



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



**ESTUDO DA PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE
BIOMASSAS ALTERNATIVAS PROVENIENTES DO CERRADO
BRASILEIRO**

REGINALDO JOSÉ CAVALLARO

Uberlândia – MG

abr/2025



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



**ESTUDO DA PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE
BIOMASSAS ALTERNATIVAS PROVENIENTES DO CERRADO
BRASILEIRO**

REGINALDO JOSÉ CAVALLARO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito necessário à obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo

Coorientador: Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte

Uberlândia – MG

abr/2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C377e
2025 Cavallaro, Reginaldo José, 1968-
 Estudo da pirólise assistida por micro-ondas de biomassas alternativas
 provenientes do Cerrado brasileiro [recurso eletrônico] / Reginaldo José
 Cavallaro. - 2025.

Orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.

Coorientador: Cláudio Roberto Duarte.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de
Pós-graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.5048>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia Química. I. Barrozo, Marcos Antonio de Souza
(Orient.). II. Duarte, Cláudio Roberto (Coorient.). III. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química. IV. Título.

CDU: 66.0

André Carlos Francisco
Bibliotecário-Documentalista - CRB-6/3408



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secpgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 6/2025, PPGEQ				
Data:	14 de abril de 2025	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:08
Matrícula do Discente:	12023EQU007				
Nome do Discente:	Reginaldo José Cavallaro				
Título do Trabalho:	Estudo da pirólise assistida por micro-ondas de biomassas alternativas provenientes do cerrado brasileiro				
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				
ODS-ONU:	ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: José Roberto Delalibera Finzer - PPGEQ/UNIUBE, Kássia Graciele dos Santos - DEQ/UFTM, Ricardo Corrêa de Santana - PPGEA/UFU, Marina Seixas Pereira - PPGEQ/UFU, Claudio Roberto Duarte - PPGEQ/UFU, coorientador, e Marcos Antonio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU, orientador do candidato.

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

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

Aprovado

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

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 14/04/2025, às 16:08, 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 **Ricardo Correa de Santana, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/04/2025, às 16:08, 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 **Marina Seixas Pereira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/04/2025, às 16:09, 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 14/04/2025, às 16:09, 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 14/04/2025, às 16:09, 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 **José Roberto Delalibera Finzer, Usuário Externo**, em 14/04/2025, às 16:09, 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 **6253615** e o código CRC **4FBE9E8B**.

Aos meus queridos pais, Aristides Cavallaro e Nair Zilli Cavallaro,

Penso que nenhuma palavra seria capaz de expressar a gratidão e o carinho que sinto por vocês, que continuam presentes em minha vida, embora não estejam mais fisicamente. A ausência de vocês é uma perda inestimável que marcou profundamente esta trajetória, pois ocorreu ao longo dela. Lembro-me das vezes em que conversava e explicava o que estava fazendo na Universidade, e o pai dizia: "Mas você não é engenheiro? Por que quer ser médico, doutor?"

Desde os primeiros passos até esta conquista, foram vocês que me ensinaram o significado da dedicação, do esforço e da resiliência. Cada incentivo, cada gesto de carinho e cada sacrifício que fizeram ao longo da jornada foram fundamentais para que eu chegasse até aqui. Lembro-me dos relatos, das vezes em que foram dormir com fome para que os filhos pudessem estudar e ter dignidade.

Se hoje realizo esta conquista, é porque encontrei em vocês a força para seguir em frente e batalhar contra os desafios, por mais difíceis que fossem. Obrigado por me ensinarem que o conhecimento é um legado valioso.

Dedico esta conquista a vocês, com toda a minha gratidão.

AGRADECIMENTOS

Chegar até aqui foi uma jornada desafiadora, repleta de aprendizados, dificuldades e superações. Este trabalho é o resultado de inestimáveis apoios de pessoas que, de diversas formas, contribuíram para que este momento se tornasse realidade.

Aos meus pais, minha eterna gratidão. Apesar de não estarem mais fisicamente presentes, suas lições de vida, amor incondicional e sacrifícios foram fundamentais para que eu chegasse até aqui. Lembro-me de cada gesto de incentivo, cada renúncia feita em prol da minha educação e cada palavra de motivação que me impulsionou a seguir em frente. Esta conquista também pertence a vocês.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo, agradeço imensamente pelos conselhos valiosos, paciência e pela orientação acadêmica que me ajudou a amadurecer como pesquisador. Ao Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte pelas discussões, para melhorias do equipamento. Aos professores e coordenação que contribuíram com seus vasto conhecimentos e experiências.

Aos colegas de laboratório e amigos que compartilharam comigo essa jornada, sou grato por cada troca de conhecimento, pelo apoio nos diversos momentos e pelas inúmeras discussões que enriqueceram este trabalho. O ambiente acadêmico se tornou mais leve e enriquecedor graças a vocês.

À minha família, Sandra Afonso de Castro pelo suporte emocional e as palavras de encorajamento que foram fundamentais para que eu não desistisse.

A Deus, a quem recorri em oração nos meus momentos de fragilidade e fui ouvido.

Por fim, agradeço ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) e ao IFSudesteMG (Instituto Federal Sudeste de Minas), em particular ao Campus Santos Dumont pelo incentivo à pesquisa e desenvolvimento. Sem esse suporte, a realização deste trabalho não teria sido possível.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para essa conquista, o meu mais sincero agradecimento.

“Conscientes de sua incompletude, o ser humano deve perceber a diversidade como valor, condição que viabiliza o surgimento do novo, uma vez que todos ganham com a convivência e a participação dos diferentes, num ambiente de reconhecimento e respeito ao outro.” Dra. Sandra Afonso de Castro (2015) – Advogada, Mestre em Educação, Empreendedora Social, Escritora.

Transformação da Biomassa

No calor do fogo, tudo se recria,
A biomassa entrega o que guardou.
Pirólise canta sua melodia,
E em formas novas, a vida voltou.

Bio-óleo, néctar da transformação,
Flui como sangue escuro da terra ferida.
Biocarvão renova o chão,
Fortalecendo a raiz escondida.

Assim o ciclo eterno se refaz,
Do velho ao novo, em pura conexão,
Na dança do fogo, o futuro se faz.

E tudo retorna em renovação,
Pirólise é arte que a vida conduz,
Do coração da matéria, renasce a luz.

RESUMO

Este trabalho investigou inicialmente a pirólise analítica do epicarpo de macaúba, do endocarpo de macaúba e de baru, da palha do café, biomassas do cerrado brasileiro, bem como da embalagem cartonada. A pesquisa avaliou a influência da temperatura e do uso de catalisadores, com foco no potencial dessas biomassas na geração de bio-óleo e biocarvão. Optou-se pelo uso do epicarpo de macaúba nas etapas subsequentes devido ao seu desempenho na pirólise analítica, especialmente em termos de rendimento e qualidade dos hidrocarbonetos, comparado às demais biomassas analisadas. O objetivo foi obter bio-óleo via pirólise assistida por micro-ondas, minimizando compostos oxigenados e nitrogenados. A caracterização do epicarpo de macaúba revelou um teor de umidade de 6,50%, com uma elevada fração de materiais voláteis (79,65%) e um baixo teor de cinzas (1,35%), características favoráveis para processos de pirólise. A análise elementar indicou que a biomassa é composta por 48,34% de carbono, 5,93% de hidrogênio e 43,69% de oxigênio, resultando em um poder calorífico superior de 18,25 MJ/kg. Os experimentos de pirólise não catalítica assistida por micro-ondas demonstraram um impacto significativo da temperatura na composição e no rendimento dos produtos, sendo que, a 550°C, obteve-se o maior rendimento de condensáveis (48,4%). Ainda, nessa condição, a composição do bio-óleo indicou uma elevada fração de compostos oxigenados (93,2%) e hidrocarbonetos (5,4%). Entre os hidrocarbonetos identificados, 62,2% eram aromáticos, 24,1% alcanos e 13,7% alcenos. O uso de catalisadores suportados em espuma de SiC modificou a distribuição química dos produtos e aprimorou a qualidade do bio-óleo. Na pirólise com leito único suportado na espuma de SiC, o óxido de cálcio (CaO) promoveu uma redução para 85,8% nos compostos oxigenados, aumentando os hidrocarbonetos para 14,2%. O resíduo de mineração de fosfato apresentou desempenho semelhante, reduzindo a fração de oxigenados para 86,2% e aumentando os hidrocarbonetos para 13,5%. O óxido de níquel suportado em nióbio (NiONb_2O_5) alcançou 12,0% de hidrocarbonetos, aumentando os compostos nitrogenados para 3,3%. O uso da zeólita resultou em 11,1% de hidrocarbonetos, enquanto o Nb_2O_5 produziu 10,9% de hidrocarbonetos e 3,6% de compostos nitrogenados. O uso de leito duplo de catalisadores suportados em espuma de SiC se mostrou promissor e satisfatório, com aumentos na produção de hidrocarbonetos. A combinação de CaO com resíduo de mineração promoveu a formação de 59,4% de hidrocarbonetos, sendo 37,6% aromáticos, 49,6% alcenos e 12,9% alcanos. A combinação de NiONb_2O_5 com resíduo de mineração gerou 61,7% de hidrocarbonetos, distribuídos em 29,2% de alcanos, 27,8% de alcenos, 38,4% de aromáticos e 4,5% de ciclanos. Já a associação de Nb_2O_5 com resíduo de mineração resultou na formação de 52,2% de hidrocarbonetos, com 25,1% de alcanos, 9,3% de alcenos, 57,7% de aromáticos e 7,9% de ciclanos. O biocarvão da pirólise assistida por micro-ondas exibiu alta estabilidade térmica, alto carbono fixo e baixo teor de cinzas, destacando-se para aplicações em solo, adsorção de poluentes e geração de energia.

Palavras chaves: epicarpo de macaúba; biomassa do cerrado; pirólise catalítica; pirólise com micro-ondas; bio-óleo.

ABSTRACT

This study initially investigated the analytical pyrolysis of macaúba epicarp, macaúba endocarp, baru endocarp, coffee husk—biomass from the Brazilian cerrado—as well as carton packaging. The research evaluated the influence of temperature and catalyst use, focusing on the potential of these biomass sources for bio-oil and biochar production. Macaúba epicarp was selected for subsequent stages due to its performance in analytical pyrolysis, particularly in terms of hydrocarbon yield and quality compared to the other biomass samples analyzed. The objective was to obtain bio-oil via microwave-assisted pyrolysis while minimizing oxygenated and nitrogenated compounds. The characterization of macaúba epicarp revealed a moisture content of 6.50%, a high volatile matter fraction (79.65%), and a low ash content (1.35%), which are favorable characteristics for pyrolysis processes. Elemental analysis indicated that the biomass is composed of 48.34% carbon, 5.93% hydrogen, and 43.69% oxygen, resulting in a higher heating value of 18.25 MJ/kg. Non-catalytic microwave-assisted pyrolysis experiments demonstrated a significant temperature effect on product composition and yield, with the highest condensable yield (48.4%) obtained at 550°C. Under these conditions, the bio-oil composition showed a high fraction of oxygenated compounds (93.2%) and hydrocarbons (5.4%). Among the identified hydrocarbons, 62.2% were aromatics, 24.1% alkanes, and 13.7% alkenes. The use of catalysts supported on a SiC foam bed modified the chemical distribution of the products and improved bio-oil quality. In pyrolysis with a single-layer bed supported on SiC foam, calcium oxide (CaO) reduced oxygenated compounds to 85.8%, increasing hydrocarbons to 14.2%. Phosphate mining residue exhibited a similar performance, reducing the oxygenated fraction to 86.2% and increasing hydrocarbons to 13.5%. Nickel oxide supported on niobium (NiONb₂O₅) achieved 12.0% hydrocarbons while increasing nitrogen-containing compounds to 3.3%. Zeolite use resulted in 11.1% hydrocarbons, whereas Nb₂O₅ produced 10.9% hydrocarbons and 3.6% nitrogen-containing compounds. The use of a dual-layer bed of catalysts supported on SiC foam proved promising and effective, enhancing hydrocarbon production. The combination of CaO with mining residue led to 59.4% hydrocarbons, distributed as 37.6% aromatics, 49.6% alkenes, and 12.9% alkanes. The combination of NiONb₂O₅ with mining residue generated 61.7% hydrocarbons, comprising 29.2% alkanes, 27.8% alkenes, 38.4% aromatics, and 4.5% cyclanes. Meanwhile, the association of Nb₂O₅ with mining residue resulted in 52.2% hydrocarbons, with 25.1% alkanes, 9.3% alkenes, 57.7% aromatics, and 7.9% cyclanes. The biochar from microwave-assisted pyrolysis exhibited high thermal stability, high fixed carbon content, and low ash content, making it suitable for applications in soil conditioning, pollutant adsorption, and energy generation.

Keywords: macaúba endocarp; cerrado biomass; catalytic pyrolysis; microwave-assisted pyrolysis; bio-oil.

