores acima dos de equilíbrio, o dióxido de carbono é liberado novamente por calcinação. Desse modo, a maior perda de massa do segundo estágio (aproximadamente 760 °C) presente na Figura abaixo está relacionada à calcinação do $CaCO_3$ (HAN et al., 2010).

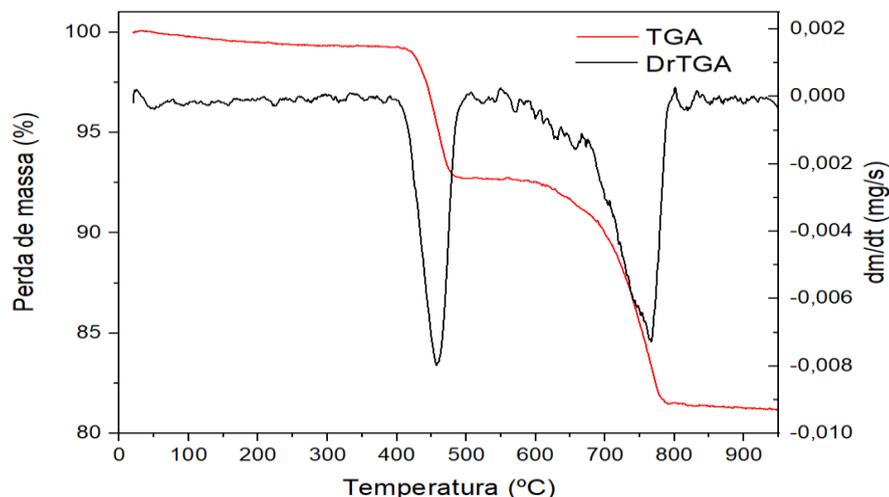


Figura 19 - Comportamento termogravimétrico do óxido de cálcio utilizados na pirólise catalítica

4.2. Planejamento Preliminar (2^k)

4.2.1. Rendimento dos produtos

A análise inicial do efeito da temperatura, faixa granulométrica e tempo do processo na pirólise do bagaço de malte via aquecimento de micro-ondas foi realizada seguindo inicialmente um planejamento com dois níveis e três variáveis (2^3), com o intuito de identificar as variáveis significativas do processo estudado. Na Tabela 10, o planejamento é apresentado, assim como as respostas rendimento de líquido (RL), sólido (RS) e gás (RG) obtidas em cada experimento.

Tabela 10 - Resultados do primeiro planejamento com os rendimentos mássicos de líquido, sólido e gás

Teste	Fatores estudados			Respostas Avaliadas		
	T (°C)	Faixa granulométrica (mm)	Tempo (min)	RL (%)	RS (%)	RG (%)
1	450	0,35 a 0,71	12	41,78	36,92	21,30
2	550	0,35 a 0,71	12	48,98	27,02	24,00
3	450	0,35 a 0,71	30	46,67	27,92	25,41
4	550	0,35 a 0,71	30	50,89	35,81	13,30
5	450	1,68 a 2,00	12	36,77	39,84	23,39
6	550	1,68 a 2,00	12	45,29	38,37	16,34
7	450	1,68 a 2,00	30	38,77	35,23	26,00
8	550	1,68 a 2,00	30	41,46	35,43	23,11

Os rendimentos de líquido, sólido e gás da MAP de bagaço de malte são mostrados, em forma gráfica, na Figura 20.

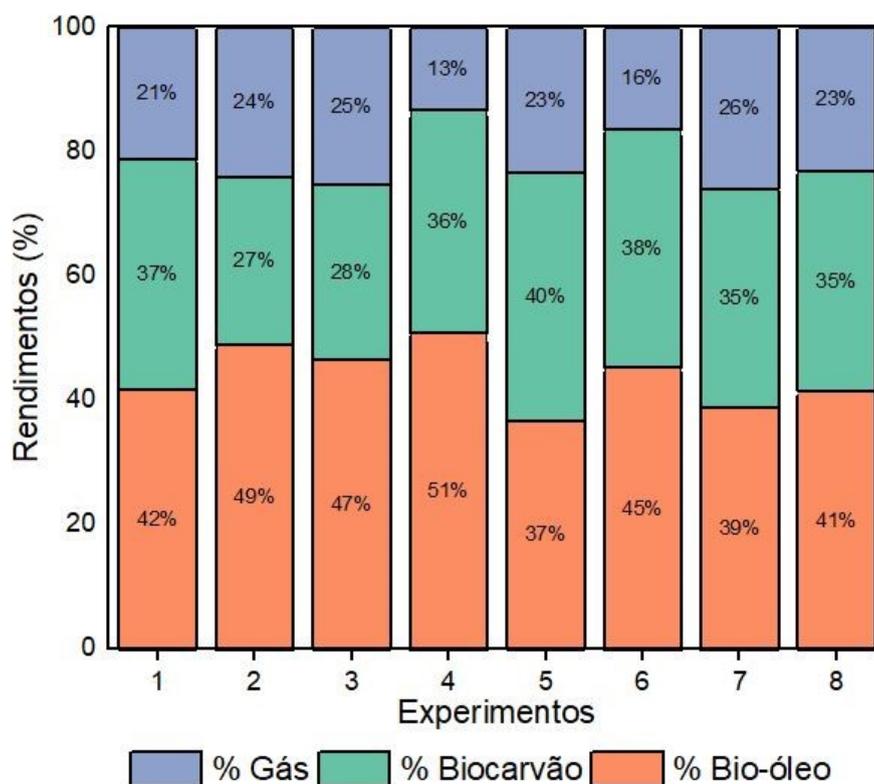


Figura 20 - Rendimento dos produtos pirolíticos obtidos

Através da comparação dos testes 3 e 4, que são as condições de menor e maior temperatura, para mesmo tempo (30 min) e menor tamanho de partícula (0,35 a 0,71 mm), é possível notar que o aumento da temperatura de 450°C para 550°C favoreceu o rendimento de líquido frente aos demais produtos. O aumento da temperatura faz com que mais material volátil seja liberado, resultando em maior produção de bio-óleo (FU et al., 2018).

Nota-se que, comparando os experimentos 2 e 4, que variam somente o tempo de reação, um maior rendimento de líquido é obtido no maior tempo estudado. Bridgwater e Peacocke (2000) afirmam que, para obter ótimos rendimentos de produtos líquidos, são necessários tempos mínimos de permanência para degradação da biomassa. Através da análise dos resultados desses testes nota-se que, com o tempo de 12 min a maior parte dos voláteis da biomassa já haviam sido coletados na forma de bio-óleo.

Além disso, os testes realizados com a menor faixa granulométrica originaram

maiores rendimentos de líquido. Esse comportamento é descrito por outros autores na literatura sobre MAP. Menores tamanhos de partículas oferecem menor resistência à transferência de calor e massa, tendo a difusão de calor e dos vapores facilitada. Assim, apresentam maiores taxas de aquecimento e temperatura máxima, conseqüentemente, o rendimento do produto líquido (HUANG et al., 2008; SURIAPPARAO et al., 2015). Além disso, o baixo tempo de residência dos voláteis dentro da partícula até atingirem a superfície evita reações secundárias de degradação dos voláteis, o que também contribui para o aumento do rendimento de líquidos.

Através das informações experimentais de rendimento líquido, apresentados anteriormente, realizou-se a análise dos efeitos do planejamento, que descrevem a resposta estudada em função da temperatura de reação (X_1), da faixa granulométrica da biomassa (X_2) e do tempo de reação (X_3) e da interação entre essas variáveis. Desse modo, obteve-se o coeficiente de correlação quadrático (R^2) de 0,994, que significa que, aproximadamente 99% da variabilidade da resposta é explicada pelo modelo, considerando o intervalo de confiança igual a 95%. As variáveis X_1 , X_2 e a interação das variáveis X_1 e X_3 foram consideradas significativas, ou seja, interferem significativamente no rendimento líquido, de acordo com a Tabela 11, e, portanto, foram levadas em consideração no desenvolvimento do planejamento composto central realizado.

Assim, os experimentos do PCC foram realizados fixando o tempo reacional de 30 min, empregando partículas na faixa de tamanho entre 0,35 a 0,71 mm.

Tabela 11 - Variáveis, efeitos e valor p gerados pelo Statistica

Variável	Efeito	Valor p
T (°C) (1)	5,657	0,007
F. granulométrica (mm) (2)	-6,507	0,005
Tempo (min) (3)	1,242	0,133
1 e 2	-0,052	0,953
1 e 3	-2,202	0,048
2 e 3	-2,157	0,050

4.1.2. Parâmetros de medição da qualidade do bio-óleo

As informações experimentais obtidas pelo GC/MS do bio-óleo obtido nos

experimentos do planejamento preliminar 2³ foram tratadas e agrupadas em quatro importantes grupos para facilitar a interpretação dos resultados. Os compostos foram identificados com similaridade mínima de 80% e com identificação dos picos do cromatograma superior a 90%, como é de costume em trabalhos na literatura (CHOI et al., 2015; ALVAREZ et al., 2014).

Na Tabela 12 os resultados obtidos em cada experimento, para rendimento de hidrocarbonetos (Rh), oxigenados (RO) e nitrogenados (RN), haletos e não identificados (RHN) são mostrados.

Teste	Fatores estudados			Respostas Avaliadas			
	T (°C)	FG (mm)	Tempo (min)	Rh (%)	RO (%)	RN (%)	RHN (%)
1	450	0,35 a 0,71	12	20,91	60,99	10,02	8,08
2	550	0,35 a 0,71	12	25,23	51,18	13,00	10,59
3	450	0,35 a 0,71	30	37,11	44,45	9,56	8,88
4	550	0,35 a 0,71	30	27,09	52,68	12,57	7,66
5	450	1,68 a 2,00	12	37,37	44,88	10,42	7,33
6	550	1,68 a 2,00	12	30,79	46,63	12,64	9,94
7	450	1,68 a 2,00	30	32,34	43,14	12,17	12,35
8	550	1,68 a 2,00	30	38,29	40,28	13,56	7,87

Os parâmetros de medição da qualidade do bio-óleo da MAP de bagaço de malte são mostrados, em forma gráfica, na Figura 21.

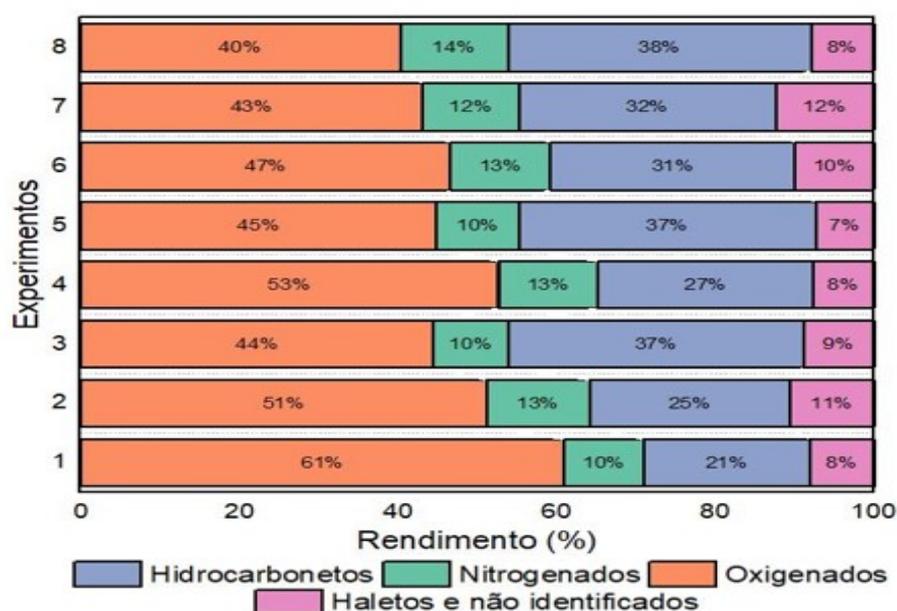


Figura 21 - Parâmetros de medição da qualidade do bio-óleo obtido nos experimentos

Em todos os experimentos nota-se um maior rendimento de compostos oxigenados comparado aos componentes como nitrogenados, hidrocarbonetos haletos e compostos não identificados. O bio-óleo obtido pelo processo de pirólise de biomassa, geralmente possui altos teores de compostos oxigenados, que promovem características polares e alta acidez no produto líquido formado (DHYANI, V.; BHASKAR, T. 2018).

Além disso, na maioria das vezes, os compostos oxigenados são indesejáveis no bio-óleo, pois a presença desses compostos provocam a imiscibilidade com combustíveis convencionais, a instabilidade química e a corrosão causada pela alta acidez dificultando sua utilização e armazenamento (BRIGDWATER, 2012).

Levando em consideração a análise do rendimento e da qualidade do bio-óleo, através dos dados relatados nas Tabelas 4.1 e 4.2, é possível inferir que, o rendimento de hidrocarbonetos foi favorecido quando utilizou-se temperaturas e tempos de reação mais altos e partículas maiores. Entretanto, nessas mesmas condições de temperatura e tempo, quando utilizou-se partículas menores, o rendimento de hidrocarbonetos foi menor e o rendimento de bio-óleo maior. Nota-se que, em partículas menores os compostos oxigenados são os primeiros a devolatilizar, o que justifica a presença dos mesmos em maiores quantidades nos primeiros quatro experimentos apresentados no planejamento experimental 2³.

Geralmente, partículas muito pequenas podem levar a uma área de superfície externa muito alta, gerando melhores produtos e partículas muito grandes podem resultar em pirólise incompleta (SURIAPPARAO et al., 2015). A MAP geralmente resulta em um rendimento de bio-óleo alto (30 a 70% em peso), pois o gradiente de temperatura externa permite que o volátil primário emitido passe facilmente pela região de temperatura mais baixa, evitando efetivamente o craqueamento secundário dos vapores (KAN et al.,2016).

4.2. Segundo Planejamento (PCC) - Pirólise catalítica

4.2.1 Rendimento dos produtos

A pirólise catalítica *in-situ* do bagaço de malte usando óxido de cálcio (CaO) foi realizada seguindo um Planejamento Composto Central (PCC). Na Tabela 13, o planejamento é apresentado, assim como as respostas rendimento de líquido (RL), sólido (RS) e gás (RG) obtidas em cada experimento. O tempo de reação em cada experimento foi de 30 min e a faixa granulométrica utilizada foi de 0,35 a 0,71 mm.

Tabela 13 - Planejamento experimental da pirólise catalítica

Fatores estudados			Respostas Avaliadas		
Teste	T (°C)	% C	RL (%)	RS (%)	RG (%)
1	450	10	29,89	37,68	32,43
2	450	20	27,72	40,65	31,63
3	550	10	31,70	30,04	38,28
4	550	20	24,90	37,70	37,40
5	430	15	28,90	45,22	25,88
6	570	15	32,82	35,35	31,83
7	500	8	33,87	31,58	34,55
8	500	22	23,86	47,85	28,29
9	500	15	19,97	40,68	39,35
10	500	15	23,34	42,40	34,26

Comparando-se os rendimentos dos testes 5 e 6, que são as condições de menor e maior temperatura, nota-se o aumento do rendimento de líquido frente aos demais produtos com a elevação da temperatura. Além disso, comparando os experimentos 3 e 4 pode-se afirmar que, o aumento da quantidade de catalisador utilizado geralmente reduz a quantidade de bio-óleo produzido. Estudos indicam que, a adição de CaO como catalisador na pirólise diminui o rendimento do bio-óleo proveniente da biomassa, independentemente da temperatura (CHEN et al., 2019). Os rendimentos de líquido, sólido e gás da pirólise catalítica de bagaço de malte são mostrados, em forma gráfica, na Figura 22.

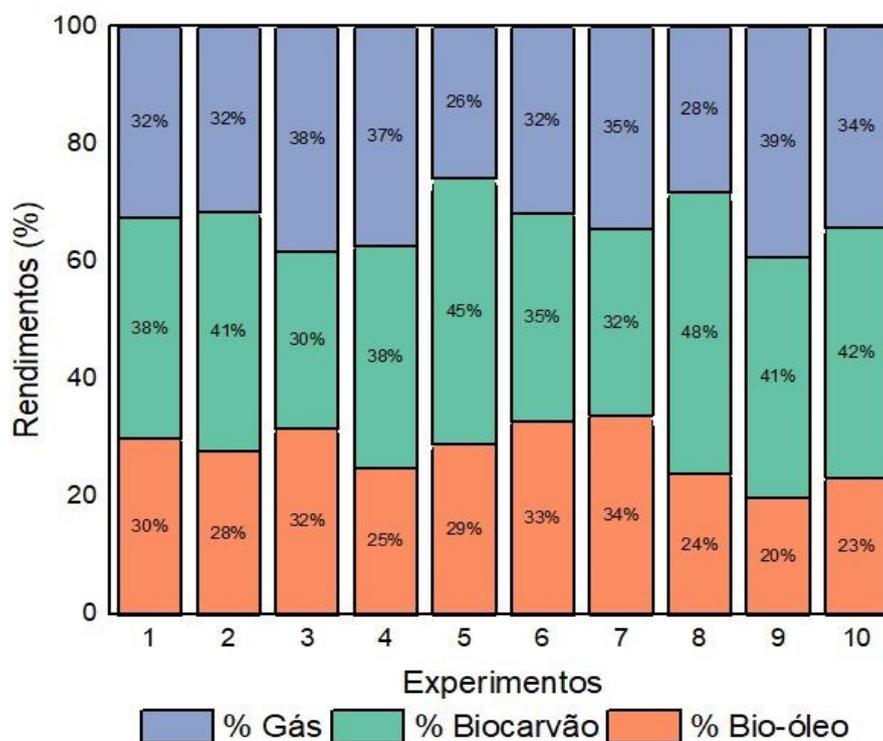


Figura 22 - Rendimentos dos produtos da pirólise catalítica

Nota-se que, a produção de gases não condensáveis e de biocarvão foi elevada com o aumento da porcentagem de catalisador utilizado nas corridas experimentais. Através das informações experimentais de rendimento líquido, apresentados anteriormente, foram utilizadas técnicas de regressão para obtenção de equações empíricas, que descrevem o comportamento da resposta estudada em função da temperatura de reação (X_1) e porcentagem em massa de catalisador CaO (X_2).

A equação obtida para a porcentagem de rendimento líquido (RL) apresentou coeficiente de correlação quadrático (R^2) de 0,905 e está representada, com as variáveis independentes na forma codificada. Optou-se por apresentar o modelo completo e reduzido com as variáveis que foram significativas na análise do quadro ANOVA. Como se pode observar pelas Equações 17 e 18, no RL a variável X_2 apresentou influência linear e quadrática estatisticamente significativas e a variável X_1 apresentou influência quadrática estatisticamente significativa. Entretanto, o efeito de interação entre as variáveis não foi significativo.

$$\%RL = 21,65 + 0,56 X_1 - 2,89 X_2 + 4,27X_1^2 + 3,27 X_2^2 - 1,15 X_1X_2 \quad (17)$$

$$\% RL = 21,65 - 2,89 X_2 + 4,27X_1^2 + 3,27 X_2^2 \quad (18)$$

A superfície de resposta e o plano de curvas de nível relativos ao rendimento líquido são apresentados na Figura 23.

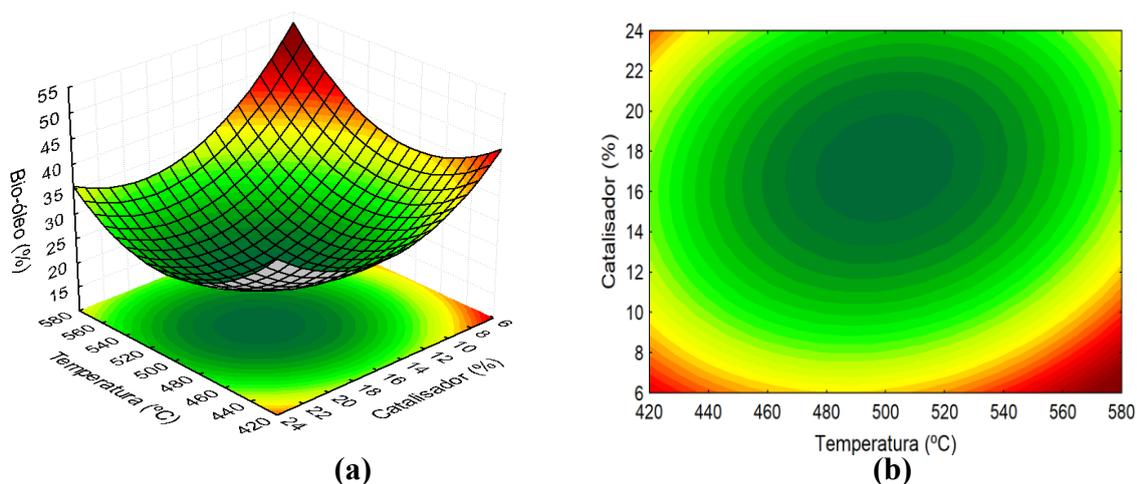


Figura 23 - Influência da temperatura de reação $T(^{\circ}C)$ e da porcentagem em massa de catalisador $\%C$ na porcentagem de rendimento líquido (RL): (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível

Através da análise da Figura 23, pode-se inferir que, na condição intermediária de porcentagem de catalisador e na temperatura de 500 °C obteve-se um ponto de mínimo rendimento líquido. No entanto, a Figura 23 a) mostra que após a região central, maiores rendimentos de líquido são obtidos ao utilizar maiores temperaturas e menores quantidades de catalisador.

O aumento da temperatura faz com que mais material volátil seja liberado, resultando em maior produção de bio-óleo.

Além disso, o efeito quadrático positivo da temperatura pode estar relacionado a reações secundárias de formação de carvão em altas temperaturas devido à quebra secundária de parte dos voláteis em carvão adicional (FU et al., 2018).

Por outro lado, o efeito quadrático positivo também pode estar relacionado a reações secundárias, uma vez que, a adição do catalisador CaO aumenta o tempo de residência do gás já que, os vapores da pirólise tem que passar pelas partículas do catalisador promovendo o craqueamento térmico secundário e reduzindo o rendimento do produto líquido (LIU et al., 2016).

A adição de CaO promove o craqueamento dos componentes do bio-óleo e a temperatura de pirólise influencia nesse processo. Temperaturas mais altas são favoráveis ao craqueamento de voláteis na presença de CaO, embora em temperaturas maiores que 600 °C a calcinação do Ca é iniciada e a influência da temperatura diminui (HU et al., 2022).

Nos experimentos apresentados no Planejamento Composto Central a produção de gases pirolíticos foi maior na região próxima ao ponto central. No experimento 4 do planejamento com dois níveis (550 °C e 0% de catalisador) foi produzido 13,30% de gás, já no experimento 4 do PCC (550°C e 20% de catalisador) foi produzido 37,40% de gás, ou seja, um aumento de 24,10%, o que exemplifica a influência do catalisador CaO na produção de gases.

4.2.2 Qualidade do bio-óleo da pirólise catalítica

As informações experimentais obtidas pelo GC/MS foram tratadas e agrupadas em quatro importantes grupos para facilitar a interpretação dos resultados.

Os compostos foram identificados com similaridade mínima de 80% e com identificação dos picos do cromatograma superior a 90%, como é de costume em

trabalhos na literatura (CHOI et al., 2015; ALVAREZ et al., 2014).

Na Tabela 14 os resultados obtidos, para rendimento de hidrocarbonetos (Rh), oxigenados (RO) e nitrogenados (RN), haletos e não identificados (RHN) são mostrados.

Tabela 14 - Qualidade do bio-óleo da pirólise catalítica de bagaço de malte

Fatores estudados			Respostas Avaliadas			
Teste	T (°C)	% C	Rh (%)	RO (%)	RN (%)	RHN (%)
1	450	10	36,67	40,81	10,21	12,31
2	450	20	36,85	42,31	8,98	11,86
3	550	10	52,27	26,36	11,73	9,64
4	550	20	54,58	24,60	10,98	9,84
5	430	15	35,45	42,83	10,48	11,12
6	570	15	53,16	26,40	11,97	8,05
7	500	8	46,45	32,35	9,52	11,68
8	500	22	47,08	31,11	11,62	10,19
9	500	15	50,94	27,09	9,65	12,32
10	500	15	51,29	38,92	9,79	0,00

A qualidade do bio-óleo da pirólise catalítica assistida por micro-ondas de bagaço de malte são mostrados, em forma gráfica, na Figura 24.