Lista de Figuras

Figura 1.1 Matriz Energética Mundial – 2021.	4
Figura 1.2 Matriz Energética Brasileira – 2022.	5
Figura 2.1 Infográfico das aplicações das diferentes partes do fruto da macaúba	12
Figura 2.2 Processos de conversão da biomassa.	18
Figura 2.3 Desenho esquemático de um micro-pirolisador, adaptado.	21
Figura 2.4 Representação dos picos de uma substância analisada e uma não identificada	21
Figura 2.5 Espectro eletromagnético	22
Figura 2.6 Mecanismo de aquecimento convencional e por micro-ondas (Pelo autor)	23
Figura 2.7 Corte transversal da madeira após 3 minutos de irradiação de micro-ondas.	23
Figura 2.8 Diagrama esquemático da pirólise catalítica ex situ e in situ (pelo Autor).....	27
Figura 2.9 Trabalhos de conversão termoquímica de biomassa.....	35
Figura 3.1 Partes do fruto da Macaúba.....	39
Figura 3.2 Partes do fruto do Baru	40
Figura 3.3 (a) fruto do café (aberto e inteiro); (b) esquema com as partes do fruto do café....	40
Figura 3.4 Corte transversal de embalagem cartonada.....	40
Figura 3.5 Classificação atômica de combustíveis sólidos por razão H/C e O/C.	48
Figura 3.6 Pastilhas para análise FRX (a) epicarpo da macaúba; (b) biocarvão (EPM).....	51
Figura 3.7 Esquema da unidade de micropirólise.....	53
Figura 3.8 Cadinhos de micro-pirólise: (a) Cadinho, haste e porta cadinho; (b) Cadinho no porta cadinho; (c) Esquema para pirólise catalítica; (d) Esquema para pirólise não catalítica.	55
Figura 3.9 Linha de pirólise por micro-ondas “Argileu Mendes”.....	56
Figura 3.10 Diagrama esquemático da unidade de pirólise.....	56
Figura 3.11 Reator de quartzo posicionado na câmara do micro-ondas.....	57
Figura 3.12 Interface do controlador PID.....	58
Figura 3.13 Esquema de ligação do controlador PID de comando do micro-ondas	58
Figura 3.14 Espuma de carvão de SiC em forma de disco.....	59
Figura 3.15 Partes do dispositivo de montagem da espuma de SiC	61
Figura 3.16 Esquema de montagem da espuma de SiC.....	61
Figura 3.17 Fracionamento do bio-óleo	62
Figura 4.1 Compostos obtidos durante pirólise não catalítica: (a) Endocarpo de Macaúba – ENM; (b) Epicarpo de Macaúba – EPM; (c) Endocarpo de Barú – ENB; (d) Palha de Café – PC; (e) Cartonagem Tetra Pak – CTP	66
Figura 4.2 Compostos identificados durante pirólise não catalítica agrupados em HC, nitrogenados e oxigenados	67
Figura 4.3 Compostos obtidos durante a pirólise catalítica: (a) Catalisador CaO; (b) Catalisador de resíduo de mineração; (c) Catalisador Nb ₂ O ₅ ; (d) Catalisador NiNb ₂ O ₅	70

Figura 4.4 Grupo de compostos identificados durante a pirólise catalítica: (a) Pirólise com catalisador CaO; (b) Pirólise com catalisador de resíduo de mineração de fosfato; (c) Pirólise com catalisador Nb ₂ O ₅ ; (d) Pirólise com catalisador NiNb ₂ O ₅ .	72
Figura 4.5 Classes de hidrocarbonetos identificadas: (a) Catalisador CaO; (b) Catalisador de resíduo de mineração de fosfato; (c) Catalisador Nb ₂ O ₅ ; (d) Catalisador NiNb ₂ O ₅ .	75
Figura 4.6 Superfícies de resposta para o rendimento de hidrocarbonetos da pirólise do epicarpo de macaúba (EPM) em função das variáveis independentes T°C e CF%: (a) Catalisador CaO; (b) Catalisador de resíduo de mineração de fosfato; (c) Catalisador Nb ₂ O ₅ ; (d) Catalisador NiNb ₂ O ₅ .	77
Figura 4.7 Comparação dos produtos da micro pirólise catalítica e não catalítica do (EPM).	78
Figura 4.8 Variação da fração dos compostos durante a micropirólise do EPM	79
Figura 4.9 Classificação da biomassa EPM no diagrama de van Krevelen	83
Figura 4.10 Curva TGA e DTG de decomposição da biomassa EPM	86
Figura 4.11 Efeito da temperatura na formação dos produtos da pirólise não catalítica do EPM assistida por micro-ondas	90
Figura 4.12 Efeito da temperatura na formação de oxigenados, nitrogenados e HC	91
Figura 4.13 Comparação da pirólise analítica e com micro-ondas, não catalítica, do EPM	92
Figura 4.14 Efeito da temperatura na formação de compostos funcionais do bio-óleo obtido por pirólise assistida por micro-ondas, não catalítica, do EPM.	93
Figura 4.15 Efeito da temperatura na formação dos tipos de HC do bio-óleo	95
Figura 4.16 Efeito do leito simples de catalisador na formação dos produtos da pirólise a 550°C.	97
Figura 4.17 Efeito do leito simples de catalisadores na formação de compostos oxigenados, nitrogenados e HC	98
Figura 4.18 Efeito do leito único de catalisadores na formação de compostos funcionais	100
Figura 4.19 Efeito dos catalisadores leito único suportados em espuma de SiC na formação dos tipos de HC	102
Figura 4.20 Efeito do leito duplo de catalisadores na formação dos produtos da pirólise	104
Figura 4.21 Efeito do leito duplo de catalisadores na formação de oxigenados, nitrogenados e HC no bio-óleo	104
Figura 4.22 Efeito do leito duplo de catalisadores na formação dos grupos funcionais no bio-óleo	106
Figura 4.23 Efeito do leito duplo de catalisadores na formação dos tipos de HC	108
Figura 4.24 Comparação produtos da pirólise catalítica e não catalítica com micro-ondas	110
Figura 4.25 Classificação do carvão a várias temperaturas no diagrama de van Krevelen.	113
Figura 4.26 Espectrometria de infravermelho da biomassa e do biocarvão	114
Figura 4.27 MEV do EPM (in natura) ampliada: (a) 100x e (b) 500x, e do biocarvão ampliado (c) 100x e (d) 500x	118

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Processos termoquímicos para conversão de biomassa	18
Tabela 2.2 Tipos de pirólise e produtos obtidos.....	20
Tabela 2.3 Fluxo das micro-ondas nos tipos de materiais	24
Tabela 2.4 Composição e faixas de propriedades para diversos tipos de carvão	33
Tabela 3.1 Condições dos testes de pirólise analítica catalítica	54
Tabela 3.2 Identificação dos experimentos e dupla de catalisadores	60
Tabela 3.3 Condição experimental para a pirólise não catalítica assistida por micro-ondas ...	63
Tabela 4.1 Análise Imediata do EPM.....	81
Tabela 4.2 Composição Elementar de C, H e O do EPM.....	82
Tabela 4.3 Resultados encontrados na literatura para biomassa EPM	82
Tabela 4.4 Valores da razão para H/C e O/C para várias biomassas.....	84
Tabela 4.5 Espectrometria de fluorescência de raios X (EPM).....	85
Tabela 4.6 Perda de massa durante Análise Termogravimétrica.....	88
Tabela 4.7 Pirólise não catalítica – Avaliação da granulometria	89
Tabela 4.8 Análise imediata do biocarvão de pirólise do EPM.....	112
Tabela 4.9 Razão atômica para o biocarvão em do EPM em diversas temperaturas	113
Tabela 4.10 Poder calorífico superior e inferior do biocarvão de pirólise do EPM.....	114
Tabela 4.11 Composição elementar de C, H, O do biocarvão do EPM	116

Lista de Símbolos

$V_{sólido}$ é o volume ocupado pelo sólido desconsiderando os espaços vazios.

m_c é a massa de cinzas após a combustão.

m_f é a massa final da amostra após secagem.

m_r é a massa remanescente após a volatilização dos compostos a uma temperatura definida.

$m_{sólido}$ é a massa do material.

ρ_{real} densidade do material (kg/m^3).

ϵ'' é a parte imaginária da permissividade relativa do material (permissividade dielétrica).

ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,854 \times 10^{-12} F/m$).

CF% teor de carbono (%).

C_p é a capacidade calorífica específica (J/kg·K).

CT% – Fração de cinzas

CTP – Papel cartão (Tetra Pak)

E – Intensidade do campo elétrico (V/m).

ENB – Endocarpo de barú

ENM – Endocarpo de macaúba

EPM – Epicarpo de macaúba

f é a frequência da radiação de micro-ondas (Hz).

FRX – Espectrometria de Fluorescência de raio X

H teor hidrogênio (%).

H/C Razão atômica de hidrogênio em relação ao carbono.

HC – Hidrocarboneto

k condutividade térmica do material (W/m·K).

MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

N teor nitrogênio (%).

O teor oxigênio (%).

O/C Razão atômica de oxigênio em relação ao carbono.

PCC – Planejamento Composto Central

PCI – Poder Calorífico Inferior (MJ/kg).

PCS – Poder Calorífico Superior (MJ/kg).

PID – Proporcional, Integral, Derivativo

Q – Potência volumétrica gerada pela absorção de micro-ondas (W/m^3).

S teor de enxofre (%).

T temperatura (K).

t tempo (s).

TGA – Termogravimetria

U% – Fração de umidade

V é o volume do material que está sendo aquecido (m^3).

VT% – Fração voláteis totais

P é a potência dissipada (W).

Sumário

RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 A Biomassa e os resíduos como matéria-prima para geração de energia	8
2.1.1 Baru (<i>Dipteryx alata vog.</i>).....	9
2.1.2 Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>)	11
2.1.3 Palha de Café.....	13
2.2 Composição da Biomassa.....	15
2.3 Tecnologias de Conversão Termoquímica.	18
2.4 Pirólise Analítica	20
2.5 Pirólise assistida por Micro-Ondas.....	22
2.6 Pirólise Catalítica	26
2.6.1 Catalisadores	28
2.6.2 Sítios ácidos de Brønsted e Lewis.	30
2.7 Produtos Obtidos com a Pirólise	31
2.7.1 Bio-Óleo	31
2.7.2 Biocarvão (Biochar)	32
2.7.3 Gás de pirólise (syngas)	34
2.7.4 Hidrocarbonetos e Compostos Funcionais	34
2.8 Trabalhos de conversão termoquímica na FEQUI/UFU	35
3 MATERIAL E MÉTODOS	39
3.1. Materiais.....	39
3.1.1 Biomassas	39
3.1.1.1 Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>).....	39
3.1.1.2 Baru (<i>Dipteryx alata Vog.</i>)	40
3.1.1.3 Palha de Café	40
3.1.1.4 Embalagens Cartonadas	40
3.1.2 Catalisadores	41
3.1.2.1 Método de preparo do catalisador CaO	41
3.1.2.2 Método de preparo do catalisador Resíduo de Mineração de Fosfato	41
3.1.2.3 Método de preparo do catalisador Nb ₂ O ₅ e Zeólita	42
3.1.2.4 Método de preparo do catalisador NiONb ₂ O ₅	42

3.2. Preparo e Caracterização da Biomassa.....	42
3.2.1 Moagem e Classificação das Partículas de Biomassa.....	43
3.2.2 Determinação do Teor de Umidade – U%.....	43
3.2.3 Determinação do Teor de Cinzas Totais – CT%	43
3.2.4 Determinação do teor de Voláteis Totais – VT%.....	44
3.2.5 Determinação do teor de Carbono Fixo – CF%.....	44
3.2.6 Poder Calorífico	45
3.2.7 Composição Elementar de C, H e O	46
3.2.8 Classificação atômica – Diagrama de van Krevelen	48
3.2.9 Massa específica da biomassa e do biocarvão	49
3.2.10 Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX).....	50
3.2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
3.2.12 Termogravimetria (TGA)	52
3.2.13 Espectrofotometria Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	52
3.3. Pirólise Analítica	52
3.4. Pirólise assistida por Micro-ondas	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1. Micropirólise não catalítica e catalítica das biomassas	64
4.1.1 Micropirólise não catalítica das biomassas	64
4.1.1.1 Efeito da temperatura na formação de Hidrocarbonetos, Nitrogenados e Oxigenados na pirólise não catalítica.	67
4.1.2 Micro pirólise catalítica das biomassas	68
4.1.2.1 Formação de hidrocarbonetos, nitrogenados e oxigenados durante a micropirólise catalítica do EPM.....	71
4.1.2.2. Efeito da temperatura e do catalisador na distribuição de hidrocarbonetos durante micropirólise catalítica.....	74
4.1.2.3 Análise estatística dos rendimentos de hidrocarbonetos.....	75
4.1.3 Comparação da eficiência de desoxigenação da pirólise catalítica com a não catalítica do EPM	78
4.2. Caracterização da biomassa Epicarpo de Macaúba (EPM).....	80
4.2.1 Análise imediata do Epicarpo de Macaúba (EPM)	80
4.2.2 Composição elementar de C, H e O da biomassa.....	81
4.2.3 Classificação de van Krevelen para a biomassa EPM.....	83
4.2.4 Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI)	84
4.2.5 Espectrometria de fluorescência de raio X do EPM <i>in natura</i>	85
4.2.6 Análise termogravimétrica (TGA) da biomassa Epicarpo de Macaúba.....	86
4.3. Pirólise não catalítica assistida por micro-ondas do Epicarpo de Macaúba.....	88
4.3.1 Influência da granulometria do epicarpo de macaúba na pirólise não catalítica assistida por micro-ondas.....	88