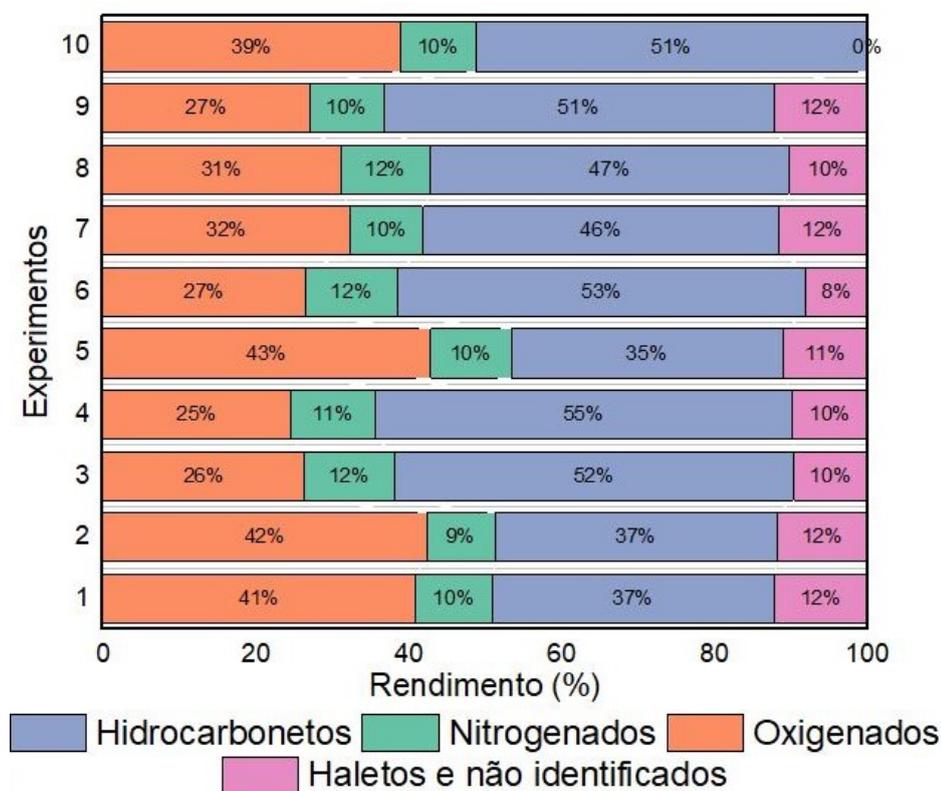


Figura 24 - Qualidade do bio-óleo obtido nos experimentos

Por meio da interpretação dos resultados obtidos para o bio-óleo produzido na pirólise catalítica, pode-se afirmar que, com o uso do catalisador óxido de cálcio aumentou-se drasticamente a quantidade de hidrocarbonetos presentes no bio-óleo, e, conseqüentemente, reduziu a quantidade de oxigenados. De acordo com a Tabela 15, nota-se que, com 20% em massa de catalisador a porcentagem de hidrocarbonetos no produto líquido obtido dobrou levando em consideração a condição com 0% de catalisador, obtida através do planejamento 2^3 .

Tabela 15 - Comparação entre a pirólise catalítica e não catalítica

Fatores estudados			Resposta Avaliada
Teste	T (°C)	% C	Rh (%)
4 (2^3)	550	0	27,09
4 (PCC)	550	20	54,58

O CaO pode promover a desoxigenação do bio-óleo através de reações de descarboxilação e desidratação, o que aumenta assim a qualidade do bio-óleo (HU et al., 2022). Além disso, o CaO pode reduzir as espécies oxigenadas como ácido fórmico, ácido acético e levo-glicose durante a pirólise de biomassas. Logo, o efeito de desacidificação do CaO pode ser significativo durante a pirólise da biomassa (LIN et al., 2010). Estudos futuros com menores porcentagens de catalisador podem ser úteis para um melhor entendimento do efeito do catalisador.

Através das informações sobre a qualidade do bio-óleo apresentados, foram utilizadas técnicas de regressão para obtenção de equações empíricas, que descrevem o comportamento da resposta estudada em função da temperatura de reação (X_1) e porcentagem em massa de catalisador CaO (X_2).

A equação obtida para o rendimento de hidrocarbonetos (Rh) apresentou coeficiente de correlação quadrático (R^2) de 0,981 e está representada, com as variáveis independentes na forma codificada. Optou-se por apresentar o modelo completo e reduzido com as variáveis que foram significativas na análise do quadro ANOVA. Como se pode observar pelas Equações 19 e 20, no rendimento de hidrocarbonetos (Rh) a variável X_2 (porcentagem em massa de catalisador) apresentou influência quadrática estatisticamente significativa e a variável X_1 (temperatura de reação) apresentou influência quadrática e linear estatisticamente significativas. Entretanto, o efeito de

interação entre as variáveis não foi significativo.

$$R_h = 51,11 + 7,29 X_1 + 0,42 X_2 - 3,51 X_1^2 - 2,28 X_2^2 + 0,53 X_1 X_2 \quad (19)$$

$$R_h = 51,11 + 7,29 X_1 - 3,51 X_1^2 - 2,28 X_2^2 \quad (20)$$

Com o objetivo de visualizar os efeitos, utilizou-se a superfície de resposta e o plano de curvas de nível relativos ao rendimento de hidrocarbonetos, que são mostradas na Figura 25. Verifica-se que para a faixa de temperatura estudada de 430 a 570°C, foi observada a presença de uma região que apresenta um rendimento elevado de hidrocarbonetos, que ocorre em temperaturas maiores e concentrações próximas da concentração intermediária do catalisador.

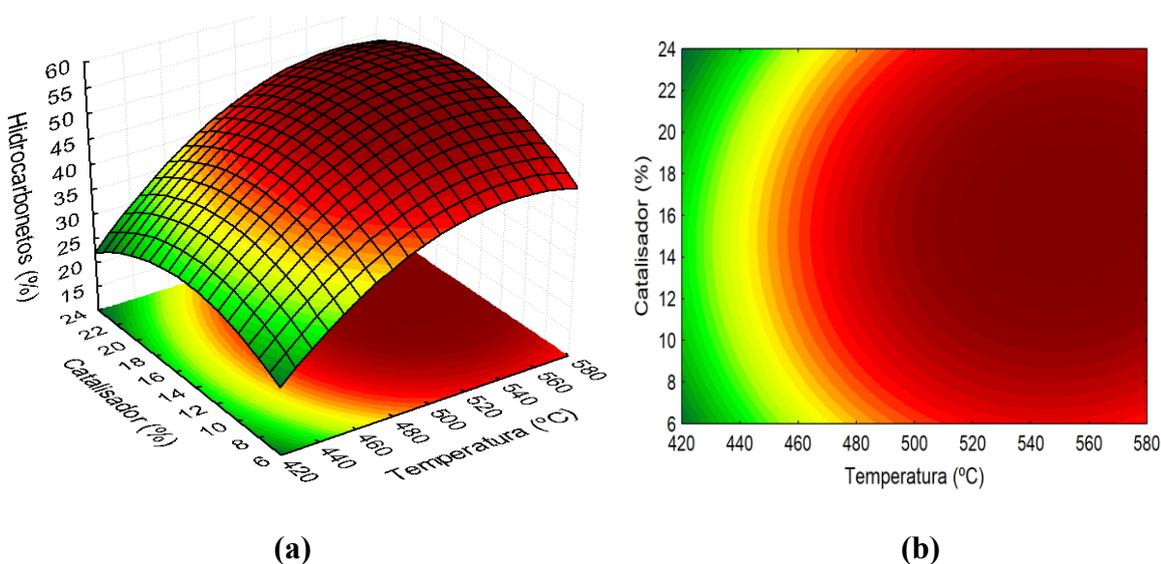


Figura 25 - Influência da temperatura de reação T(°C) e da porcentagem em massa de catalisador %C na porcentagem de rendimento de hidrocarbonetos (Rh): (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível

Os resultados das análises de GC-MS mostraram que a maior parte dos compostos químicos do bio-óleo diminui com a adição de CaO, e a redução de ácidos e ésteres é o mais acentuado, provavelmente devido ao fato do CaO reagir preferencialmente com eles para formar carboxilatos de cálcio (WANG et al., 2010).

O rendimento de cetonas (oxigenados) diminui na presença de CaO e, portanto, é razoável especular que a adição de CaO pode promover a descarbonilação catalítica

adicional de cetonas lineares em CO principalmente em altas temperaturas. O CaO também reage com fenóis em baixa temperatura e promove o craqueamento da cadeia ramificada de fenóis em alta temperatura para formar hidrocarbonetos (JIA et al., 2004; WANG et al., 2010) o que justifica o aumento da quantidade de hidrocarbonetos obtido nos experimentos utilizando o CaO como catalisador relatados acima.

4.2.3 Efeito do catalisador em 550 °C

Com o intuito de identificar em uma mesma temperatura (550 °C) as variações na qualidade do bio-óleo obtido de acordo com o aumento na porcentagem em massa de catalisador adicionado na pirólise in-situ de bagaço de malte assistida por micro-ondas, foram realizados testes adicionais (com 15% e 5% de catalisador) e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 26.

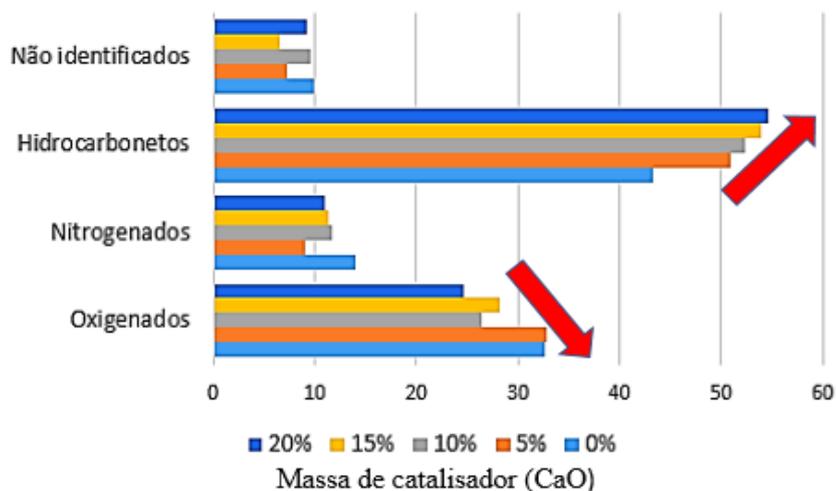


Figura 26 - Efeito do catalisador nos parâmetros de qualidade do bio-óleo

A temperatura de 550 °C foi utilizada com base nos resultados positivos obtidos nessa condição com os testes anteriores e em informações relacionadas na literatura expostas anteriormente. Além disso, sabe-se que nessa temperatura, a degradação dos componentes majoritários da biomassa lignocelulósica é favorecida. Nota-se que, como já era esperado, o aumento da porcentagem de catalisador reduziu a quantidade de compostos oxigenados e aumentou a quantidade de hidrocarbonetos presentes no produto líquido da pirólise, atingindo uma certa estabilidade a partir de um determinado valor.

4.3 Otimização multivariável da pirólise catalítica de bagaço de malte assistida por micro-ondas

A partir das respostas obtidas no planejamento experimental para o rendimento líquido (RL) e o rendimento de hidrocarbonetos (Rh), foi realizada uma otimização multiresposta usando a Função Desejabilidade (DERRINGER; SUICH, 1980) com o intuito de identificar as condições que maximizam a resposta obtida. O máximo rendimento líquido possível é muito interessante, uma vez que mais bio-óleo será formado, melhorando assim a eficiência do processo. Já a maximização da quantidade de hidrocarbonetos presentes no produto é de interesse para os processos de pirólise, pois está diretamente relacionado à qualidade do bio-óleo (comparável à combustíveis fósseis).

A Figura 27 mostra os resultados da otimização através da Função Desejabilidade aplicada para as repostas RL e Rh do processo de MAP.

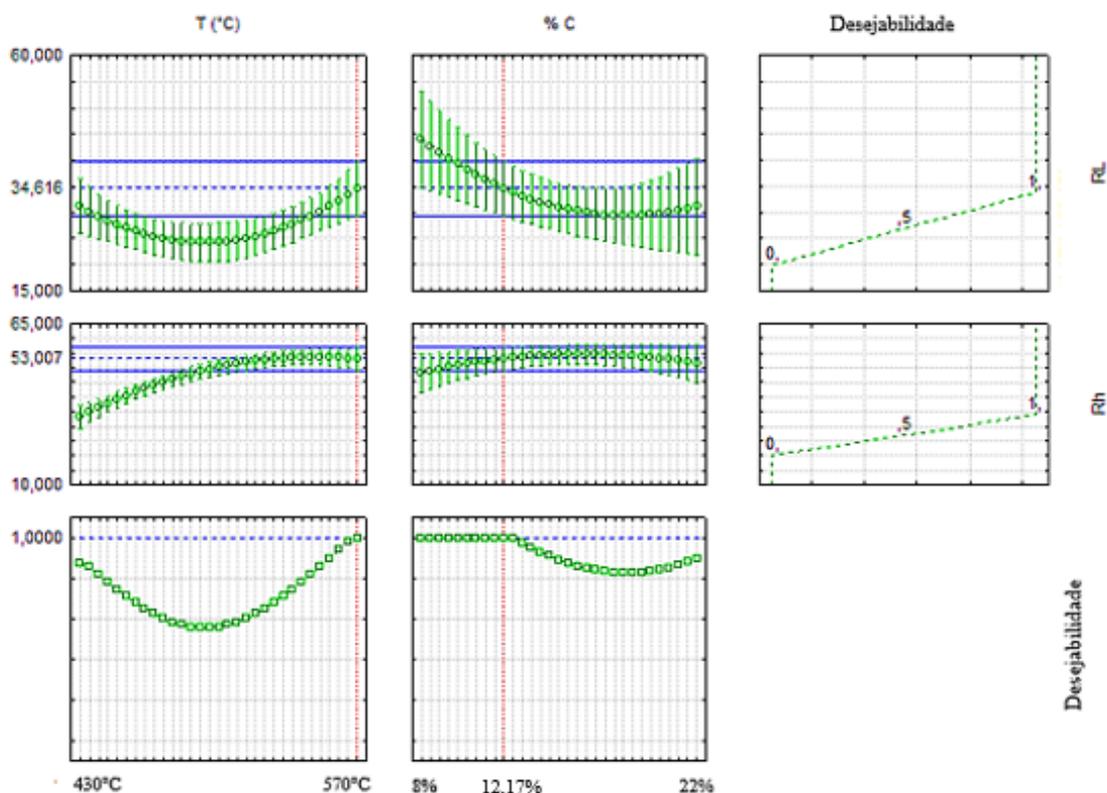


Figura 27 - Otimização da pirólise catalítica do bagaço de malte assistida por micro-ondas pra a maximização do rendimento líquido (RL) e de hidrocarbonetos (Rh) utilizando a função Desejabilidade

As condições ótimas encontradas foram: temperatura de reação de 570°C e porcentagem em massa de catalisador igual a 12,17%. Foi então realizado o experimento nas condições de T e %C obtidas como o ponto de maior produção de bio-óleo rico em hidrocarbonetos. Os resultados experimentais para RL e Rh são apresentados na Tabela 16. Os desvios dos valores preditos em relação aos valores experimentais foram de aproximadamente 3,73% e 8,57% para RL e Rh, respectivamente.

Tabela 16 - Resultados dos testes de otimização para o RL (%) e Rh (%) do processo de pirólise de bagaço de malte via aquecimento por micro-ondas

Resposta	Valor experimental	Valor predito
RL (%)	30,88	34,61
Rh (%)	61,58	53,01

Observa-se que a qualidade do bio-óleo obtido (Rh) superou o valor predito, sendo possível concluir que essa região pode ser explorada com mais detalhes em estudos futuros, por ter apresentado resultados promissores. De modo geral, as equações de regressão representam satisfatoriamente o processo em estudo e podem prever com êxito o RL e Rh para o processo de pirólise do bagaço de malte através do aquecimento via micro-ondas na faixa estudada. Portanto, foi verificado que a metodologia de otimização foi adequada para a maximização do RL e Rh.

Nota-se que o valor experimental obtido no teste de otimização para o Rh foi maior que os valores obtidos em todos os testes experimentais do Planejamento Composto Central proposto. Entretanto, o valor predito para o RL está bem próximo dos valores obtidos pelo planejamento experimental. Isso ocorre porque a otimização pela Função Desejabilidade encontra uma condição experimental de maximização que considera simultaneamente as duas respostas (RL e o Rh) e não cada uma de forma individual.

A Tabela 17 mostra o resultado da composição do produto líquido produzido pela pirólise do bagaço de malte utilizando o catalisador óxido de cálcio, sendo a pirólise realizada nas condições do ponto ótimo. A maioria dos hidrocarbonetos identificados foram aromáticos, que são de bastante interesse para a indústria química. Como mencionado anteriormente, o catalisador CaO está associado ao craqueamento da cadeia ramificada de fenóis em alta temperatura para formar hidrocarbonetos (JIA et al., 2004; WANG et al., 2010).

Tabela 17 - Principais compostos identificados nos vapores pirolíticos da pirólise catalítica na condição ótima (570 °C e 12,17% em massa de CaO)

T.R. (min)	Composto	Fórmula	% Área
25,318	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	0,76
11,279	Tolueno	C ₇ H ₈	6,28
18,124	Estireno	C ₈ H ₈	4,61
61,528	Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	1,11
17,639	Ortoxileno	C ₈ H ₁₀	2,06
14,899	Nonano	C ₉ H ₂₀	0,43
40,262	Isopropilmetilnaftaleno	C ₁₄ H ₁₆	4,84
26,972	Indeno	C ₉ H ₈	4,35
39,589	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	5,59
15,706	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	1,74
30,345	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	0,67
20,087	Decano	C ₁₀ H ₂₂	0,66
42,442	Ciclopropilfenilmetano	C ₁₀ H ₁₂	0,54
48,224	Bifenileno	(C ₆ H ₄) ₂	2,04
46,711	Bifenil	C ₁₂ H ₁₀	0,74
20,499	Propilbenzeno	C ₉ H ₁₂	0,55
31,043	Pentilbenzeno	C ₁₁ H ₁₆	0,78
35,945	Hexilbenzeno	C ₁₂ H ₁₈	0,62
25,935	Butilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	0,46
23,570	2-Propenilbenzeno	C ₉ H ₁₀	0,81
22,179	1-Etil-2-Metilbenzeno	C ₉ H ₁₂	0,53
23,685	1-Metil-3-Vinilbenzeno	C ₉ H ₁₀	0,91
16,144	1,3-Dimetilbenzeno	C ₈ H ₁₀	1,97
36,475	1,3-Dimetilbutilbenzeno	C ₁₂ H ₁₈	0,52
35,115	Azuleno	C ₁₀ H ₈	8,98
47,979	3-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	0,39
25,445	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	1,46
35,245	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	3,22
14,997	1-Noneno	C ₉ H ₁₈	0,54
32,131	1-Metilindeno	C ₁₀ H ₁₀	1,25
30,477	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	1,35
20,196	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	0,82
	Hidrocarbonetos		61,58
16,033	Pirrole	C ₄ H ₅ N	1,95
27,497	Benzonitrila	C ₆ H ₅ CN	1,35
37,143	Cianeto de benzila	C ₆ H ₅ CH ₂ CN	0,8
39,209	Isoquinolina	C ₉ H ₇ N	0,91
46,244	Indol	C ₈ H ₇ N	3,1

49,338	1H-Indol, 3-metil-	C ₉ H ₉ N	0,38
64,417	Hexadecanenitrila	C ₁₆ H ₃₁ N	1,16
78,132	Octadecanamida	C ₁₈ H ₃₇ NO	1,07
	Nitrogenados		10,72
31,642	Fenol	C ₆ H ₆ O	3,88
33,955	Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O	3,75
35,679	Fenol, 4-methyl-	C ₇ H ₈ O	4,75
37,857	Fenol, 2,3-dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	1,37
43,689	2-Metoxi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	3,06
	Fenóis		16,81
29,886	2-Cyclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	C ₇ H ₁₀ O	0,76
62,525	2-Nonadecanona	C ₁₉ H ₃₈ O	3,05
	Cetonas		3,81
39.748	2-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	3,75
	Aldeídos		3,73

Nota-se que, a quantidade de hidrocarbonetos obtidos ultrapassa a quantidade de aldeídos, cetonas, fenóis e nitrogenados presentes no produto líquido gerado na pirólise em estudo.

4.4. Caracterização dos produtos da pirólise

Neste trabalho, os produtos da pirólise (líquido e sólido) provenientes de alguns experimentos, foram caracterizados com o intuito de entender alguns mecanismos do processo de MAP, através das análises descritas no tópico 3.3 do Capítulo 3.

4.4.1. Bagaço de malte e biocarvão

As imagens da Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) do bagaço de malte e do biocarvão no ponto ótimo (pirólise realizada a temperatura de reação de 570°C e com 12,17% em massa de catalisador) estão apresentadas na Figura 28 (com diferentes níveis de *zoom*: 50, 100 e 200X de Magnitude). Observa-se que, o bagaço de malte possui uma superfície mais fibrosa, ou seja, existe a presença de pequenas cavidades. Por outro lado, o biocarvão apresenta mais erupções na superfície do material, o que o possibilita ter uma

estrutura mais porosa que a biomassa de origem.

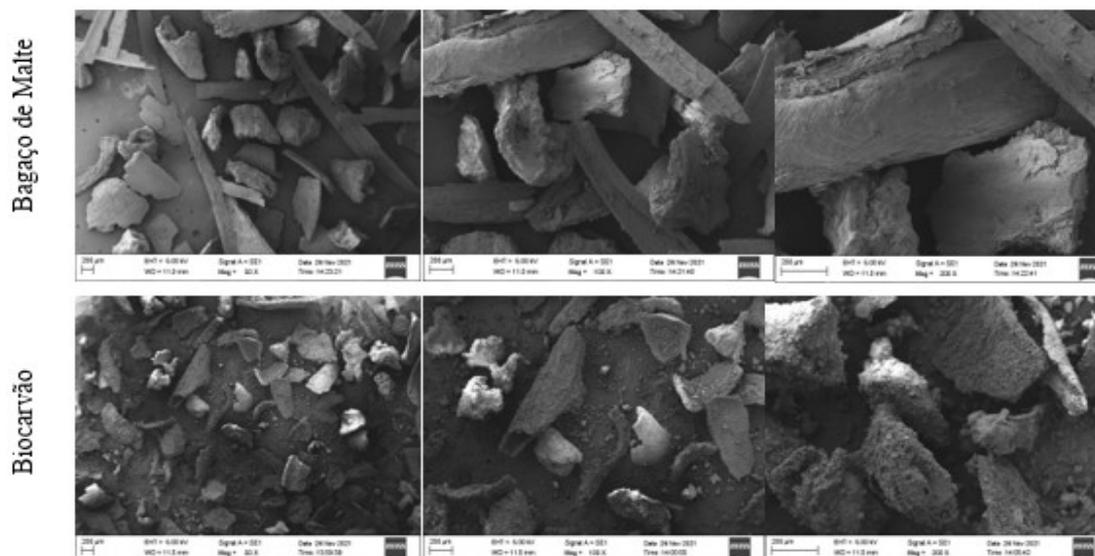


Figura 28 - MEV do bagaço de malte e do biocarvão no ponto ótimo

Conforme identificado anteriormente, o aumento da temperatura de reação favorece o rendimento de líquido pirolítico em função da maior degradação da biomassa. Essa tendência também é confirmada pelos espectros de FT-IR dos biocarvões provenientes dos experimentos da pirólise catalítica via micro-ondas em diferentes temperaturas. Nota-se que ocorrem alterações nas propriedades dos biocarvões em diferentes temperaturas de MAP, fato esse que pode ser explicado pela diminuição na intensidade dos picos nos espectros de FT-IR, conforme apresentado na Figura 29. A intensidade dos picos foi menor para a amostra de biocarvão obtido na condição de maior temperatura de pirólise estudada (570°C). Esse comportamento também já foi identificado em processos de pirólise convencional em outros trabalhos (WANG et al., 2011).