4.3.2 Efeito da temperatura na pirólise não catalítica assistido por micro-ondas do EPM	89
4.3.2.1. Efeito da temperatura na formação dos produtos de pirólise não catalítica	89
4.3.2.2. Efeito da temperatura na formação de hidrocarbonetos, nitrogenados e compostos oxigenados no bio-óleo na pirólise não catalítica	91
4.3.2.3. Efeito da temperatura na formação dos compostos funcionais no bio-óleo	93
4.3.2.4 Efeito da temperatura na formação dos tipos de hidrocarbonetos	95
4.4. Pirólise catalítica assistida por micro-ondas do EPM	96
4.4.1. Leito único de catalisador (<i>ex situ</i>)	96
4.4.1.1. Efeito do leito único de catalisador na formação dos produtos de pirólise	97
4.4.1.2. Efeito do leito único de catalisadores na formação de hidrocarbonetos, nitrogenados e oxigenados	98
4.4.1.3. Efeito do leito único de catalisadores na formação dos compostos funcionais	99
4.4.1.4. Efeito dos catalisadores leito único na formação dos tipos de hidrocarbonetos	101
4.4.2. Leito duplo de catalisador (<i>ex situ</i>)	103
4.4.2.1 Formação dos produtos de pirólise	103
4.4.2.2 Efeito do leito duplo na formação de compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos	104
4.4.2.3. Efeito do leito duplo na formação dos compostos oxigenados no bio-óleo	106
4.4.2.4. Efeito do leito duplo de catalisadores na formação de hidrocarbonetos	108
4.5. Comparação da eficiência de desoxigenação na pirólise catalítica e não catalítica por micro-ondas	109
4.6. Caracterização do biocarvão da pirólise do epicarpo de macaúba	111
4.6.1 Análise imediata do biocarvão da pirólise	111
4.6.2. Composição de van Krevelen do biocarvão do EPM	113
4.6.3. Poder calorífico superior (PCS) e densidade do biocarvão	113
4.6.4 Espectroscopia de infravermelho da biomassa EPM e do biocarvão	114
4.6.5. Espectrometria de fluorescência de raio X (FRX) do biocarvão	116
4.6.6. Microscopia eletrônica de varredura do epicarpo de macaúba (<i>in natura</i>) e do biocarvão à 550°C	117
5 CONCLUSÃO	119
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
7 REFERÊNCIAS	125
APÊNDICE A	155
APÊNDICE B	156
APÊNDICE C	157
APÊNDICE D	158
APÊNDICE E	162
APÊNDICE F	166
APÊNDICE G	173

1 INTRODUÇÃO

Nos meios governamentais e industriais, globalmente, ocorre certa apreensão quanto a possível escassez dos combustíveis de origem fóssil, por serem fonte de energia não renovável e largamente utilizados para movimentar motores e equipamentos, sendo os principais, o petróleo, o carvão e o gás natural (Bogner *et al.*, 2008). Enquanto isso, os ambientalistas preocupam-se com os danos causados ao meio ambiente, oriundos da exploração e do processamento dessas fontes de energia, como a emissão de gases, mortandade de espécies nativas e a devastação de áreas. Esses debates têm despertado a inclusão de temas como as energias renováveis na matriz energética.

Um outro fator que tem corroborado para as discussões acerca dos combustíveis de origem fóssil, é o crescente valor cobrado pelos mesmos, tornando as biomassas como protagonistas nas pesquisas por novas fontes de energia (Dhyani *et al.*, 2018). As biomassas têm ganhado cada vez mais destaque no cenário mundial, como uma rica fonte de carbono renovável, existente em diversas formas, podendo ser utilizada para geração de calor, combustíveis, e outros produtos e subprodutos com alto valor agregado. Além disso, por constituírem importante matriz de energia sustentável, com menor emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente, como os gases CO₂, SO₂, NO₂, entre outros liberados pelos combustíveis fósseis (Cheng, 2020).

Segundo o EPE (2024) a matriz energética mundial, até 2021, era predominantemente composta por fontes não renováveis, tais como petróleo, carvão e gás natural (Figura 1.1).

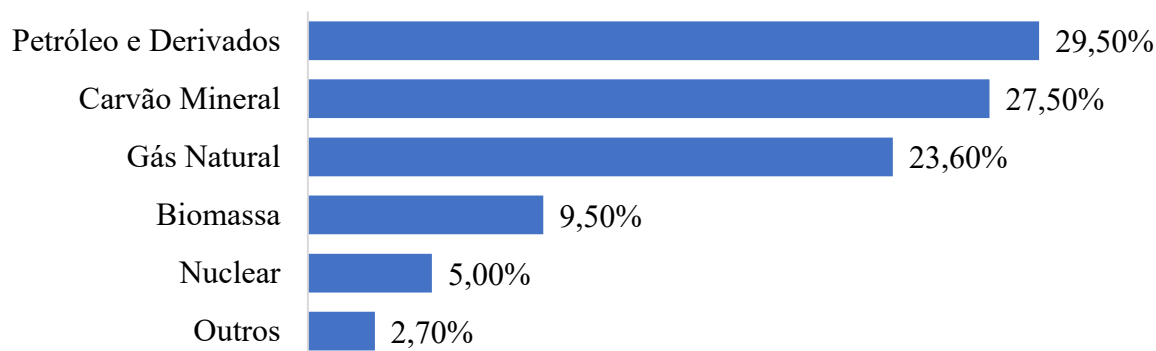


Figura 1.1 Matriz Energética Mundial – 2021.
Fonte EPE (2024), adaptado.

Há diversos países com recursos limitados para atender às suas demandas por bioenergia, ao passo que outros contam com um excedente significativo de biomassa. Como resultado dessa demanda, o comércio global de produtos, como combustíveis sólidos e líquidos, tem tomado destaque relevante, a exemplo pellets de madeira, biodiesel e bioetanol, que se destacam como biocombustíveis comumente negociados, principalmente em mercados em crescimento (Proskurina *et al.*, 2019).

No Brasil, as fontes de energia são distintas daquelas encontradas globalmente. Há uma priorização das energias renováveis em maior escala do que em outras regiões do mundo (Bilgili *et al.*, 2018). Ao considerar a combinação de lenha, carvão vegetal, hidrelétrica, derivados de

cana-de-açúcar, energia eólica, solar e outras formas sustentáveis, as energias renováveis constituem aproximadamente 47,4% da matriz energética brasileira, representando quase a metade do total (EPE, 2024), conforme mostrado na Figura 1.2.

Algumas dessas fontes de energia são produzidas nas inúmeras regiões com clima e solos distintos, o que favorece o desenvolvimento da agroindústria. Desse modo, a utilização desses resíduos como fontes renováveis de energia reduz o impacto negativo dos processos agroindustriais e de seus resíduos (Andrade *et al.*, 2018a; Nogueira *et al.*, 2019).

Os resíduos agrícolas são oriundos das atividades no campo ou nas agroindústrias, contribuindo com cerca de 14% do fornecimento de energia mundial, e têm sido um foco de interesse em pesquisas sobre o uso de processos de transformação termoquímica para geração de energia de forma sustentável (Yang *et al.*, 2021; Queneau *et al.*, 2022).

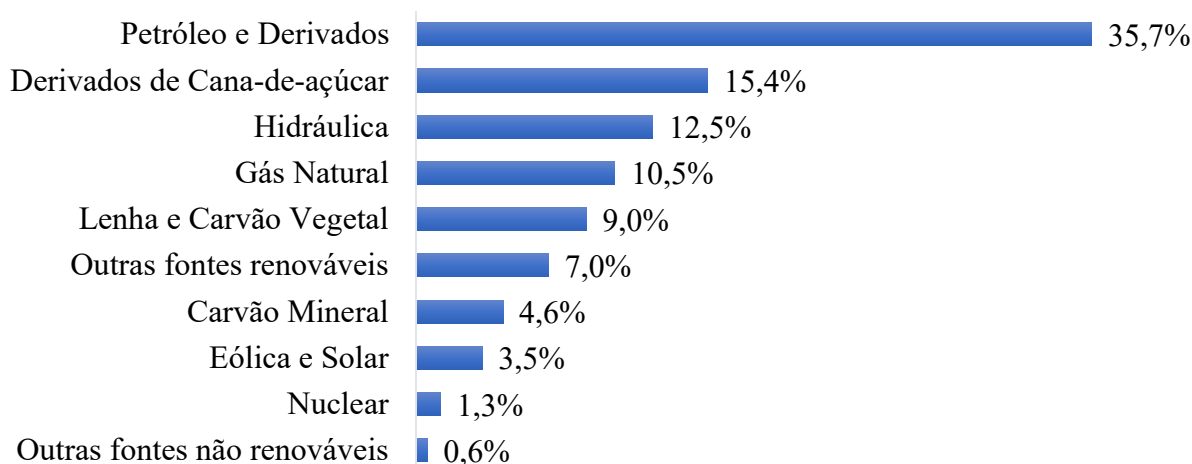


Figura 1.2 Matriz Energética Brasileira – 2022.
Fonte EPE (2024), adaptado.

A utilização de biomassa é vista como uma solução viável para ajudar a suprir a demanda de energia, de maneira econômica e sustentável, contribuindo para a redução das emissões de gases de efeito estufa e como ajuda no combate ao aquecimento global. Ainda, as tecnologias de energia renovável geram inúmeros postos de trabalho em toda a sua cadeia produtiva, fazendo a economia circular. No ano de 2019, estima-se que cerca de 11,5 milhões de trabalhadores estavam empregados no segmento de energias renováveis no mundo, sendo a bioenergia o segundo maior empregador, proporcionando trabalho para aproximadamente 3,58 milhões de pessoas (GBS, 2020).

A pirólise da biomassa emergiu como uma tecnologia promissora para a produção de biocombustíveis e outros produtos de alto valor agregado. Impulsionada pela crescente demanda por alternativas energéticas sustentáveis, a pirólise oferece uma rota eficiente para a conversão termoquímica da biomassa em bio-óleo, biocarvão e gás de síntese (Cusenza *et al.*, 2021). Esses produtos possuem uma ampla gama de aplicações, desde a geração de energia até a produção de produtos químicos e materiais avançados. A versatilidade da pirólise, aliada à abundante disponibilidade de biomassa, posiciona essa tecnologia como uma ferramenta estrategicamente fundamental na transição para uma economia circular e de baixo carbono (Bizerra *et al.*, 2018; Kaczor *et al.*, 2020; Almeida, 2021).

Nesse sentido, a pirólise da biomassa configura-se como uma estratégia sustentável para o aproveitamento de resíduos agroindustriais, na produção de bio-óleo e biocarvão. Esse processo permite o uso eficiente de materiais orgânicos, evitando o descarte inadequado e diminuindo os impactos ambientais associados à decomposição e queima de biomassa de forma irregular (Abukari *et al.*, 2021; Cusenza *et al.*, 2021). Além disso, o biocarvão apresenta potencial para o sequestro de carbono, reduzindo as emissões de CO₂ na atmosfera.

Embora o bio-óleo tenha grande potencial como um combustível líquido sustentável, sua ampla aplicação tem sido limitada pela alta concentração de compostos oxigenados. Esses compostos conferem propriedades indesejáveis ao bio-óleo, como baixa densidade energética, natureza ácida, alto teor de umidade e baixa estabilidade de armazenamento (Promsampo *et al.*, 2021). A pirólise catalítica surgiu como uma estratégia promissora para mitigar essas limitações, reduzindo o teor de oxigênio e aprimorando a qualidade do bio-óleo por meio do *upgrading* catalítico (Navarro *et al.*, 2021; Machado *et al.*, 2022).

Portanto, a seleção apropriada de um catalisador é crucial para a conversão eficiente dos intermediários do bio-óleo em produtos de maior valor agregado durante a pirólise catalítica. Um catalisador ideal deve apresentar alta seletividade para os produtos desejados, atividade catalítica substancial e resistência à desativação. Uma ampla variedade de materiais catalíticos, incluindo zeólitas, óxidos metálicos, sais metálicos, materiais baseados em carbono e catalisadores compósitos, tem sido investigada para atender a esses critérios (Zheng *et al.*, 2022).

Zeólitas HZSM-5 têm sido amplamente estudadas para a pirólise catalítica da biomassa devido à sua eficácia na remoção de oxigênio e na formação de hidrocarbonetos. Embora as zeólitas HZSM-5 convencionais ofereçam vantagens, outros catalisadores também são explorados, incluindo óxidos metálicos como Nb₂O₅ e CaO, que se destacam devido às suas propriedades favoráveis, como alta porosidade, melhor dispersão metálica, maior capacidade de adsorção e resistência à formação de coque. Essas características promovem a remoção de grupos ácidos e do teor de oxigênio do bio-óleo, aprimorando sua qualidade (Liu *et al.*, 2020; Zheng *et al.*, 2022). Além disso, catalisadores minerais, como óxidos de alumínio (Al₂O₃), ferro (Fe₂O₃), magnésio (MgO) e cálcio (CaO), bem como dolomita CaMg(CO₃)₂, têm sido amplamente investigados devido ao seu baixo custo e abundância natural (Lu *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2022).

Este estudo investiga o uso de biomassas alternativas do cerrado brasileiro no processo de pirólise. O Cerrado, também conhecido como savana tropical, é rico em biodiversidade, caracterizado por uma alta concentração de espécies endêmicas. Estima-se que existam aproximadamente 4.400 espécies vegetais no Cerrado, das quais apenas 30% são plenamente compreendidas em termos de seus benefícios e potenciais aplicações (Ratter, 1997). Neste estudo, duas espécies foram selecionadas: Baru (*Dipteryx alata* Vogel) e Macaúba (*Acrocomia aculeata*).

O Baru (*Dipteryx alata* Vogel) é uma árvore da família *Leguminosae-Papilionoideae* e a Macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma árvore da família *Palmae*, ambas as espécies são abundantes no cerrado brasileiro (Carraza & Ávila, 2010; Lorenzi *et al.*, 2010). Segundo dados da Embrapa (2014, 2022), o Brasil produziu cerca de 95,8 ton de castanhas de baru em 2018, enquanto a macaúba produziu em média 114,1 kg/árvore/ano. Essas culturas, em sua maioria extrativistas, geram alguns subprodutos como o endocarpo do baru e da macaúba, que é a

camada mais dura que protege a amêndoa, que geralmente é aproveitada como carvão para queima (Evaristo *et al.*, 2016). Outro subproduto é o epicarpo da macaúba que é uma casca fina que protege a polpa, em geral utilizada para queima e como suplemento em ração animal. Embora esses subprodutos já tenham sido explorados de forma convencional, ainda existem possibilidades de aproveitamento mais eficiente e com maior valor agregado. Assim, este trabalho investigou a aplicação desses materiais em pirólise assistida por micro-ondas, para geração de bio-óleo, agregando assim um maior valor ao aproveitamento desses resíduos agrícolas.

Além dessas biomassas alternativas, o cerrado brasileiro tem tido destaque no plantio de café. Minas Gerais lidera a produção nacional de café arábica (*Coffea arabica* L.), cultivando 72,8% da área destinada à cultura no país e contribuindo com 20% da produção mundial. E um dos resíduos da produção de café é a palha.

Outro resíduo que requer destinação adequada são as embalagens cartonadas. A transformação dos resíduos desse material tem se tornado cada vez mais importante, pois contribui para o manejo adequado dos resíduos sólidos, evitando seu descarte em lixões e aterros sanitários.

Neste estudo, investigou-se o efeito de diferentes catalisadores no processo de micro-pirólise e de pirólise assistida por micro-ondas de biomassas oriundas do cerrado brasileiro, sendo avaliados óxido de cálcio (CaO), resíduo da mineração de fosfato, óxido de nióbio (Nb₂O₅), óxido de níquel suportado em óxido de nióbio (NiO/Nb₂O₅) e zeólita. As biomassas utilizadas compreenderam epicarpo de macaúba, endocarpo de macaúba, endocarpo de barú, palha de café e embalagens cartonadas, processadas em duas abordagens experimentais principais: um micro-pirolisador acoplado a um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas (PY-GC/MS) e uma unidade de pirólise assistida por micro-ondas. Buscou-se compreender como os distintos catalisadores, em diferentes temperaturas, influenciam a composição dos produtos gerados, com foco no bio-óleo e no biocarvão, dando ênfase à redução de compostos oxigenados e à promoção da formação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, considerados componentes-chave para a valorização do bio-óleo. Também foi avaliado o desempenho dos catalisadores suportados em espuma de carvão de silício (SiC), tanto em configurações de leito único quanto de leito duplo, durante a pirólise assistida por micro-ondas. O estudo envolveu a caracterização físico-química do epicarpo de macaúba, comparada às demais biomassas lignocelulósicas, e a análise dos produtos formados nas micro-pirólises não catalítica e catalítica, investigando os efeitos das condições operacionais e das configurações catalíticas sobre a distribuição e qualidade dos produtos. Além disso, foram estudadas as propriedades do biocarvão obtido, visando sua aplicabilidade como bioenergia sólida, adsorvente ambiental e condicionador de solo. Por fim, analisou-se a composição química e as propriedades físico-químicas do bio-óleo obtido por pirólise assistida por micro-ondas, com o objetivo de avaliar seu potencial como combustível renovável e a influência das condições operacionais no rendimento e na qualidade do produto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre a conversão termoquímica da biomassa, com foco na pirólise e seus produtos derivados. Inicialmente, discute-se a composição da biomassa, destacando seus principais constituintes estruturais e a influência desses componentes na distribuição dos produtos gerados durante a pirólise. Além disso, são abordadas metodologias de caracterização físico-química, incluindo análise elementar (C, H, O), poder calorífico e teor de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo, parâmetros fundamentais para a compreensão do comportamento da biomassa em processos de conversão termoquímica.

Na sequência, são exploradas as diferentes rotas de conversão termoquímica da biomassa, incluindo combustão, gaseificação, liquefação e, em especial, a pirólise, com ênfase em suas classificações (pirólise lenta, rápida, flash, ultra-rápida e a vácuo). Também são discutidas as variáveis operacionais que afetam a eficiência do processo, tais como temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento e composição da matéria-prima.

O capítulo também aborda a pirólise catalítica como uma alternativa para melhorar a qualidade dos produtos obtidos, reduzindo a formação de compostos oxigenados indesejáveis no bio-óleo. São descritos diferentes tipos de catalisadores utilizados no processo.

Por fim, são apresentados os principais produtos da pirólise, incluindo bio-óleo e biocarvão, suas propriedades e aplicações potenciais.

2.1 A Biomassa e os resíduos como matéria-prima para geração de energia

A biomassa é um recurso não fóssil, renovável e biodegradável, proveniente de matéria orgânica e suas fontes incluem resíduos de origem animal, microbiana, resíduos urbanos, florestais e agrícolas. Uma das principais diferenças entre a biomassa e os combustíveis fósseis é o alto teor de oxigênio em sua composição. Essa característica reduz a demanda de oxigênio para sua decomposição, porém resulta em uma menor liberação de calor durante a combustão (Amaral *et al.*, 2016).

As culturas com potencial energético vêm sendo amplamente incentivadas como alternativas ambientalmente mais sustentáveis. Nesse contexto, pesquisas têm buscado compreender e minimizar os impactos das atividades agroindustriais sobre o meio ambiente, bem como os efeitos das variações ambientais sobre essas culturas. Tais estudos são especialmente relevantes diante da possibilidade de mudanças climáticas e das alterações nos processos biológicos a elas associados (Bellote *et al.*, 2018). As culturas ou cultivos energéticos referem-se àqueles em que a biomassa pode ser destinada à produção de energia. Exemplos incluem florestas, cana-de-açúcar, forrageiras, oleaginosas (como soja, dendê e macaúba), microalgas e resíduos agroindustriais (Colpani *et al.*, 2022).

De acordo com a Nota Técnica *Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano 2020*, o Brasil atingiu, em 2020, a marca de 9% de participação da biomassa em sua matriz energética para a produção de energia, consolidando-se como um dos países de destaque no uso de tecnologias sustentáveis em nível global. Esse crescimento foi impulsionado por incentivos à redução do consumo de combustíveis fósseis, pelo avanço na produção de energias alternativas e por aplicações térmicas e veiculares (Heya *et al.*, 2019; Brasil, 2022; Colpani *et al.*, 2022).

Sendo um recurso renovável cuja composição e características físicas podem variar, a biomassa apresenta diversas vantagens. Além de ser facilmente obtida devido à simplicidade de seu cultivo em diferentes climas e regiões, destaca-se pela facilidade de transporte e armazenamento da produção (Kongto *et al.*, 2021).

O avanço na busca por novas tecnologias para a obtenção de biocombustíveis tem ganhado espaço com o objetivo de garantir sustentabilidade e viabilidade econômica por meio de processos bioquímicos e termoquímicos. Nesse contexto, a biomassa tem se tornado protagonista. Diversos estudos ilustram a aplicação desses processos e alguns exemplos são descritos a seguir. Bhatia *et al.* (2021) utilizaram a fermentação de biomassa para a produção de bio-hidrogênio. Bakari *et al.* (2021) investigaram a gaseificação da casca de arroz em água supercrítica. Gollakota *et al.* (2018) realizaram uma revisão sobre a liquefação hidrotérmica de biomassa, enquanto Ajorloo *et al.* (2022) revisaram estudos sobre gaseificação de biomassas. Arpia *et al.* (2021) analisaram pesquisas que exploram o uso de micro-ondas para gaseificação do bagaço de cana, e Ke *et al.* (2022) realizaram uma revisão sobre a pirólise de biomassas para a produção de hidrocarbonetos. Entre esses processos, a pirólise destaca-se como um método ambientalmente mais limpo para a obtenção de gases de síntese, bio-óleo ou biocarvão (Ghodake *et al.*, 2021; Colpani *et al.*, 2022).

O cerrado brasileiro e sua diversidade

O Cerrado, também conhecido como savana tropical, é reconhecido por sua grande diversidade e riqueza biológica, e caracterizado por uma alta concentração de espécies endêmicas. Estima-se que existam mais de 6.000 mil espécies vegetais no Cerrado, das quais apenas 30% são plenamente compreendidas em termos de seus benefícios e potenciais aplicações (Ratter, 1997; Mamede & Pasa, 2019; ICMBIO, 2024). O Cerrado ocupa aproximadamente 23,3% do território brasileiro, abrangendo uma área total de 2.036.448 km², sendo o único bioma presente em todas as regiões do país (NGB, 2023). Sua maior concentração está na região Centro-Oeste, especialmente no Planalto Central Brasileiro.

As espécies de plantas nativas do Cerrado têm se destacado pelo seu significativo potencial socioeconômico, sendo fontes de matéria-prima renovável para a produção de bioprodutos de alto valor agregado. Além de contribuírem para o desenvolvimento sustentável, essas espécies apresentam aplicações promissoras em setores como a indústria alimentícia, farmacêutica e de biocombustíveis (Rambo *et al.*, 2020; Nemet *et al.*, 2021).

2.1.1 Baru (*Dipteryx alata* vog.)

O barueiro (*Dipteryx alata* Vog.) é uma espécie arbórea frutífera nativa do Brasil Central, ocorrendo em diferentes formações vegetais, como matas, cerrados e cerradões. Essa espécie é uma leguminosa arbórea pertencente à família *Fabaceae*. Trata-se de uma árvore de grande porte, que pode atingir até 25 m de altura, com uma expectativa de vida aproximada de 60 anos. Apresenta copa densa e arredondada, além de um crescimento rápido, desempenhando um papel relevante na fixação de carbono da atmosfera (Carraza & Ávila, 2010). Segundo Soares Junior *et al.* (2007) uma planta pode produzir até 6.000 frutos por período de safra que ocorre entre agosto e outubro.

O fruto do baru (*Dipteryx alata* Vog.), também conhecido como cumbaru ou castanha de baru, é uma leguminosa que apresenta características relevantes para diversas indústrias,

especialmente as de alimentos, cosméticos e farmacêuticas. Além disso, o baru se destaca como uma alternativa sustentável, promovendo o desenvolvimento regional e a conservação ambiental do Cerrado (Santiago *et al.*, 2018; Lima *et al.*, 2022; Viana *et al.*, 2023), composto basicamente por três partes, cada uma com características específicas:

- O mesocarpo do baru é uma camada de textura fibrosa comestível. Nos frutos maduros, ele apresenta coloração amarela a alaranjada e sabor levemente adocicado. Essa camada é rica em carboidratos, vitaminas (particularmente vitamina C) e compostos fenólicos, conferindo-lhe propriedades antioxidantes. Apesar do seu potencial para consumo humano, o mesocarpo do baru também pode ser utilizado como ração animal ou matéria-prima para a produção de subprodutos alimentícios. Sua espessura varia entre 2 e 5 mm, dependendo do estágio de maturação da planta (Marinho *et al.*, 2017).
- O endocarpo do fruto do baru é uma estrutura lignificada que envolve a semente. Ele apresenta coloração marrom-clara a marrom-escura, alta densidade e extrema dureza, com espessura variando entre 1 e 3 mm. Essa camada é composta predominantemente por celulose, hemicelulose e lignina, características que lhe conferem grande resistência mecânica. O endocarpo possui potencial para usos industriais, como produção de carvão ativado, biocombustíveis ou como biomaterial para fabricação de produtos artesanais.
- O endosperma do baru é a parte nutritiva da semente, com alto valor biológico e econômico. Ele é constituído principalmente por lipídios (cerca de 40 a 50%), proteínas (20 a 30%) e carboidratos, além de ser rico em ácidos graxos insaturados, como o ácido oleico e o ácido linoleico, que conferem propriedades nutracêuticas ao óleo extraído do baru. O endosperma também apresenta compostos bioativos, como tocoferóis (vitamina E) e fitoesteróis, que são benéficos à saúde humana. Seu uso é amplamente explorado na alimentação, seja como castanha torrada, seja na forma de óleo, farinha ou derivados (Teixeira *et al.*, 2020; Lima *et al.*, 2022; Monteiro *et al.*, 2022).