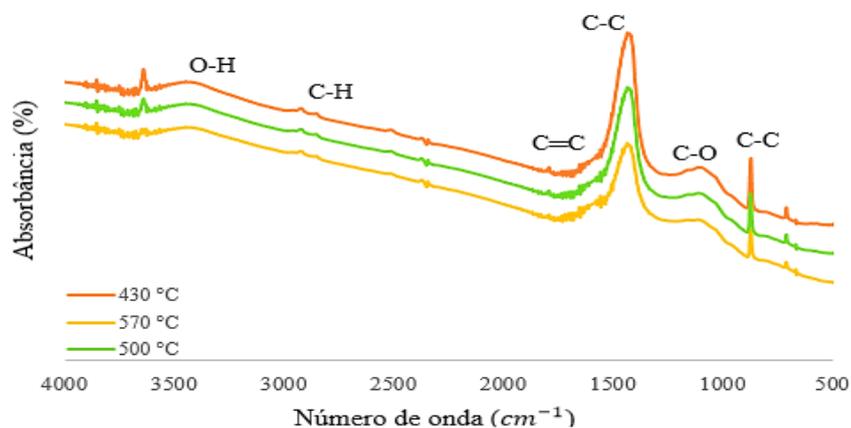


Figura 29 - Difratoograma FT-IR para os biocarvões da pirólise catalítica assistida por micro-ondas

Com relação à Figura acima, observa-se que as bandas correspondentes às vibrações de estiramento C-H C=C e C-C diminuíram no biocarvão em função da temperatura, uma vez que, ocorre o craqueamento térmico e à hidrogenação de grupos aromáticos e alifáticos, levando à formação de hidrocarbonetos.

Além disso, os grupos funcionais contendo oxigênio, como por exemplo C-O ($1000-1300\text{ cm}^{-1}$) e O-H ($3200-3500\text{ cm}^{-1}$) também foram reduzidos com o aumento da temperatura após a reação de pirólise assistida por micro-ondas, produzindo, provavelmente, monóxido e dióxido de carbono, água e compostos oxigenados (ROSSI, 2020).

A banda em torno de 3300 cm^{-1} pode estar associada às vibrações características das ligações de hidroxila (O-H) relacionadas a compostos como água, álcoois, fenóis e compostos da biomassa lignocelulósica, no caso o bagaço de malte (WANG et al., 2020).

Em complemento, o pico em torno de 1450 cm^{-1} provavelmente está associado à deformação da estrutura aromática das ligações entre átomos de carbono e hidrogênio. Essas bandas tornam-se mais fracas com o aumento da temperatura durante o processo pirolítico.

Mais resultados referentes às caracterizações dos materiais estudados, bagaço de malte e biocarvão no ponto ótimo, podem ser identificados na Tabela 18.

Tabela 18 - Características do bagaço de malte e do biocarvão produzido na otimização da pirólise catalítica via micro-ondas

Análise	Bagaço de malte	Biocarvão do Ponto ótimo
PCS (MJ/kg)	$17,94 \pm 3,74$	$13,31 \pm 3,74$
Umidade (b.u.) (%)	$3,7 \pm 0,35$	$3,25 \pm 0,27$
Voláteis (%)	$82,25 \pm 0,03$	$33,98 \pm 0,14$
Cinzas (%)	$3,19 \pm 0,07$	$42,41 \pm 0,56$
Carbono fixo (%)	$14,55 \pm 0,03$	$23,60 \pm 0,32$
$\rho_{\text{real}}\text{ (g/cm}^3\text{)}$	$1,3303 \pm 0,031$	
$\rho_{\text{aparente}}\text{ (g/cm}^3\text{)}$	1,15	

Alguns testes adicionais também foram realizados para avaliar as características do bio-carvão produzido em alguns experimentos de pirólise catalítica assistida por micro-ondas, conforme apresentado na Tabela 19.

Tabela 19 - Análise imediata dos biocarvões obtidos na pirólise catalítica

Experimento	Análise Imediata biocarvões			
	% Cinzas	% Voláteis	% Carbono Fixo	PCS (MJ. Kg^{-1})
10	32,49 ± 1,42	31,72 ± 0,07	35,78 ± 1,34	17,34353
8	36,03 ± 1,09	34,95 ± 0,09	27,93 ± 1,02	15,04372
7	28,56 ± 0,71	36,89 ± 0,42	34,54 ± 0,29	17,74173
6	43,43 ± 0,32	27,39 ± 0,62	29,18 ± 0,31	14,2494
5	30,43 ± 0,41	39,86 ± 0,57	29,70 ± 0,23	16,47874
Ponto ótimo	42,41 ± 0,56	33,98 ± 0,14	23,6 ± 0,32	13,31164

O biochar, como um carvão vegetal estável com alto teor de carbono, tem demonstrado grande potencial na remediação do solo, na retenção de água e ele pode conter fósforo, um nutriente muito importante para as plantas (LI et al.,2016). Desse modo, avaliar a qualidade desse produto gerado pela MAP é relevante.

Através da análise dos resultados para o poder calorífico superior (PCS) dos biocarvões produzidos na pirólise do bagaço de malte, os valores obtidos para os biocarvões já eram esperados, uma vez que, o processo de pirólise assistida por micro-ondas não possui condições favoráveis para formação do biocarvão. Produtos com melhor qualidade são obtidos em baixas temperaturas e taxas de aquecimento. O valor encontrado nesse trabalho é próximo ao biocarvão obtido na MAP de casca de arroz, onde o PCS foi de 12,43 MJ/kg (SAHOO, REMYA,2020).

4.3.2. Bio-óleo

A composição do bio-óleo no ponto ótimo obtido através da pirólise catalítica de bagaço de malte via micro-ondas utilizando o óxido de cálcio como catalisador foi determinada através do GC/MS. O produto líquido, proveniente desse processo apresentou composição similar a outros bio-óleos de diferentes biomassas, e se destacou por apresentar uma elevada porcentagem de hidrocarbonetos e uma redução na quantidade de compostos oxigenados. A composição do bio-óleo no ponto ótimo está representada na Figura 30.

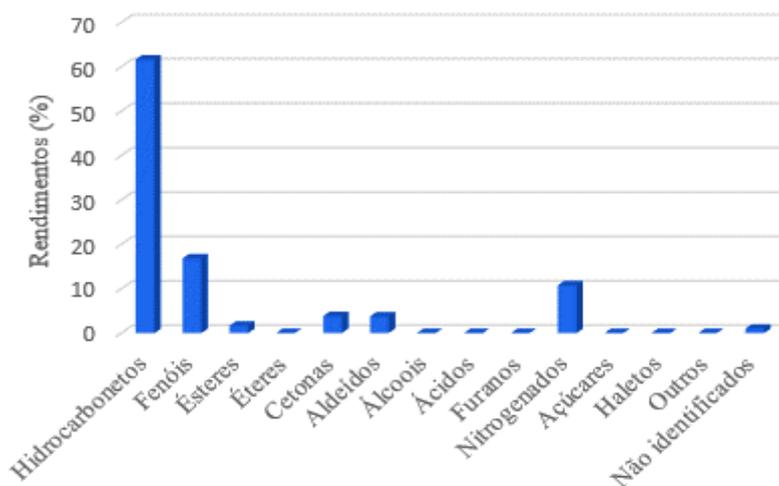


Figura 30 - Composição do bio-óleo na temperatura de 570°C e 12,17 % em massa de catalisador (ponto ótimo)

Esse resultado retrata o potencial do uso de pirólise catalítica via micro-ondas para maximizar a produção de produtos químicos com alto valor agregado a partir de biomassa em comparação com a pirólise convencional em condições operacionais semelhantes. Com foco no interesse econômico dos produtos químicos gerados, os compostos fenólicos derivados da lignina são mais abundantes na pirólise utilizando micro-ondas, o que indica o potencial da mesma para minimizar as reações de fragmentação secundárias (ANCA-COUCÉ, 2016). Os fenóis são amplamente utilizados como matérias-primas nas indústrias química, agrícola e alimentícia. O uso do bio-óleo proveniente de biomassas lignocelulósicas, como fonte alternativa para substituição dos fenóis originados do petróleo é uma alternativa que vem sendo estudada (PAKDEL et al., 1997; EFFENDI et al., 2008). No teste em análise, foram produzidos 16,81% desses compostos.

Dentro do grupo dos oxigenados, os compostos que apresentaram maior rendimento foram fenóis, cetonas e aldeídos. A presença desses componentes no bio-óleo aumenta a acidez e o poder de corrosão do mesmo, fatores esses preocupantes na etapa de armazenamento e transporte.

Sabe-se que, o uso do catalisador facilitou a produção de hidrocarbonetos e reduziu a formação de oxigenados. Além disso, os hidrocarbonetos aromáticos presentes no bio-óleo obtido (butilbenzeno, tolueno, etilbenzeno, entre outros), são produtos químicos industriais importantes e de grande interesse para vias químicas. No experimento de otimização, a quantidade de hidrocarbonetos produzidos corresponde à cerca de 60%, o que corresponde a uma porcentagem atrativa.

Além disso, outra característica importante do bio-óleo produzido na pirólise via micro-ondas é a viscosidade. O valor medido é influenciado pela composição química do bio-óleo, pelas reações secundárias que causam o envelhecimento do líquido e, pelo teor de água. Os bio-óleos produzidos através da MAP de biomassas lignocelulósicas normalmente apresentam um elevado teor de água que é dificilmente removido do bio-óleo, causando separação em duas fases: uma aquosa e uma com compostos orgânicos pesados. Na MAP da palha de milho o conteúdo de água no bio-óleo foi encontrado na faixa de 53,09-73,79% e a viscosidade encontrada foi de 0,0057 Pa.s (FODAH et al., 2021). A pirólise de madeira originou um bio-óleo com viscosidade (40°C e 25% de umidade) entre 0,04 e 0,1 Pa.s (BRIDGWATER, 1999). A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos para a viscosidade dos bio-óleos obtidos para o planejamento 2^3 e a Tabela 21 apresenta os resultados obtidos no PCC desenvolvido para a pirólise catalítica utilizando óxido de cálcio. Todos os testes foram realizados em triplicata e apresentaram desvio de aproximadamente 0,01.

Tabela 20 - Testes de viscosidade do bio-óleo produzido nos experimentos do planejamento com dois níveis

Experimentos 2^3 *	Viscosidade 40°C (Pa.s)
1	0,11
2	0,11
3	0,08
4	0,10
5	0,07
6	0,09
7	0,11
8	0,10

Tabela 21 - Testes de viscosidade do bio-óleo dos experimentos do PCC

Experimentos PCC *	Viscosidade 40 °C (Pa.s)
1	0,06
2	0,02
3	0,02
4	0,01
5	0,01
6	0,01
7	0,02
8	0,01
9	0,05
10	0,05

Através da análise dos resultados das Tabelas acima, nota-se que a viscosidade dos bio-óleos obtidos estão coerentes e próximos dos resultados encontrados na literatura.

Nota-se que, as viscosidades do primeiro planejamento (sem catalisador) foram maiores do que as obtidas no segundo, provavelmente devido ao processo de desoxigenação do bio-óleo, responsável por melhorar significativamente o desempenho do mesmo. Guo *et al.* (2019) verificaram que a viscosidade do bio-óleo proveniente da pirólise da alga *Nannochloropsis sp.* diminuiu com o aumento da dosagem do óxido de cálcio.

Ao realizar a titulação Karl Fisher de alguns testes do planejamento experimental utilizando o catalisador óxido de cálcio, nota-se que, o experimento 7 que apresentou um dos mais altos teores de água, também apresentou uma das menores viscosidades. Os valores de teor de água dos bio-óleos provenientes da pirólise catalítica estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Titulação Karl-Fisher dos bio-óleos produzidos na pirólise catalítica de bagaço de malte assistida por micro-ondas

Teste	T (°C)	%C	Teor de Água (%)
5	430	15	23,85 ± 1,46
6	570	15	40,36 ± 1,70
7	500	8	49,54 ± 1,24
8	500	22	20,04 ± 1,04
10	500	15	66,41 ± 2,84
Ponto ótimo	570	12,17	43,90 ± 3,96

Devido a divisão de fases presente no produto líquido da pirólise foram obtidas algumas instabilidades nas medidas da Titulação realizadas em triplica, o que originou valores de desvio maiores. Nota-se que, o menor teor de água no produto líquido foi obtido no experimento 8 (500°C e 22 % de catalisador) e comparando essa condição com o experimento 7, percebe-se que variando a porcentagem em massa de catalisador em uma mesma temperatura, o teor de água também é alterado. De forma similar, variações na temperatura também impactam a quantidade de água presente no bio-óleo.