A polpa e a amêndoa do baru são amplamente utilizadas na alimentação humana, em forma de farinha da amêndoa que pode substituir o amendoim em diversas preparações, como biscoitos, doces, geleias, pães e licores, ampliando suas possibilidades de uso na indústria alimentícia (Soares Junior *et al.*, 2007; Alves *et al.*, 2010). Por outro lado, o endocarpo do baru de característica lenhosa e muito duro e em geral é descartado, ou subutilizado como agregado para estradas e fazendas, ou ainda utilizado como carvão para queima (Sano *et al.*, 2004; Rambo *et al.*, 2020; Teixeira *et al.*, 2020).

Conforme relatado por Rambo *et al.* (2020), o biocarvão proveniente do endocarpo de baru apresenta propriedades altamente aromáticas, o que lhe confere um grande potencial como matéria-prima para materiais utilizados no sequestro e na ativação de carbono. Além disso, pode ser empregado como suporte para catalisadores em reações químicas e como agente redutor em processos metalúrgicos. Ademais, destaca-se por seu elevado poder calorífico superior (PCS) (Rambo *et al.*, 2020; Teixeira *et al.*, 2020), ampliando suas possíveis utilizações em diferentes aplicações.

Entretanto os estudos sobre o uso do baru, são na maioria das vezes voltados para produtos alimentícios, cosméticos, medicinais e nutricionais (Teixeira *et al.*, 2020; Lima *et al.*, 2022; Monteiro *et al.*, 2022).

2.1.2 Macaúba (*Acrocomia aculeata*)

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira perene nativa da América Latina, amplamente reconhecida por sua rusticidade, elevada produtividade e resistência a condições ambientais adversas. Adaptada a regiões tropicais, seu crescimento ocorre em faixas de temperatura entre 15°C e 35°C. A espécie pode atingir entre 15 e 20 m de altura, com um tronco de 20 a 30 cm de diâmetro, recoberto por espinhos escuros de até 10 cm de comprimento. Suas folhas, do tipo pinadas, possuem entre 4 e 5 m de comprimento (Junqueira *et al.*, 2019).

Seu fruto apresenta grande potencial econômico e industrial, sendo uma importante matéria-prima para a produção de alimentos, cosméticos e insumos agroindustriais. Cada indivíduo pode produzir de 2 a 8 cachos, contendo entre 250 e 500 frutos por cacho, resultando em uma produtividade anual estimada entre 25 e 40 toneladas por hectare (Junqueira *et al.*, 2019; Favaro & Rocha, 2022). Ainda, o fruto apresenta uma estrutura composta por epicarpo (casca), mesocarpo (polpa), endocarpo e amêndoa, sendo cada uma dessas partes possuidora de propriedades distintas e aplicabilidades em diferentes processos industriais, especialmente no setor de biocombustíveis e de alimentos (Evaristo *et al.*, 2016; Calvani *et al.*, 2020; Portal da Macaúba, 2020).

Essas características tornam a macaúba uma cultura estratégica para o desenvolvimento sustentável e a bioeconomia (Rencoret *et al.*, 2018). Além disso, há estudos na área energética que investigam sua aplicação na produção de biodiesel (César *et al.*, 2015; Rezania *et al.*, 2019; Moreira *et al.*, 2020). Essas pesquisas concentram-se, principalmente, na polpa e na amêndoa do fruto, enquanto o endocarpo e o epicarpo são direcionados para a obtenção de ração animal.

Na Figura 2.1, adaptada de Favaro & Rocha (2022), é apresentado um infográfico com as aplicações das diferentes partes do fruto da macaúba. O fruto da macaúba é uma drupa globosa, isto é, não possui gomos ou divisões em sua polpa, composta por quatro partes principais, cada uma com características específicas e aplicações diferenciadas:

- Epicarpo (Casca) – Camada externa de característica fibrosa e resistente, normalmente descartada, mas com potencial para a produção de biomassa e bioprodutos, constituída por uma película fina, rígida e resistente de espessura variando de 0,5 a 1,0 mm. Essa camada possui coloração que varia do verde ao amarelo ou marrom-escuro, dependendo do estágio de maturação do fruto. Funciona como uma barreira física primária contra a desidratação e o ataque de patógenos. O epicarpo apresenta uma superfície lisa a ligeiramente rugosa e contém estruturas que auxiliam na proteção mecânica do fruto durante a dispersão (Junqueira *et al.*, 2019; Sá *et al.* 2019).
- Mesocarpo (Polpa) – Parte comestível rica em lipídios, fibras e compostos bioativos, utilizada na alimentação e na extração de óleo para fins alimentícios e industriais. É composto por uma matriz parenquimática onde se encontram células com grande acúmulo de lipídios, o que confere ao mesocarpo uma importância econômica significativa para a extração de óleo vegetal. Essa camada apresenta elevada

densidade de fibras lignocelulósicas, conferindo resistência estrutural ao fruto e contribuindo para a proteção do endocarpo e da semente. O teor de óleo no mesocarpo varia entre 10% e 15% em peso seco, sendo majoritariamente composto por ácidos graxos insaturados (Junqueira et al., 2019).

- **Endocarpo** – O endocarpo constitui a camada mais interna e forma uma estrutura lignificada que envolve diretamente a semente. É extremamente duro e espesso, servindo como uma barreira mecânica eficiente contra predadores e agentes externos. Devido à sua composição rica em lignina e celulose, o endocarpo é um material de alta resistência, que dificulta o acesso ao endosperma, garantindo maior viabilidade durante o armazenamento e dispersão. Essa característica também confere ao endocarpo um potencial para usos industriais, como a produção de carvão ativado ou biocarvão (Sá et al. 2019).
- **Endosperma ou Amêndoa (Semente Interna)** – Parte de maior valor agregado do fruto, rica em óleo de alta qualidade, com aplicações em biocombustíveis, fármacos e cosméticos. O endosperma do fruto da macaúba é a reserva nutritiva encontrada no interior da semente, apresentando consistência sólida e oleosa. Ele é formado predominantemente por lipídios, proteínas e carboidratos, sendo a principal fonte de óleo de alta qualidade extraído da macaúba. Esse óleo possui composição rica em ácidos graxos saturados e insaturados, como o ácido láurico e o ácido oleico, o que lhe confere propriedades para uso na indústria alimentícia, cosmética e de biocombustíveis (Moreira et al., 2020; Sá et al. 2019; Teixeira et al., 2018).

A estrutura do fruto confere à macaúba um caráter altamente aproveitável, com potencial para aplicação integral, reduzindo desperdícios e aumentando a eficiência da cadeia produtiva.

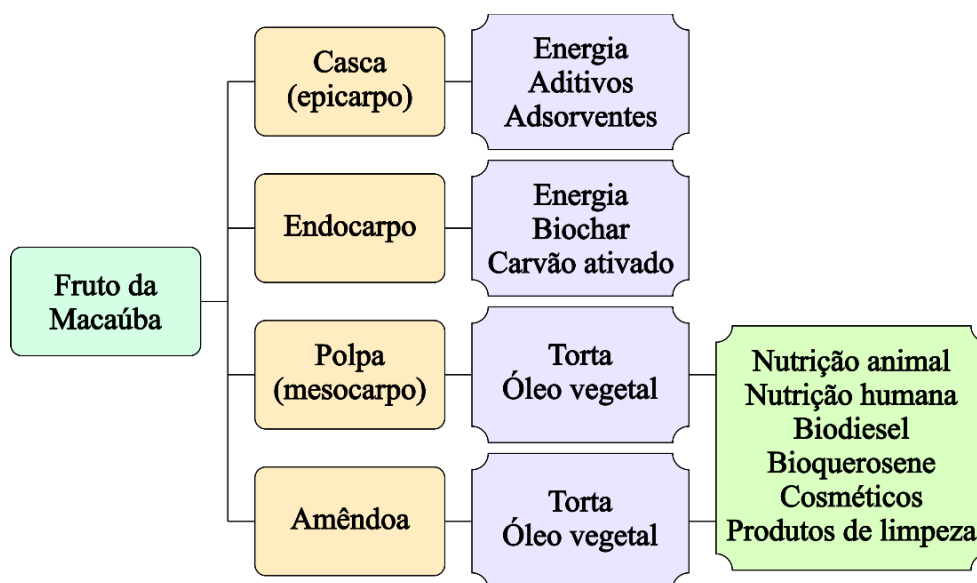


Figura 2.1 Infográfico das aplicações das diferentes partes do fruto da macaúba
Fonte: Fávoro & Rocha (2022)

O óleo extraído da polpa e da amêndoa possui composição favorável para a produção de biodiesel e bioquerosene, sendo uma alternativa para substituir ou diminuir o consumo de fontes fósseis com menor impacto ambiental. Estudos indicam que a macaúba pode produzir até 5.000 L de óleo por hectare, superando culturas tradicionais como a soja e o dendê (Fávoro

et al., 2022). Além disso, a biomassa gerada pelo endocarpo e pela casca pode ser utilizada na cogeração de energia, contribuindo para a redução da dependência de combustíveis não renováveis (César *et al.*, 2015; Rezania *et al.*, 2019; Moreira *et al.*, 2020).

Os óleos da macaúba são amplamente utilizados na formulação de cosméticos, devido à sua capacidade hidratante e antioxidante. O óleo da amêndoa, por possuir características semelhantes ao óleo de coco, é empregado em produtos para pele e cabelos, destacando-se em formulações de cremes, loções e condicionadores (Rencoret *et al.*, 2018). Na indústria farmacêutica, o óleo da macaúba é estudado por seu potencial anti-inflamatório e regenerativo, sendo utilizado em formulações dermocosméticas e fitoterápicas.

O endocarpo, por sua estrutura rígida e alto teor de carbono, pode ser transformado em carvão ativado, empregado na purificação de água e em processos industriais. Além disso, resíduos do fruto podem ser aproveitados para a fabricação de bioplásticos, aditivos agrícolas e materiais de construção ecológicos (Calvani *et al.*, 2020).

Assim, observa-se que a macaúba apresenta um conjunto de características que a tornam uma alternativa altamente viável para diversas aplicações, incluindo bioenergia, alimentos, cosméticos e biomateriais. Seu potencial produtivo, aliado à possibilidade de aproveitamento integral do fruto e à adaptação a diferentes condições climáticas, confere-lhe um papel estratégico na economia sustentável.

2.1.3 Palha de Café

O Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo, responsável por cerca de 45% da produção global. Minas Gerais lidera a produção nacional de café arábica (*Coffea arabica* L.), cultivando 72,8% da área destinada à cultura no país e contribuindo com 20% da produção mundial. Esses números evidenciam a importância do Brasil e do Estado de Minas Gerais na cafeicultura global e reforçam seu papel estratégico no mercado internacional (Ferreira, 2022).

Sendo uma das atividades mais importantes agrícolas do mundo, a cafeicultura gera um volume significativo de resíduos orgânicos, entre eles a palha do café. Esse subproduto é gerado principalmente durante o processamento do café, quando os grãos são secos e a casca se solta, formando a palha. Tradicionalmente considerada um resíduo agrícola, a palha do café vem ganhando atenção devido ao seu potencial de aproveitamento em diversas áreas, como adubação orgânica, alimentação animal, geração de energia e biotecnologia (Silva *et al.*, 2020a).

A palha do café é gerada principalmente nas etapas de secagem e beneficiamento dos grãos. Dependendo do método de processamento, a quantidade e a composição da palha podem variar (Oliveira *et al.*, 2018; Hoseini *et al.*, 2021). Os dois principais métodos são:

- Processamento via seca: os frutos são desidratados inteiros, e a casca seca se separa mecanicamente durante o descascamento. Esse método gera maior quantidade de palha.
- Processamento via úmida: os frutos são lavados e despolpados antes da secagem, reduzindo a quantidade de palha gerada, mas aumentando a produção de polpa e mucilagem.

Segundo David & Lopes (2021) estima-se que para cada saca de 60 kg de café beneficiado, sejam produzidos de 50 a 60 kg de palha seca, dependendo da variedade e do método de secagem utilizado. Esse resíduo pode representar um problema ambiental se não for manejado corretamente, mas também uma oportunidade para práticas mais sustentáveis na produção agrícola.

Diante dessa produção, pesquisas têm explorado outras formas de aproveitamento da palha do café, tanto na agricultura quanto em outros setores industriais. Entre algumas das aplicações incluem:

- Adubo orgânico e compostagem: devido ao seu alto teor de carbono e nutrientes como potássio e nitrogênio.
- Cobertura do solo: utilizada como cobertura, a palha ajuda na retenção de umidade, redução da erosão e controle de ervas daninhas.
- Alimentação animal: usada na formulação de rações para bovinos, após tratamento adequado para reduzir compostos antinutricionais.
- Biocombustível e geração de energia: pode ser queimada diretamente em fornos, caldeiras ou transformadas em briquetes e pellets, servindo como carvão vegetal.
- Produção de biogás: a digestão anaeróbica da palha pode gerar biogás, uma fonte renovável de energia.
- Extração de compostos bioativos: devido suas propriedades químicas, a palha contém polifenóis e antioxidantes, podendo ser utilizada na indústria cosmética e farmacêutica.
- Produção de bioplásticos: a celulose presente na palha pode ser usada para fabricar materiais biodegradáveis.
- Uso na construção civil: pode ser aproveitada na produção de tijolos ecológicos e materiais de isolamento térmico.

A palha do café, antes vista como um simples resíduo, está se tornando um recurso importante para diversas áreas industriais. Seu aproveitamento pode contribuir para a sustentabilidade da cafeicultura, reduzindo impactos ambientais e gerando novas oportunidades econômicas.

2.1.4. Embalagens cartonadas

A embalagem cartonada tem sido amplamente utilizada em todo o mundo como um material de embalagem asséptica eficiente para a conservação de produtos alimentícios líquidos e pastosos. Esse tipo de embalagem evita a contaminação dos alimentos por microrganismos e bactérias, além de permitir sua conservação por meses sem a necessidade de refrigeração ou uso de produtos químicos (Rutkowski, 2013; Siddiqui *et al.*, 2020).

As embalagens cartonadas, como as da Tetra Pak, são compostas por materiais multicamadas, combinando aproximadamente 75% de papel kraft, 20% de polietileno e 5% de alumínio. Essa estrutura confere barreiras físicas e químicas que preservam os produtos envasados, garantindo propriedades adequadas para embalagens assépticas e permitindo a

conservação dos alimentos por até seis meses ou mais (Korkmaz et al., 2009; Rutkowski, 2013; Siddiqui *et al.*, 2020).

Segundo Siddiqui *et al.* (2020), em 2007, cerca de 33% das embalagens para bebidas utilizadas na Europa foram destinadas à geração de energia, evidenciando o potencial de aproveitamento dessas embalagens tanto para a recuperação energética quanto para a obtenção de produtos químicos. No Brasil, em 2021, de acordo com a Associação CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE, 2025; Moraes *et al.*, 2023), apenas 35,9% das embalagens do tipo longa vida foram recicladas, o que representa uma redução em comparação ao ano de 2020, quando a taxa de reciclagem alcançou 42,5%.

A reciclagem dos resíduos de embalagens cartonadas tornou-se cada vez mais importante, pois permite dar um destino adequado aos resíduos sólidos, evitando seu descarte em lixões e aterros sanitários. O processo de reciclagem tem início na indústria de papel, onde as fibras recicláveis podem ser recuperadas por meio do processo de repolpação. O polietileno e o alumínio separados em um hidripulper podem ser recuperados de três formas diferentes: geração de energia, recuperação do alumínio em fornos, reutilização do polietileno e do alumínio por meio da tecnologia de plasma e o processamento das misturas de polietileno e metal para obtenção de produtos plásticos de alto valor agregado, como madeira plástica (Lopes e Felisberti, 2006).

Dada a presença de celulose e polietileno nas embalagens cartonadas e em resíduos sólidos urbanos, a conversão termoquímica surge como uma alternativa promissora para o reaproveitamento desses materiais (Matsakas *et al.*, 2017). Assim, a pirólise pode ser considerada uma boa alternativa para a reciclagem de embalagens cartonadas, permitindo a geração de produtos com elevado poder calorífico.

2.2 Composição da Biomassa

A biomassa é definida como qualquer matéria orgânica de origem vegetal ou animal, incluindo os produtos derivados de sua transformação, que pode ser utilizada para a geração de energia. Esse recurso é formado predominantemente a partir do processo de fotossíntese, no qual as plantas convertem energia solar em energia química armazenada, mesmo no caso da biomassa de origem animal, que se forma através da ingestão de plantas por herbívoros (Magalhães, 2024). Dada a crescente demanda por fontes de energia renovável, a otimização do uso da biomassa, por meio do desenvolvimento de sistemas de conversão eficientes que empregam energia limpa, é essencial para reduzir o impacto ambiental negativo e promover a sustentabilidade (Koniuszy *et al.*, 2020).

A composição da biomassa é complexa, sendo dominada por três biopolímeros principais: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose, responsável pela resistência estrutural das plantas, é um polissacarídeo linear formado por unidades de glicose, enquanto a hemicelulose é um polímero amorfo e ramificado, composto por diversos monossacarídeos. A lignina, por sua vez, é um polímero tridimensional formado por unidades fenilpropanóides, que confere rigidez e impermeabilidade às paredes celulares vegetais (Basu, 2010). Além desses principais componentes, a biomassa contém outros constituintes orgânicos menores, como óleos voláteis, taninos, resinas e proteínas, que podem influenciar o comportamento durante a conversão termoquímica. A fração inorgânica da biomassa inclui minerais e materiais

particulados, como potássio, cloro e sílica, que são incorporados durante o crescimento da planta ou introduzidos como impurezas, como o solo. Esses materiais inorgânicos são os principais responsáveis pela formação de cinzas durante a combustão ou pirólise (Ali Shah *et al.*, 2023).

A estrutura química da biomassa desempenha um papel crucial na distribuição dos produtos gerados durante a pirólise, um processo termoquímico no qual a biomassa é aquecida em ausência de oxigênio, resultando na produção de bio-óleo, biochar e gases não condensáveis. As características específicas de cada tipo de biomassa, como o teor de celulose, hemicelulose e lignina, influenciam diretamente a eficiência e a composição dos produtos obtidos. Por exemplo, biomassa rica em celulose tende a produzir maior quantidade de bio-óleo, enquanto biomassa com alto teor de lignina favorece a formação de biochar. Revisões abrangentes, como as de Mujtaba *et al.* (2023) e Izydorczyk *et al.* (2024), apresentam tabelas detalhadas com as proporções desses componentes em diferentes tipos de biomassas, oferecendo uma base importante para a seleção e otimização dos processos de pirólise. Além disso, Gholizadeh *et al.* (2019) discutem em profundidade diversos tipos de biomassa utilizados na pirólise e os respectivos produtos obtidos, ressaltando as variações decorrentes das diferenças composicionais.

Embora a pirólise seja uma tecnologia promissora para a conversão da biomassa, é importante considerar outras técnicas complementares, como a gaseificação e a fermentação, que também podem ser otimizadas para maximizar a utilização dos recursos lignocelulósicos (Liu & Yu, 2022; Rangel *et al.*, 2023). A integração dessas tecnologias em biorrefinarias pode contribuir de forma significativa para a produção de ecológicos e a mitigação das mudanças climáticas, alinhando-se com as políticas públicas e as metas internacionais de energia renovável. No entanto, a utilização da biomassa não está isenta de desafios, como a recalcitrância da lignina e as emissões associadas à conversão termoquímica, o que demanda contínuos esforços de pesquisa para desenvolver soluções mais eficientes e ambientalmente amigáveis.

Assim, a compreensão detalhada da composição da biomassa e das suas interações com diferentes tecnologias de conversão é fundamental para o avanço de uma bioeconomia sustentável. A aplicação de estratégias de pré-tratamento eficazes, a inovação em catalisadores específicos e a engenharia de processos são cruciais para superar as limitações existentes e explorar plenamente o potencial da biomassa como fonte renovável de energia e produtos químicos (Rangel *et al.*, 2023).

Celulose

A celulose é o componente estrutural mais abundante das plantas e constitui aproximadamente 40 a 50% da biomassa lignocelulósica. Ela é um polissacarídeo linear formado por unidades de D-glicose ligadas por ligações glicosídicas β -1,4, que se organizam em longas cadeias. Essas cadeias se associam através de ligações de hidrogênio para formar microfibrilas cristalinas, que, por sua vez, se agregam para formar fibras de celulose. Essa estrutura cristalina confere à celulose uma alta resistência mecânica e insolubilidade em água (Fengel & Wegener, 1989).

Devido à sua natureza cristalina, a celulose é relativamente resistente à degradação química e biológica. No entanto, sob condições adequadas, como em processos de hidrólise ácida ou enzimática, a celulose pode ser convertida em açúcares fermentáveis, principalmente

glicose, que podem ser utilizados na produção de bioetanol e outros bioprodutos (Quartey, 2015; Boufi *et al.*, 2016).

Hemicelulose

A hemicelulose é um grupo heterogêneo de polissacarídeos amorfos que constituem entre 20 e 30% da biomassa lignocelulósica. Ao contrário da celulose, a hemicelulose é composta por várias unidades monossacarídicas, incluindo xilose, arabinose, manose, galactose e glicose, ligadas por diferentes tipos de ligações glicosídicas (como β -1,4 e β -1,3). A hemicelulose apresenta uma estrutura ramificada e menos ordenada, o que a torna mais suscetível à hidrólise (Fengel & Wegener, 1989; Liu *et al.*, 2014; Ko *et al.*, 2020).

A hemicelulose exerce uma função essencial na matriz lignocelulósica, atuando como um agente de ligação entre as microfibrilas de celulose e a lignina, o que contribui para a coesão, rigidez e integridade estrutural da parede celular vegetal. Devido à sua estrutura amorfa, a hemicelulose pode ser hidrolisada mais facilmente do que a celulose, liberando uma mistura de pentoses e hexoses que podem ser fermentadas para a produção de biocombustíveis e produtos químicos (Ko *et al.*, 2020; Balk *et al.*, 2023). Contudo, a presença de pentoses, como a xilose, representa um desafio para a fermentação, pois muitas leveduras industriais não metabolizam eficientemente esses açúcares, exigindo o desenvolvimento de cepas microbianas geneticamente modificadas.

Lignina

A lignina é um biopolímero complexo e altamente recalcitrante que representa, em geral, entre 15 e 30% da biomassa lignocelulósica. Diferentemente da celulose e da hemicelulose, que são polissacarídeos, a lignina é composta por unidades fenilpropanóides, derivadas dos monolignóis: álcool p-cumárico, álcool conifílico e álcool sinapílico. Esses monômeros estão interligados por várias ligações covalentes (incluindo ligações C–O e C–C) que formam uma estrutura tridimensional altamente ramificada e irregular (Quartey, 2015).

A lignina confere rigidez, impermeabilidade e resistência à degradação microbiana à parede celular vegetal, atuando como uma barreira física e química contra patógenos e herbívoros. No contexto da conversão de biomassa, a lignina é considerada um dos maiores desafios devido à sua resistência à degradação (Kim, *et al.*, 2021; Kumar *et al.*, 2021). Contudo, ela também representa uma fonte potencial de produtos aromáticos de alto valor, como vanilina, ácido ferúlico e fenóis, que podem ser extraídos e utilizados em diversas indústrias, incluindo a de fragrâncias, resinas e bioplásticos.

Degradação térmica da celulose, da hemicelulose e da lignina

Na degradação térmica durante a pirólise da celulose, os produtos mais comuns incluem açúcares, furanos, aldeídos lineares e cetonas, com menores quantidades de ácidos, hidrocarbonetos e ciclopentanonas. Já a pirólise da hemicelulose gera principalmente compostos voláteis, como furanos, carboidratos e ácidos (Vilas-Boas *et al.*, 2025). Em contraste, a pirólise da lignina produz majoritariamente fenóis, cetonas, ácidos, ésteres, além de outros compostos como álcoois e aromáticos. A decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina resulta em uma ampla variedade de compostos oxigenados, refletindo as distintas reações químicas que ocorrem durante o processo (Chen *et al.*, 2022; Osman *et al.*, 2023).

2.3 Tecnologias de Conversão Termoquímica.

A conversão termoquímica quebra as ligações entre moléculas adjacentes de carbono, hidrogênio e oxigênio para liberar a energia química armazenada da fotossíntese. Este processo inclui combustão, pirólise, liquefação e gaseificação. A Figura 2.2 fornece uma visão geral do processo termoquímico (Ram & Mondal, 2022; Nandhini *et al.* 2022).

As vias térmicas são atualmente um método popular para transformação da biomassa em produtos de maior valor agregado. Pirólise, gaseificação e combustão são as três principais tecnologias utilizadas para esse fim, produzindo uma variedade de produtos energéticos, como combustíveis, calor e energia (Wang & Wu, 2023).

A quantidade de oxigênio presente afeta o processo durante todas as conversões termoquímicas da biomassa. A Figura 2.2 fornece uma visão geral dos processos envolvidos na conversão termoquímica da biomassa, destacando a pirólise etapa inicial de qualquer tratamento térmico. Esse processo ocorre em temperaturas entre 380 e 530°C, sob condição inerte, isto é, sem presença de O₂. A gaseificação ocorre, com temperaturas entre 500 e 1300°C, quando o vapor é adicionado ou quando há suprimento de O₂ limitado. Por outro lado, se houver excesso de O₂ presente, ocorrerá o processo de combustão. A liquefação, com temperaturas entre 250 e 330°C, ocorre com pressões entre 5-20 MPa (Ram & Mondal, 2022; Nandhini *et al.* 2022; Wang & Wu, 2023).