Os resultados obtidos indicam que a MAP de bagaço de malte é uma técnica promissora para produção de compostos químicos e bio-óleo. As características do processo assistido por micro-ondas impactaram nas características do bio-óleo, sendo que, mesmo sem o catalisador foi identificado a separação de fases do produto líquido e uma elevada quantidade de oxigenados.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O presente trabalho relata a viabilidade da utilização do bagaço de malte, um resíduo agroindustrial abundante no Brasil, para a produção de bio-óleo e químicos através da MAP. Através dos planejamentos experimentais realizados para analisar os efeitos da temperatura, da faixa granulométrica, do tempo de reação, da porcentagem em massa de catalisador e do teor de umidade foi possível obter um melhor entendimento sobre o processo.

Do planejamento com dois níveis e três variáveis realizado, pode-se inferir que, em maiores tempos de reação (30 minutos) e com maiores temperaturas (550°C) o rendimento de produto líquido na MAP é favorecido. Além disso, a menor faixa granulométrica do bagaço de malte contribuiu com a formação de uma maior quantidade de bio-óleo, enquanto a maior faixa granulométrica contribuiu para uma maior formação de hidrocarbonetos.

Por meio da análise de variância do quadro de ANOVA, foi determinado os efeitos estatisticamente significativos das variáveis estudadas (temperatura e porcentagem em massa de catalisador) no Planejamento Composto Central no rendimento de líquido (RL) e hidrocarbonetos (Rh). Foi identificado que a temperatura e a porcentagem em massa de catalisador foram estatisticamente significativas no rendimento do produto líquido. Após a otimização do processo de pirólise catalítica de bagaço de malte assistida por micro-ondas, a fim de obter um maior rendimento de produto líquido com melhor qualidade (maior porcentagem de hidrocarbonetos), foi obtido um rendimento de líquido de 30,88% com 61,58% de hidrocarbonetos. Esses resultados são promissores quando comparados com outros estudos nessa área. Além disso, a unidade projetada encontra-se em funcionamento adequado utilizando os conhecimentos adquiridos neste trabalho pelo Grupo de Pesquisa em Sistemas Particulados e, sabe-se que com futuras modificações poderá ser obtido rendimentos mais elevados. O biocarvão e bio-óleo produzidos apresentaram características interessantes. O

biocarvão apresentou um poder calorífico de 17,34 MJ/kg (valor próximo ao do bagaço de malte de 17,94 MJ/kg). Isso denota indícios de densificação de energia, um fator importante nos processos termoquímicos. Com relação ao bio-óleo, os testes de viscosidade e teor de água indicaram que o produto gerado está bem próximo das características obtidas nesse tipo de pirólise (viscosidade máxima de 0,1 Pa.s e teor de água próximo à 45%).

Foi estudado também, neste trabalho, a influência do aumento da quantidade de catalisador, óxido de cálcio, em uma mesma temperatura (550 °C). Como resultado, foi obtido um rendimento de 54,58% de hidrocarbonetos quando utilizou-se 20% em massa de catalisador na pirólise *in-situ*, praticamente o dobro da quantidade obtida quando não foi utilizado o catalisador (43,35%). Os resultados indicaram uma alta seletividade para formação de benzeno e tolueno, que são compostos de interesse da indústria química.

Portanto, foi constatado que a pirólise de bagaço de malte assistida por micro-ondas é uma tecnologia promissora para a conversão de biomassas, capaz de produzir produtos de interesse para a indústria química e biocombustíveis. Conclui-se que, com a utilização do catalisador óxido de cálcio, a composição do bio-óleo pode ser melhorada de forma positiva para a produção de compostos de interesse comercial.

A realização deste trabalho e os resultados obtidos contribuirão para novas investigações envolvendo outros resíduos com potencial energético, o estudo de diversos catalisadores para o melhoramento do bio-óleo e também estudos utilizando outras variáveis que não foram exploradas nesse trabalho. Sendo assim, algumas etapas futuras para a continuidade destes trabalhos são:

- Avaliar o efeito da vazão de gás de purga no processo de pirólise assistida por micro-ondas do bagaço de malte;
- Estudar o efeito da variação da potência do aparelho micro-ondas no rendimento e na qualidade dos produtos gerados;
- Avaliar a influência de uma faixa mais ampla de temperatura em potências diferentes a fim de, identificar uma condição de ótimo rendimento de hidrocarbonetos e rendimento de bio-óleo
- Estudar o efeito do catalisador CaO no biocarvão e realizar testes para verificar o efeito do tempo (em uma maior faixa de análise) na reação na devolatização da biomassa

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS

ADAM, M. A. B, **Understanding microwave pyrolysis of biomass materials**, 2017, Tese de Doutorado, University of Nottingham. <http://eprints.nottingham.ac.uk/id/eprint/41301>

AHN, S. Y.; EOM, S. Y.; RHIE, Y. H.; SUNG, Y. M.; MOON, C. E.; CHOI, G. M.; KIM, D. J. Utilization of wood biomass char in a direct carbon fuel cell (DCFC) system, **Applied Energy**, v. 105, p. 207–216, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.023>.

ALMEIDA, M, B, B, Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico, Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008

ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor, **Fuel**, v. 128, p. 162-169, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.074>

ANAADUMBA, R.; LIU, Q.; MARAH, B. D.; NAKOTY, F. M.; LIU, X.; ZHANG, Y. A renewable energy forecasting and control approach to secured edge-level efficiency in a distributed micro-grid, **Cybersecurity**, v, 4, n, 1, p, 1-12, 2021, <https://doi.org/10.1186/s42400-020-00065-3>.

ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, p. 41-79, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.002>

ANDRADE, Laiane Alves de, Aproveitamento do caroço de manga: um estudo de viabilidade da pirólise usando energia solar, 2015, 126 f, Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015, Disponível em: <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2015.57>

ARUN, N.; SHARMA, V.; DALAI, A. K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 48, p. 240-255, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.074>.

BACH, Q.; SKREIBERG, O. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 54, p. 665-677, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.014>.

BARBOSA, Janáina Miranda. Pirólise solar catalítica ex situ da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. 2020. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.217>.

BARREIRO, D. L.; PRINS, W.; RONSSE, F.; BRILMAN, W. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects, *Biomass and Bioenergy*, v. 53 p. 113–127, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.029>.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**, Academic Press, 2010, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00002-7>.

BILLER, P.; ROSS, A. B. Hydrothermal processing of algal biomass for the production of biofuels and chemicals, *Biofuels*, v. 3, n. 5, p. 603-623, 2012, <http://dx.doi.org/10.4155/bfs.12.42>.

BILLER, P.; ROSS, A. B. ; SKILL, S. C.; LEA-LANGTON, A.; BALASUNDARAM, B.; HALL, C.;LLEWELLYN, C. A. Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae

cultivation from the hydrothermal liquefaction process, **Algal Research**, v. 1, n. 1, p. 70-76, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.algal.2012.02.002>

BORÉL, Lidja Dahiane Menezes Santos, Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais, 2018, 174 f, Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018, Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.502>.

BORGES, C. P.; SOBCZAK, J. C.; SILBERG, T. R.; URIONA-MALDONADO, M.; VAZ, C. R. A systems modeling approach to estimate biogas potential from biomass sources in Brazil, **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 110-518, 2021, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2020.110518>.

BORGES, F. C.; DU, Z.; XIE, Q.; TRIERWEILER, J. O.; CHENG, Y.; WAN, Y.; LIU, Y.; ZHU, Y.; LIN, X.; CHENG, P.; RUAN, R. Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent, **Bioresource Technology**, v. 156, p. 267-274, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.038>.

BRANCA, C.; GIUDICIANNI, P.; BLASI, C. D. GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood, **Industrial & engineering chemistry research**, v. 42, n. 14, p. 3190-3202, 2003, <https://doi.org/10.1021/ie030066d>.

BRIDGWATER, A, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p. 87–102, 2003, [https://doi.org/10.1016/s1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/s1385-8947(02)00142-0)

BRIDGWATER, A, V, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass, **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 4(1), p. 1-73, 2000, [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6).

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass, **Organic geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, 1999, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5)

BROWN, R. C. Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power, In: **Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals, and power**, John Wiley & Sons, 2011, <https://doi.org/10.1002/9781119990840.ch1>

BROWN, R. C.; WANG, K. **Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology**, Londres: Royal Society of Chemistry, 2017, 291p, <https://doi.org/10.1039/9781788010245>.

BROWN, R. C. Introduction to thermochemical processing of biomass into fuels, chemicals, and power, **Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power**, p, 1-12, 2011, <https://doi.org/10.1002/9781119417637.ch1>.

BUDARIN, V. L.; SHUTTLEWORTH, P. S.; BRUYN, M.; FARMER, T. J.; GRONNOW, M. J.; PFALTZGRAFF, L.; MACQUARRIE, D. J.; CLARK, J. H. The potential of microwave technology for the recovery, synthesis and manufacturing of chemicals from bio-wastes, **Catalysis Today**, v. 239, p. 80-89, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.058>.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira, **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300007>.

BUTTRESS, A. J.; BINNER, E.; YI, C.; PALADE, P.; ROBINSON, J. P.; KINGMAN, S. W. Development and evaluation of a continuous microwave processing system for hydrocarbon removal from solids. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 215-222. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.030>

CARDOSO, A. L. Pirólise lenta de secagem de eucalipto para obtenção de bio-óleo e carvão, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria – Santa Maria – RS, 2004. <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/10523>.

CARDOSO, C.R.; OLIVEIRA, T.J.P.; SANTANA JUNIOR, J.A.; ATAÍDE, C.H. Physical characterization of sweet sorghum bagasse, tobacco residue, soy hull and fiber sorghum bagasse particles: Density, particle size and shape distributions, *Powder Technology*, v. 245, p.105-114, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.029>

CARPENTER, D.; WESTOVER, T. L.; CZERNIK, S.; JABLONSKI, W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors, *Green Chem*, v. 16, n. 2, p. 384-406, 2014, Royal Society of Chemistry (RSC), <http://dx.doi.org/10.1039/c3gc41631c>.

CARRIER. M.; LOPPINET-SERANI. A.; DENUX. D.; LASNIER. J. M.; HAMPICHAVANT. F.; CANSSELL. F.; AYMONIER. C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass, *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 298–307, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>

CHANDRASEKARAN, S.; RAMANATHAN, S.; BASAK, T. Microwave Material Processing – A Review, *AIChE Journal*, p. 1-34, 2011.

CHEN, D.; LIU, D.; ZHANG, H.; CHEN, Y.; LI, Q. Bamboo pyrolysis using TG–FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. *Fuel*. v. 148. p. 79-86. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.092>.

CHEN, X.; YU, J.; ZHANG, Z.; LU, C. Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw, *Carbohydrate Polymers*, v. 85, n. 1, p. 245–250, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.02.022>.

CHEN, X.; CHEN, Y.; YANG, H.; WANG, X.; CHE, Q.; CHEN, W.; CHEN, H. Catalytic fast pyrolysis of biomass: selective deoxygenation to balance the quality and yield of bio-oil, *Bioresource technology*, v. 273, p. 153-158, 2019,

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.008>.

CHEN, X.; LI, S.; LIU, Z.; CHEN, Y.; YANG, H.; WANG, X.; CHEN, H. Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO. **Bioresource technology**, v. 287, p. 121-493, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121493>.

CHOI, Y. S.; LEE, K. H.; ZHANG, J.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H. Manipulation of chemical species in bio-oil using in situ catalytic fast pyrolysis in both a bench-scale fluidized bed pyrolyzer and micropyrolyzer, **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 256-264, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.07.017>.