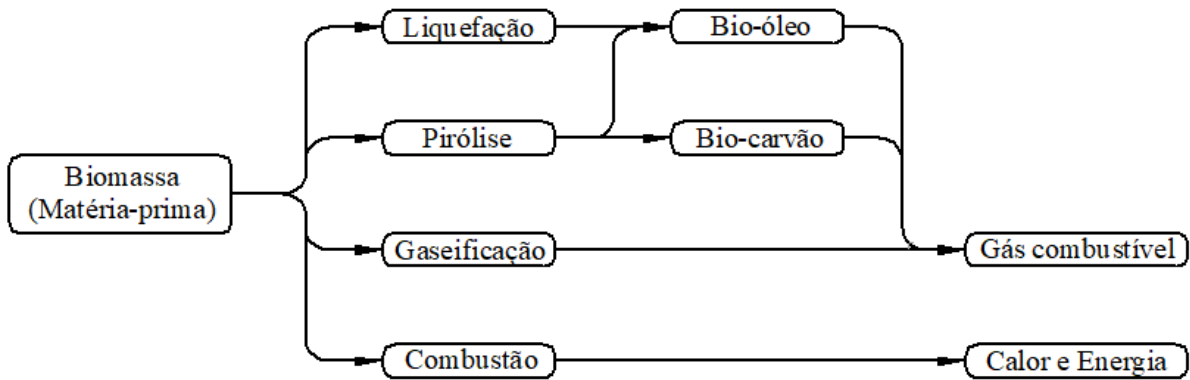


Figura 2.2 Processos de conversão da biomassa.

A Tabela 2.1 compara esses quatro processos termoquímicos para conversão de biomassa e a faixa comumente utilizada para as temperaturas de reação (Demirbas, 2009; Basu, 2010).

Tabela 2.1 Processos termoquímicos para conversão de biomassa.

Processo	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Catalisador	Secagem
Pirólise primária e secundária	200-900	0,1-0,5	Não requerido	Não essencial, mas pode ajudar
Combustão	700-1400	>0,1	Não requerido	Não essencial, mas pode ajudar
Gaseificação	500-1300	>0,1	Não essencial	Necessária

(Demirbas, 2009; Basu, 2010), adaptado.

Segundo Basu (2010), a decomposição térmica da biomassa ocorre de forma distinta em três fases, sendo:

- i. Secagem, ocorre até cerca de 150°C, com evaporação da umidade livre, presente, na biomassa.
- ii. Pirólise primária (200-600°C): após liberação inicial da água e dos gases leves como CO e CO₂ (150-200°C), as moléculas de biomassa se decompõem em forma de carvão, vapores condensáveis e gases não condensáveis.
- iii. Pirólise secundária (300-900°C): ocorre a quebra adicional das moléculas dos gases condensáveis, ocorrendo isso por meio de reações de isomerização, condensação ou polimerização em mais carvão e gases não condensáveis.

Este trabalho concentra-se no processo de pirólise, ao qual será dada maior ênfase, em detrimento dos outros processos termoquímicos. O principal objetivo da pirólise é gerar produtos com maior densidade energética e propriedades aprimoradas em comparação à biomassa original. Nos últimos 30 anos, o potencial da biomassa como fonte de combustíveis líquidos, produtos químicos e materiais tem revitalizado o interesse e o desenvolvimento do processo de pirólise.

Processo de Pirólise

Dentre as tecnologias de processamento termoquímico, a pirólise destaca-se como a de maior flexibilidade, permitindo a obtenção seletiva de diferentes produtos de interesse conforme as condições operacionais nela empregadas. A conversão da biomassa em bio-óleo por meio da pirólise é amplamente reconhecida como uma das abordagens mais promissoras para a valorização sustentável de resíduos lignocelulósicos, possibilitando a produção de combustíveis líquidos renováveis e intermediários químicos de alto valor agregado (Chen *et al.*, 2019).

A pirólise é um processo endotérmico no qual ocorre a degradação térmica da biomassa na ausência ou em condições limitadas de oxigênio, evitando a combustão completa do material (Naqvi *et al.*, 2021; Pahlila *et al.*, 2023). Trata-se de uma reação de oxirredução, em que parte dos constituintes da biomassa sofre redução, resultando na formação de carvão, enquanto outros compostos passam por reações de oxidação e hidrólise, originando uma gama de produtos químicos, como fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (Santos *et al.*, 2013, Rossi *et al.*, 2021; Naqvi *et al.*, 2021). A eficiência e seletividade do processo dependem de variáveis como a configuração do reator utilizado, temperatura, taxa e forma de aquecimento e tempo de residência, podendo ser ajustadas para maximizar a obtenção de bio-óleo, biocarvão ou gases combustíveis, conforme o objetivo da conversão.

A técnica de pirólise pode ser realizada na ausência total do agente oxidante ou com uma quantidade mínima desse componente. Atualmente, tornou-se comum o uso de ar na pirólise, pois ao introduzir uma quantidade abaixo do ideal, ocorre a queima somente de uma pequena parte da biomassa. Isso permite que o calor liberado durante a combustão seja empregado para manter a temperatura do reator constante, enquanto as reações ligadas à pirólise são realizadas (Mendoza-Martinez *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2023; El Abdellaoui *et al.*, 2023). Durante o processo de pirólise, são gerados diversos produtos, tais como o carvão, gases e substâncias voláteis, que possuem poder calorífico elevado e podem ser utilizados tanto na indústria química quanto na produção de energia.

A pirólise convencional ou pirólise lenta primariamente é utilizada para a obtenção de carvão. A matéria-prima pode ser mantida em temperatura constante ou aquecida gradualmente, enquanto os vapores são continuamente extraídos à medida que são gerados. O tempo em que os voláteis são gerados e permanecem em contato com o carvão ou líquido formado durante a pirólise, proporciona a geração de novos compostos (Salema *et al.*, 2019; Colpani *et al.*, 2022; Nandhini *et al.* 2022). Uma das principais distinções entre a pirólise convencional e a pirólise rápida reside na velocidade de aquecimento, tornando esta última mais atraente.

A taxa de aquecimento está relacionada ao tempo de permanência, que interfere na degradação da hemicelulose, sendo este o componente, da biomassa, menos estável. Um tempo menor de permanência minimiza reações secundárias, promovendo maior fração de líquido. E a configuração do reator interfere no tempo de residência. Quando os parâmetros operacionais variam, ocorre diferentes tipos de pirólise, obtendo assim diferentes produtos, na Tabela 2.2 são apresentados os tipos de pirólise e os produtos obtidos (Basu, 2010).

De acordo com Saravanan *et al.* (2020) e Annal *et al.* (2022), a otimização da taxa de aquecimento e do tempo de residência é essencial para maximizar o rendimento dos produtos da pirólise

Tabela 2.2 Tipos de pirólise e produtos obtidos.

Tipo de Pirólise	Tempo de permanência	Taxa de aquecimento	Temperatura (°C)	Produto
Carbonização	Dias	Muito baixa	400	Carvão
Convencional	5 a 30 min	Baixa	600	Carvão, bio-óleo, gás
Rápida	< 2 s	Alta	~500	Bio-óleo
Flash	< 1 s	Muito alta	< 650	Bio-óleo, gás
Ultra rápida	< 0,5 s	Muito alta	~1000	Gás
A vácuo	2 a 30 s	Moderada	400	Bio-óleo
Hidropirólise	< 10 s	Alta	< 500	Bio-óleo
Metanopirólise	< 10 s	Alta	> 700	Químicos

(Basu, 2010), adaptado.

2.4 Pirólise Analítica

Pirólise Analítica, ou Py-GC/MS, tem sido amplamente utilizado nas pesquisas que envolvem principalmente biomassas, para caracterizar produtos, otimizar condições de reação, selecionar catalisadores e estudar os mecanismos de reação do processo (Nardella *et al.*, 2021). Isso ocorre porque as condições operacionais, como temperaturas, taxas de aquecimento, atmosfera de reação e pressão, podem ser facilmente configurados e controlados usando um micro-pirolisador (Li *et al.*, 2022; Quantum Analytics, 2024). A Figura 2.3 mostra um esquema de um micropirolisador. Aliado a estas vantagens, as amostras a serem analisadas não necessitam de algum preparo especial, ou mistura com produtos químicos, também a quantidade perdida de amostra é mínima, não sendo necessário grandes quantidades, e os resultados obtidos são bastante precisos e rápidos (Kumagai *et al.*, 2020; Coralli *et al.*, 2023).

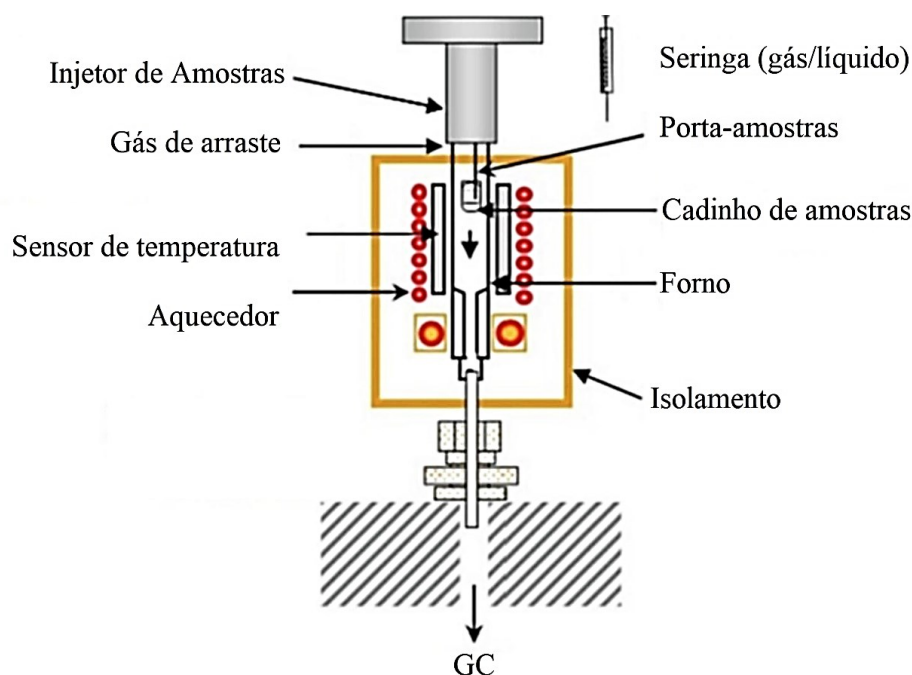


Figura 2.3 Desenho esquemático de um micro-pirolisador, adaptado.

Fonte: (Quantum Analytics, 2024)

O equipamento, ou sistema de pirólise analítica (Py-GC/MS) compõe-se basicamente por um pirolisador, que se conecta a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectômetro de massa. A biomassa é sujeita a degradação térmica, sob condições de temperatura, e atmosfera controladas utilizando um gás inerte para arraste, liberando assim os voláteis para leitura e identificação dos compostos contidos na biomassa. Estes equipamentos possuem taxas de aquecimento controláveis e equipamentos analíticos com ampla faixa de detecção dos compostos orgânicos. (Tsuge, 1995; Nardella *et al.*, 2021; Coralli *et al.* 2023).

Durante a pirólise analítica, a quantidade de cada composto é dimensionada à medida que saem da coluna. O registrador, com base na leitura desses compostos, produz um sinal gráfico em função do tempo, em forma de picos sequenciais. A área do pico representa quanto de cada material existe, e o tempo que leva para o material se mover através da coluna é usado para identificar o composto. Nos cromatógrafos, o processamento digital do sinal permite que as áreas dos picos sejam somadas automaticamente, como mostra a Figura 2.4, mostrando o início e o fim de cada pico (Mitra & Kebbekus, 2018).

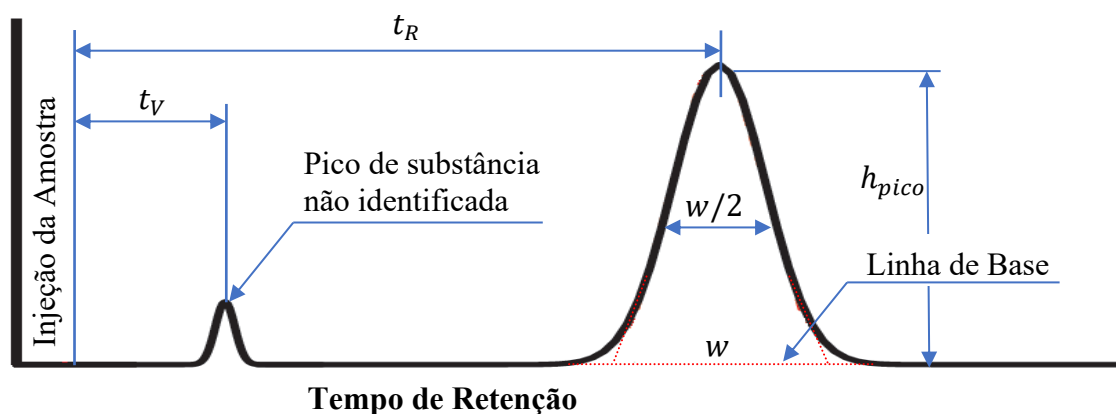


Figura 2.4 Representação dos picos de uma substância analisada e uma não identificada

O tempo de retenção (t_R) é o tempo entre o instante em que a amostra é injetada e a resposta máxima para a identificação do composto. Enquanto que t_v é o tempo em vazio, ou morto que a coluna utilizou para fracionar uma substância, sem identificação.