JÚNIOR, L. F. C.; VALENTE, G. D. F. S.; SILVA, M. D. M. C. Modelling Of The Extraction Of Phenolic Compounds From Beer Malt Bagasse Using Artificial Neural Network / Modelagem De Extração De Compostos Fenólicos De Bagaço De Malte De Cervejaria Usando Redes Neurais Artificiais, **Brazilian Journal Of Development**, v. 6, n. 9, p. 74010-74023, 2020, <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv6n9-746>.

COSTA, Jorge Alberto Vieira *et al*, The role of biochemical engineering in the production of biofuels from microalgae, **Bioresource Technology**, [S,L,], v, 102, n, 1, p, 2-9, jan, 2011, Elsevier BV, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.014>,

CZERNIK, S.; JOHNSON, D, K.; BLACK, S, Stability of wood fast pyrolysis oil, **Biomass And Bioenergy**, Elsevier, v, 7, n, 1-6, p, 187-192, 1994, [http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534\(94\)00058-2](http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534(94)00058-2).

DEMIRBAS, A, Biorefineries: Current activities and future developments, **Energy Conversion and Management**, v, 50(11), p, 2782–2801, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.035>

DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis, **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 6, p. 591-597, 2007, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.010>.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables, *Journal of Quality Technology*, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980, <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>.

DHYANI, V.; BHASKAR, T, Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels, **Pyrolysis of Biomass**, p. 217–244, 2019, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816856-1,00009-9>

DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review, *Energies*, v. 6(1), p. 514– 538, 2013, <https://doi.org/10.3390/en6010514>

DINIZ, Juraci, **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**, 2005, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J.A.; FERNÁNDEZ, Y.; PIS, J.J.; NABAIS, J.M; CARROTT, P.J.M.; CARROTT, M.M.L; 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, p. 128-135, 2007, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2006.08.003>.

DU, Z.; LI, Y.; WANG, X.; WAN, Y.; CHEN, Q.; WANG, C.; LIN, X.; LIU, Y.; CHEN, P.; RUAN, R., Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production, **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4890-4896, 2011, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.055>.

EFFENDI, A.; GERHAUSER, H.; BRIDGWATER, A. V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 8, p. 2092–2116, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.04.008>.

ENCICLOPÉDIA BRITANNICA. Electromagnetic Spectrum. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/electromagnetic-spectrum> Acessado em 30 de janeiro de 2022.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**, Walter de Gruyter, 2011.

FERNÁNDEZ DÍEZ, Y.; ARENILLAS DE LA PUENTE, A.; MENÉNDEZ DÍAZ, J.A. **Microwave heating applied to pyrolysis**, InTech, 2011.

FLORIDA STATE UNIVERSITY. Interactive Tutorials: Basic Electromagnetic Wave Properties. 2016.

FODAH, A. E. M.; GHOSAL, M. K.; BEHERA, D. Bio-oil and biochar from microwave-assisted catalytic pyrolysis of corn stover using sodium carbonate catalyst, **Journal of the Energy Institute**, v. 94, p. 242-251, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.09.008>.

FU, P.; BAI, X.; YI, W.; LI, Z.; LI, Y. Fast pyrolysis of wheat straw in a dual concentric rotary cylinder reactor with ceramic balls as recirculated heat carrier, **Energy Conversion and Management**, v. 171, p. 855-862, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.035>.

Galván-Ruiz, M.; Hernández, J.; Baños, L.; Noriega-Montes, J., Rodríguez-García, M. E. Characterization of calcium carbonate, calcium oxide, and calcium hydroxide as starting point to the improvement of lime for their use in construction. **Journal of Materials in civil Engineering**, v. 21(11), p. 694-698, 2009, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2009\)21:11\(694\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:11(694))

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S.T. Renewable energy—traditional biomass vs. modern biomass, **Energy Policy**, v. 32, n. 6, p. 711-714, 2004, [http://dx.doi.org/10.1016/s0301-4215\(02\)00340-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0301-4215(02)00340-3).

GUÉNIN, E. **Microwave Engineering of Materials: from Mesoscale to Nanoscale**, Taylor & Francis Group, LCC, 2016, <https://doi.org/10.1201/b19904>

GUO, X. J.; WANG, S. R.; WANG, K. G.; QIAN, L. I. U.; LUO, Z.Y. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis, **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 42–46, 2010, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60019-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60019-9).

HACKE, K.E. Microwave energy for mineral treatment processes -a brief review, *Int, J, Miner, Process*, v. 57, p. 1-24, 1999, [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00009-5)

HAN, L.; WANG, Q.; MA, Q.; YU, C.; LUO, Z.; CEN, K. Influence of CaO additives on wheat-straw pyrolysis as determined by TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.88(2), p. 199-206, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.04.007>

HERACLEOUS, E.; PACHATOURIDOU, E.; HERNÁNDEZ-GIMÉNEZ, A. M.; HERNANDO, H.; FAKIN, T.; PAIONI, A. L., BALDUS, M.; SERRANO, D. P.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M.; LAPPAS, A. A. Characterization of deactivated and regenerated zeolite ZSM-5-based catalyst extrudates used in catalytic pyrolysis of biomass, **Journal of Catalysis**, v. 380, p. 108–122, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.019>

HILL, J. M.; MARCHANT, T. R. Modelling microwave heating, **Applied Mathematical Modelling**, v. 20, n. 1, p. 3-15, 1996, [http://dx.doi.org/10.1016/0307-904x\(95\)00107-u](http://dx.doi.org/10.1016/0307-904x(95)00107-u).

HU, M.; ZHANG, H.; YE, Z.; MA, J.; CHEN, Z.; WANG, J.; PAN, Z. Thermogravimetric kinetics and pyrolytic tri-state products analysis towards insights into understanding the pyrolysis mechanism of *Spirulina platensis* with calcium oxide, **Renewable Energy**, v. 184, p. 498-509, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.11.085>

HUANG, Y.F.; KUAN, W.H.; LO, S.L.; LIN, C.F., Total recovery of resources and energy from rice straw using microwave-induced pyrolysis, **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8252-8258, 2008, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.026>.

HUBER, G. W.; MCCLELLAND, D. J.; AZARPIRA, A.; RALPH, J.; LUO, Z.; CHEN, W. Low temperature hydrogenation of pyrolytic lignin over Ru/TiO₂: 2D HSQC and ¹³C NMR study of reactants and products, **Green Chemistry**, v. 18(1), p. 271-281, 2016, <https://doi.org/10.1039/C5GC02286J>

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A.; ANTONAKOU, E. V.; PAPAZISI, K. M.; LAPPAS, A. A.; ATHANASSIOU, C. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13(4), p. 750–762, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.01.004>.

JÚNIOR, L. F. C.; VALENTE, G. D. F. S.; SILVA, M. D. M. C. Modelling of the extraction of phenolic compounds from beer malt bagasse using artificial neural network. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, p. 74010-74023, 2020, <https://doi.org/10.34117/bjdv6n9-746>.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>.

KHOSRAVANIPOUR, A.; SOLOMATNIKOVA, O.; DROGUI, P. A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading, **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 8, p. 739–773, 2018, <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0320-z>.

KIMURA, L. M, **Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa**, 2009, 105 f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009, <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15138>

KUAN, W. H.; HUANG, Y. F.; CHANG, C. C.; LO, S. L. Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse by using microwave heating, *Bioresource technology*, 146, 324-329, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.079>.

LANGE, J. Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics, **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, v. 1, n. 1, p. 39-48, 2007, <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.7>.

LEADBEATER, N.E. **Microwave heating as a tool for sustainable chemistry**, CRC press, 2010.

LI, C.; ZHAO, X.; WANG, A.; HUBER, G. W.; ZHANG, T. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels, **Chemical reviews**, v. 115, n. 21, p. 11559-11624, 2015, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>.

LI, J.; DAI, J.; LIU, G.; ZHANG, H.; GAO, Z.; FU, J.; HE, Y.; HUANG, Y. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 94, p. 228-244, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.09.010>

LIU, S.; XIE, Q.; ZHANG, B.; CHENG, Y.; LIU, Y.; CHEN, P.; RUAN, R. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of corn stover and scum for bio-oil production with CaO and HZSM-5 as the catalyst, **Bioresource Technology**, 204, 164-170, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.085>

LIU, S.; ZHANG, Y.; FAN, L.; ZHOU, N.; TIAN, G.; ZHU, X.; CHENG, Y.; WANG, Y.; LIU, Y.; CHEN, P.; RUAN, R.; Bio-oil production from sequential two-step catalytic fast microwave-assisted biomass pyrolysis, **Fuel**, v. 196, p. 261-268, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.116>

LOPES, G. K.; ZANELLA, H. G.; SPESSATO, L.; RONIX, A.; VIERO, P.; FONSECA, J. M.; ALMEIDA, V. C. Steam-activated carbon from malt bagasse: optimization of preparation conditions and adsorption studies of sunset yellow food dye, **Arabian Journal Of Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 103001 2021 <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103001>

LORA, E. E. S.; ANDRADE, R. V.; ÁNGEL, J. D. M.; LEITE, M. A. H.; ROCHA, M. H.; SALES, C. A. V. B.; CORAL, D. D. S. O. Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis, **Biocombustíveis, Editora Integrada**, v.

1, 2012.

LU, Q.; XIONG, W. M.; LI, W.Z.; GUO, Q. X.; ZHU, X. F. Catalytic pyrolysis of cellulose with sulfated metal oxides: a promising method for obtaining high yield of light furan compounds, **Bioresource technology**, v. 100(20), p. 4871-4876, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.068>.

LU, Q.; LI, W.Z.; ZHU, X. F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils, **Energy Conversion and Management**, v. 50(5), p. 1376–1383, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>

MACHADO, L. M.; LÜTKE, S. F.; PERONDI, D.; GODINHO, M.; OLIVEIRA, M. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Simultaneous production of mesoporous biochar and palmitic acid by pyrolysis of brewing industry wastes, **Waste Management**, v. 113, p. 96-104, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.038>.

MAI, I.; BALZARETTI, N.M.; SCHMIDT, J. E. Utilizando um Forno de Microondas e um Disco Rígido de um Computador como Laboratório de Física, Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física, v. 18(6), p. 1-89, 2007.

MARTÍN, M, T., SANZ, A,B; NOZAL L., CASTRO, F,; ALONSO, R,; AGUIRRE, J,L; GONZÁLEZ,S,D; MATÍA,M,P; NOVELLA, J,L; PEINADO, M,; VAQUERO, J,J, Microwave-assisted pyrolysis of Mediterranean forest biomass waste: bioproduct characterization, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, p. 278-285, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.07.024>.

MEIER, D, New methods for chemical and physical characterization and round robin testing, **Fast pyrolysis of biomass: a handbook**, v. 1, p. 92-101,1999.

MELLIGAN. F.; HAYES. M. H. B.; KWAPINSKI. W.; LEAHY. J. J. Hydro-Pyrolysis of Biomass and Online Catalytic Vapor Upgrading with Ni-ZSM-5 and Ni-MCM-41. **Energy Fuels**. v. 26. p. 6080-6090, 2012, <https://doi.org/10.1021/ef301244h>.

MEREDITH R. Engineers' Handbook of industrial microwave heating. London. Institute of Electrical Engineers, 1998.

METAXAS. A.C.; MEREDITH. R.J. Industrial Microwave Heating. Power Engineering Series 4. Peter Peregrinus Ltd. (1993)

MIURA, M.; KAGA, H.; SAKURAI, A.; KAKUCHI, T.; TAKAHASHI, K. Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 71, n. 1, p. 187-199, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00087-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00087-1).

MOHAMED, B. A.; KIM, C.S.; ELLIS, N.; BI, X. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of switchgrass for improving bio-oil and biochar properties. **Bioresource technology**, v. 201, p. 121-132, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.096>

MONTESANTOS, N.; MASCHIETTI, M. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Lignocellulosic Bio-Oils: the potential of fuel upgrading and chemical recovery. **Energies**, v. 13, n. 7, p. 1600, 2020, <http://dx.doi.org/10.3390/en13071600>.

MOTA. Ana Carolina Silva. Propriedades dielétricas e cinética de secagem de cascalhos de perfuração de poços de petróleo e gás utilizando micro-ondas. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1127>.

MUJUMDAR. A.S. Handbook of Industrial Drying. Taylor & Francis Group. 2007.

MUSSATTO. S. I. Brewer's spent grain: a valuable feedstock for industrial applications. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94(7). p. 1264-1275, 2014, <https://doi.org/10.1002/jsfa.6486>.

MUTSENGERERE. S.; CHIHOBHO. C.H.; MUSADEMBA. D.; NHAPI. I. A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 104, p. 328-336, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.030>.

NAMAZI. A.B.; ALLEN. D.G.; JIA.C.Q. Probing microwave heating of lignocellulosic biomasses. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 121-128, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.009>.

NIGAM. P. S. An overview: Recycling of solid barley waste generated as a by-product in distillery and brewery. **Waste Management**, v. 62, p. 255-261, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.018>.

OGATA, B. H. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, T. J. P. Pirólise rápida de casca de soja: desenvolvimento do reator de leito fluidizado. análise do bio-óleo produzido e do vapor obtido na pirólise analítica. 2015. 212 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2015. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15088>.

OMAR. R.; IDRIS. A.; YUNUS. R.; KHALID. K.; ISMA. M.I. A. Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1536-1544, 2011, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.023>.

PAKDEL. H.; ROY. C.; AMEN-CHEN. C.; ROY. C. Phenolic compounds from vacuum pyrolysis of wood wastes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 75, n. 1, p. 121–126, 1997, <https://doi.org/10.1002/cjce.5450750119>.

PANDEY. A.; BHASKAR. T.; STÖCKER. M.; SUKUMARAN. R. (2015). Recent advances in thermochemical conversion of biomass.

PARIKH. J.; CHANNIWALA. S. A.; GHOSAL. G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487-494, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>

PENG, F.; PENG, P.; XU, F.; SUN, R. C. Fractional purification and bioconversion of

hemicelluloses. **Biotechnology Advances**. v. 30, n. 4, p. 879–903, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.018>.

PETRI JÚNIOR. Irineu. Secagem por micro-ondas na descontaminação de cascalhos de perfuração. 2014. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2014. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2014.345>

PETRI JÚNIOR. Irineu. Descontaminação de cascalhos de perfuração utilizando um secador micro-ondas semi-industrial em regime contínuo. 2017. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2017. Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2017.180>

POZAR. D. M. Microwave Engineering. United States: John Wiley & Sons. Inc. 1998.

POZAR. D.M. Microwave Engineering. 3 ed. USA: John Wiley & Sons Ltda. 2005.

QU, T.; GUO, W.; SHEN, L.; XIAO, J.; ZHAO, K. Experimental Study of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose. Cellulose. and Lignin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 10424–10433, 2011, <https://doi.org/10.1021/ie1025453>.

GUO Q.; YANG L.; WANG K.; XU X.; WU M.; ZHANG X. Effect of hydration-calcination CaO on the deoxygenation of bio-oil from pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. **International Journal of Green Energy**, v. 1614, p. 1179-1188, 2019, <https://doi.org/10.1080/15435075.2019.1671393>.

RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, S. Comparative study on chemical composition of various biomass species. **RSC Advances**. v. 3, n. 12, p. 3946–3956, 2013. DOI: [10.1039/C3RA22958K](https://doi.org/10.1039/C3RA22958K) (Paper)

RATTANADECHO, P. The simulation of microwave heating of wood using a rectangular waveguide: influence of frequency and sample size. **Chemical Engineering Science**, v.61, p. 4798-4811, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.03.001>.

RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; EICHCHORN, S.E. *Biologia vegetal*. 6° Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 2001.

REZAEI, P. S.; SHAFAGHAT, H.; DAUD, W. M. A. W. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: a review. **Applied Catalysis A: General**. v. 469, p. 490-511, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.036>.

RODIAS, E.; AIVAZIDOU, E.; ACHILLAS, C.; AIDONIS, D.; BOCHTIS, D. Water-Energy-Nutrients Synergies in the Agrifood Sector: a circular economy framework. **Energies**. v. 14, n. 1, p. 159. 2020, <http://dx.doi.org/10.3390/en14010159>.

RODRIGUEZ, N.; ALONSO, M.; GRASA, G.; ABANADES, J. C. Heat requirements in a calciner of CaCO₃ integrated in a CO₂ capture system using CaO. **Chemical Engineering Journal**, v. 138(1-3), p. 148-154, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.005>.

RONIX, A.; PEZOTI, O.; SOUZA, L. S.; SOUZA, I. P.; BEDIN, K. C.; SOUZA, P. S.; ALMEIDA, V. C. Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4841–4849, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.035>.

ROSSI, Raíssa Aparecida da Silveira. Hidropirólise solar da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* combinada com o precursor catalítico tipo Hidrotalcita. 2020. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2020. DOI <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2008>

SAHOO, D.; REMYA, N. Influência dos parâmetros operacionais na pirólise de microondas da casca de arroz: produção de biochar, rendimento de energia e propriedade de biochar. **Biomass Conv. Bioref.**, 2020, <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00914-8>

SÁNCHEZ, C. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 185–194, 2009,

<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.001>.

SANTANA JÚNIOR, J. A.; MENEZES, A. L.; ATAÍDE, C. H. Catalytic upgrading of fast hydrolysis vapors from industrial Kraft lignins using ZSM-5 zeolite and HY-340 niobic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 144, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104720>

SCHIFFMANN, R.R. Food products development for microwave processing. **Food Technology**. v. 40. p. 94-98. 1986. ISSN : 0015-6639.

SHANG, H. ; LU, R.; SHANG, L.; ZHANG, W. Effect of additives on the microwave-assisted pyrolysis of sawdust. **Fuel Processing Technology**, v. 131, p. 167-174, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.025>.

SILVA, Amanda Carla Ribeiro da. Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho: seletividade dos catalisadores HZSM-5 e H β para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. 2020. 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2020. Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.293>.

SIMÃO, Bárbara Lopes. Pirólise de Spirulina maxima: valores de energia de ativação e catálise in-situ aumentando a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos. 2017. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.89>.

SINGH, A.; TUTEJA, S.; SINGH, N.; BISHNOI, N. R. Enhanced saccharification of rice straw and hull by microwave-alkali pretreatment and lignocellulolytic enzyme production. **Bioresource Technology**. v. 102, n. 2, p. 1773–1782, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.113>.

STARCK, A.V.; MUHLBAUER, A.; KRAMER, C. Handbook of thermoprocessing technologies: fundamental processes component safety. Vulkan-Verlag. 2005.

SUMPRASIT, N.; WAGLE, N.; GLANPRACHA, N.; ANNACHHATRE, A. P. Biodiesel and biogas recovery from *Spirulina platensis*. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 119, p. 196-204, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.11.006>

SURIAPPARAO, D. V.; VINU, R. Biomass waste conversion into value-added products via microwave-assisted Co-Pyrolysis platform. **Renewable Energy**. v. 170, p. 400-409, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.010>.

SURIAPPARAO, D. V.; PRADEEP, N.; VINU, R. Bio-Oil Production from *Prosopis juliflora* via Microwave Pyrolysis. **Energy & Fuels**. v. 29, n. 4, p. 2571-2581, 2015. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00357>.

SUTTON W. H. Microwave processing of ceramic materials. *Ceramic Bulletin*. v. 68. n. 2. 1989. p. 376-386.

THOSTENSON, E.T.; CHOU, T.W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites: Part A*. 30, p. 1055-1071, 1999, [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00020-2)

VAMVUKA. D. Bio-oil solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes-An overview. **International Journal of Energy Research**. v. 35, n. 10, p. 835-862, 2011, <http://dx.doi.org/10.1002/er.1804>.

VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel**. v. 82, p. 1949–1960, 2003, [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00153-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00153-4).

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**. v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.

VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals. kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**. v. 35,

n. 1, p. 232-242, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2009.04.019>.

VIEIRA, Giovana Picoli. Estudo de pirólise catalítica de bagaço de malte em leito fixo. 2019. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2020.

VOS, B.; MOSMAN, J.; ZHANG, Y.; POELS, E.; BLIEKI, A. Impregnated carbon as a susceptor material for low loss oxides in dielectric heating. **Journal of Materials Science**. v. 38, p.173–182, 2003, <https://doi.org/10.1023/A:1021138505264>.

WAN, S.; WANG, Y. A review on ex situ catalytic fast pyrolysis of biomass. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. v. 8(3), p. 280-294, 2014, <https://doi.org/10.1007/s11705-014-1436-8>.

WANG, D.; XIAO, R.; ZHANG, H.; HE, G. Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA–FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 89, n. 2, p. 171-177, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.008>.

WANG, S.; GUO, X.; WANG, K.; LUO, Z. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 91. n. 1. p. 183–189. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.006>.

WANG, X.; XU, J.; LIU, J.; LIU, J.; XIA, F.; WANG, C.; LIU, W. Mechanism of Cr (VI) removal by magnetic greigite/biochar composites. *Science of The Total Environment*. v.700, p. 134-414. 2011, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134414>.

WANG, Y.; WU, L.; WANG, C.; YU, J.; YANG, Z. Investigating the influence of extractives on the oil yield and alkane production obtained from three kinds of biomass via deoxy-liquefaction. **Bioresource technology**. v. 102(14), p. 7190-7195, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.060>.

WEGER, A.; JUNG, R.; STENZEL, F.; HORNING, A. Optimized Energetic Usage of

Brewers' Spent Grains. *Chemical Engineering Technology*. v. 40, p. 306-312. 2017. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600186>.

XAVIER, Thiago Padovani. Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leite de jorro cônico. 2016. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2016.80>

XIE, Q.; ADDY, M.; LIU, S.; ZHANG, B.; CHENG, Y.; WAN, Y.; LI, Y.; LIU, Y.; LIN, X.; CHEN, P.; RUAN, R. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of microalgae and scum for bio-oil production. *Fuel*. v. 160. p. 577-582. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.020>.

YAGMUR, E.; OZMAK, M.; AKTAS, Z. A Novel Method for Production of Activated Carbon from Waste Tea by Chemical Activation with Microwave Energy. *Fuel*. v. 87. n. 15-16. p. 3278-3285. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.005>.

YANG, S.; LIANG, J.; WANG, S.; WANG, H. High-fidelity investigation of thermochemical conversion of biomass material in a full-loop circulating fluidized bed gasifier. *Energy*. v. 224. p. 120093. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2021.120093>.

YIN, C.; KÆR, S. K.; ROSENDAHL, L.; HVID, S. L. Co-firing straw with coal in a swirl-stabilized dual-feed burner: Modelling and experimental validation. *Bioresource Technology*. v. 101. n. 11. p. 4169–4178. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.018>.

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

YONGBIN, J.; JIEJIE, H.; YANG, W. Effects of calcium oxide on the cracking of coal tar in the freeboard of a fluidized bed. *Energy & fuels*. v. 18. n. 6. p. 1625-1632. 2004.

<https://doi.org/10.1021/ef034077v>

YU, Y.; LI, X.; SU, L.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H. The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*. v. 447-448. p. 115–123. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.012>

ZHANG, B.; ZHANG, J. Influence of reaction atmosphere (N₂, CO, CO₂, and H₂) on ZSM-5 catalyzed microwave-induced fast pyrolysis of medicinal herb residue for biofuel production. *Energy & Fuels*. v. 31. n. 9. p. 9627-9632. 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02106>

ZHANG, H.; XIAO, R.; HUANG, H.; XIAO, G. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*. v. 100(3). p. 1428–1434. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.031>

ZHANG, J.; TIAN, Y.; ZHU, J.; ZUO, W.; YIN, L.; Characterization of nitrogen transformation during microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. v. 105. p. 335-341. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.021>

ZHANG, Y.; CHEN, P.; LIU, S.; PENG, P.; MIN, M.; CHENG, Y.; RUAN, R. Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis – A review. *Bioresource Technology*. v. 230. p. 143–151. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.046>

ZHANG, Y.; CHEN, P.; LIU, S.; FAN, L.; ZHOU, N.; MIN, M.; CHENG, Y.; PENG, P.; ANDERSON, E.; WANG, Y.; WAN, Y.; LIU, Y.; LI, B.; RUAN, R. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for bio-oil production: a review of the operation parameters. *Journal of Energy Resources Technology*. v. 140. n. 4. 2018. <https://doi.org/10.1115/1.4039604>.