A área do pico (A_{pico}) obtida pelos registradores gráficos, conforme mostrado na figura anterior, podem ser calculadas pela Equação 2.1 considerando a altura do pico (h_{pico}) e sua largura (w). O cromatógrafo já faz esse cálculo automaticamente à medida que é realizada a leitura do sinal da substância identificada.

$$A_{pico} = \frac{h_{pico} \times w}{2} \quad (2.1)$$

2.5 Pirólise assistida por Micro-Ondas

As micro-ondas correspondem à faixa do espectro eletromagnético entre 300 MHz e 30 GHz, conforme ilustrado na Figura 2.5. No entanto, as aplicações de aquecimento por micro-ondas são geralmente restritas a frequências específicas, designadas para usos industrial, científico e médico, de modo a evitar interferências eletromagnéticas em sistemas de comunicação e outros dispositivos eletrônicos. Frequências fora dessas faixas requerem blindagem adicional para prevenir interferências prejudiciais.

Os fornos de micro-ondas de uso doméstico operam na frequência padrão de 2,45 GHz, escolhida por sua elevada eficiência no aquecimento de água e alimentos. Nos processos industriais, a frequência de 2,45 GHz também é amplamente empregada, embora a seleção possa variar conforme a aplicação e as características dos materiais processados. A escolha dessas frequências visa otimizar a eficiência do processo térmico, levando em consideração a penetração das micro-ondas e a uniformidade no aquecimento do material (Dibben, 2001).

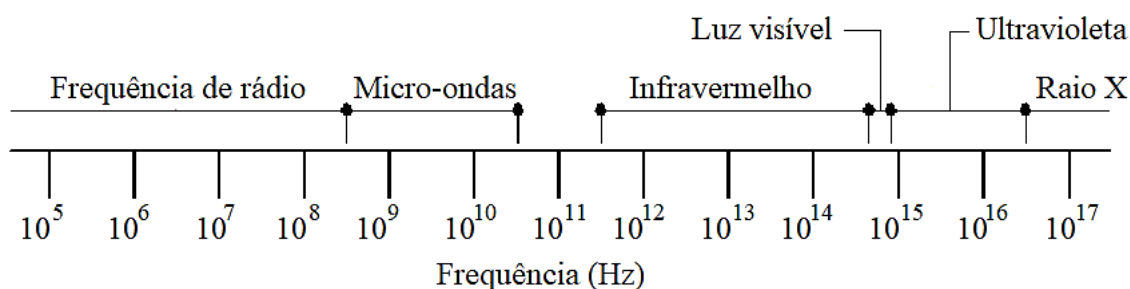


Figura 2.5 Espectro eletromagnético

O uso de fornos de micro-ondas tem se tornado cada vez mais comum como método para realizar a pirólise de biomassa, visando a obtenção de produtos como biocarvão, bio-óleo e gás de síntese. Este processo se destaca por sua simplicidade operacional, facilidade de manuseio e alto grau de automação, apresentando vantagens significativas em termos de eficiência e seletividade quando comparado a tecnologias convencionais. O aquecimento por micro-ondas permite a penetração da radiação eletromagnética até mesmo em partículas de menor tamanho, convertendo a energia eletromagnética diretamente em calor, que é distribuído de forma uniforme no interior das partículas (Li *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017a).

Mecanismo de aquecimento por micro-ondas

O mecanismo de aquecimento por micro-ondas difere de forma significativa daquele observado em fornos convencionais, particularmente no que se refere às direções dos fluxos de calor e massa que atuam sobre a biomassa. No aquecimento por micro-ondas, o calor é gerado diretamente no interior das partículas devido à interação da radiação eletromagnética com os materiais, enquanto em fornos convencionais o calor é transferido de fora para dentro por condução. Para uma melhor visualização dessas diferenças, a Figura 2.6 ilustra esquematicamente os mecanismos distintos de aquecimento (Wang & Wu, 2023).

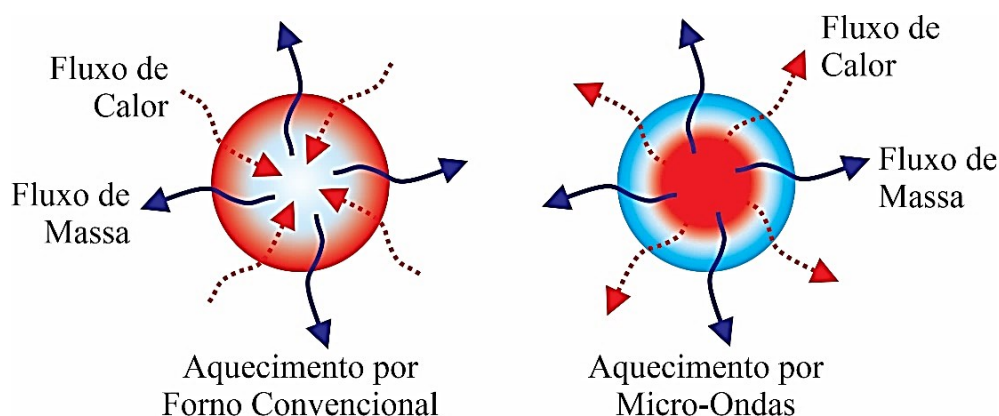


Figura 2.6 Mecanismo de aquecimento convencional e por micro-ondas (Pelo autor)

No aquecimento convencional, o fluxo de calor acontece a partir da fonte de calor até a superfície do material e, em seguida, se propaga pelo material até seu núcleo, ainda com temperatura menor que a superfície. Simultaneamente, a transferência de massa acontece a contracorrente ao fluxo de calor, partindo das superfícies e áreas mais quentes. No aquecimento por micro-ondas, as micro-ondas penetram até o núcleo do material, e a partir desse núcleo acontece o aquecimento até a superfície, que está com temperatura menor, à medida que os voláteis são produzidos, a partir do núcleo do material, são transferidos através da seção de temperatura mais baixa e com isso tendem a gerar menos reações secundárias (Miura *et al.*, 2004).

No trabalho de Miura *et al.* (2004), em que se utilizou micro-ondas para aquecimento de um bloco de madeira, evidenciou que o aquecimento por micro-ondas acontece de dentro pra fora da biomassa, Fig. 2.3. Na figura, é possível observar as linhas de aquecimento, formadas pelas micro-ondas, partindo do ponto mais central do bloco de madeira.

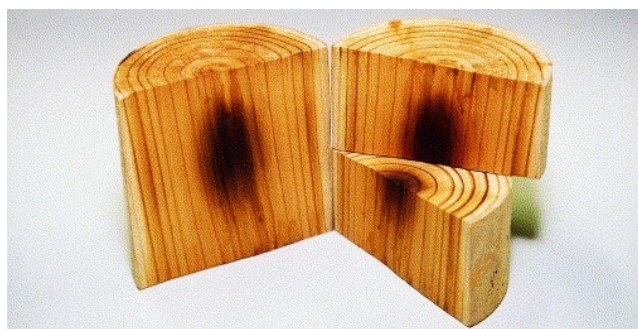

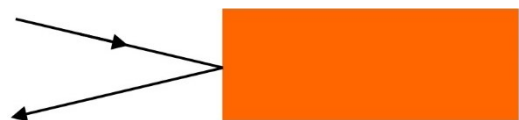
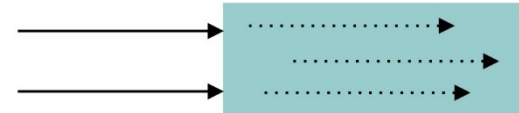


Figura 2.7 Corte transversal da madeira após 3 minutos de irradiação de micro-ondas.
Fonte: (Miura *et al.*, 2004)

As micro-ondas promovem o movimento molecular por meio da migração de espécies iônicas e da rotação de espécies dipolares. O aquecimento de um material por micro-ondas depende, em grande medida, de seu fator de dissipação, que é a razão entre o fator de perda dielétrica e a constante dielétrica do material. A constante dielétrica reflete a capacidade do material de retardar a passagem da energia de micro-ondas, enquanto o fator de perda quantifica a capacidade do material de dissipar essa energia. Em outras palavras, o fator de perda representa a fração da energia de micro-ondas absorvida pelo material que é convertida em calor. Materiais com alto fator de perda aquecem-se facilmente sob a ação de micro-ondas. Os principais mecanismos de dissipação da energia de micro-ondas são a condução iônica e a rotação dipolar, que resultam na perda de energia dentro do material (Haque, 1999).

As micro-ondas são refletidas pela superfície dos metais, o que impede o aquecimento desses materiais por esse tipo de radiação. De modo geral, os metais possuem alta condutividade elétrica e são classificados como condutores. Condutores são frequentemente utilizados como guias de onda para a propagação de micro-ondas. Em contrapartida, materiais que são transparentes às micro-ondas são conhecidos como isolantes e são comumente empregados em fornos de micro-ondas para sustentar os materiais a serem aquecidos. Já os materiais que apresentam alta capacidade de absorção da energia de micro-ondas aquecem-se facilmente e são classificados como dielétricos. A Tabela 2.3 ilustra essas propriedades (Haque, 1999).

Tabela 2.3 Fluxo das micro-ondas nos tipos de materiais

Movimento das micro-ondas	Tipo de Material	Penetração das micro-ondas
	Transparente (sem aquecimento)	Transmissão total
	Condutor (sem aquecimento)	Não ocorre penetração das micro-ondas
	Absorvente (materiais são aquecidos.)	Parcial para total absorção

Materiais não homogêneos em termos de propriedades dielétricas podem não aquecer de maneira uniforme, resultando em aquecimento desigual, onde algumas regiões do material aquecem mais rapidamente do que outras. Esse fenômeno é comumente denominado fuga térmica (Metaxas & Meredith, 1983). Para minimizar essa condição, é recomendável manter a amostra em estado de mistura ou de fluidização. A eficiência do aquecimento por micro-ondas em materiais semicondutores está intimamente ligada à temperatura inicial. De fato, acima de uma determinada temperatura crítica (T_c), até mesmo materiais isolantes tornam-se suscetíveis ao aquecimento por micro-ondas. Além disso, a eficácia do aquecimento por micro-ondas também depende do tamanho do material; por exemplo, metais (ou seja, condutores) em partículas de tamanho reduzido podem ser aquecidos por micro-ondas através de um processo de microarco. Materiais com baixa perda dielétrica ou isolantes também podem ser aquecidos com o auxílio de facilitadores de calor, como magnetita, carbetto de silício ou carbono. Nesses

casos, a energia das micro-ondas inicialmente aquece o facilitador, que subsequentemente transfere calor ao material isolante ou de baixa perda dielétrica (Metaxas & Meredith, 1983).

Absorção de energia – potência dissipada

A absorção de energia de micro-ondas pelos materiais depende de propriedades como a permissividade elétrica, que descreve como o material responde ao campo elétrico aplicado. A equação que define a potência dissipada em um material exposto ao forno de micro-ondas é dada pela Equação 2.2:

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' E^2 V [W] \quad (2.2)$$

O que se observa, na Equação (2.2) indica que a quantidade de energia absorvida por um determinado material depende diretamente de sua permissividade dielétrica e do campo elétrico aplicado. No entanto, é importante notar que diferentes materiais têm diferentes capacidades de absorver energia de micro-ondas, com base em suas propriedades dielétricas.

A parte imaginária da permissividade relativa, ϵ'' , também conhecida como permissividade dielétrica de perda, é um parâmetro importante no processo de aquecimento por micro-ondas. Este termo está associado às perdas energéticas no material à medida que ele interage com o campo eletromagnético. Em outras palavras, ϵ'' descreve a eficiência com que um material converte a energia do campo de micro-ondas em calor. Materiais com um valor elevado de ϵ'' serão aquecidos mais rapidamente e de maneira mais eficiente, enquanto materiais com um valor baixo de ϵ'' não responderão tão bem ao campo de micro-ondas (Metaxas e Meredith, 1983).

A permissividade elétrica do vácuo representada por ϵ_0 tem um valor constante de $8,85 \times 10^{-12}$ F/m (Farad por metro). Esse parâmetro representa a capacidade do vácuo de permitir a formação de um campo elétrico. Ele é fundamental na definição da permissividade total do meio, influenciando diretamente a interação entre o campo elétrico e o material dielétrico (Haque, 1999; Vollmer, 2004).

A frequência (f), medida em hertz (Hz), refere-se à oscilação do campo elétrico aplicado no tempo. Em sistemas de aquecimento por micro-ondas, a frequência mais comumente utilizada é 2,45 GHz, que corresponde a um comprimento de onda de aproximadamente 12,24 cm no vácuo. A frequência influencia diretamente a potência dissipada, pois um aumento em f resulta em um maior número de ciclos de excitação por unidade de tempo, potencializando a dissipação de energia no material (Epsztein, 1994; Haque, 1999).

A intensidade do campo elétrico (E), medida em volts por metro (V/m), descreve a força exercida sobre as cargas elétricas no material devido à aplicação do campo eletromagnético. O termo E^2 indica que a potência dissipada aumenta quadraticamente com a intensidade do campo elétrico, tornando esse parâmetro fundamental para uma melhor eficiência do aquecimento (Vollmer, 2004).

O volume (V), expresso em metros cúbicos (m^3), refere-se à quantidade de material submetida ao campo elétrico. Portanto, quanto maior o volume do material exposto às micro-ondas, maior será a potência dissipada, desde que o campo elétrico seja uniformemente distribuído (Epsztein, 1994; Haque, 1999).

Significado físico de ϵ''

Quando um material dielétrico é exposto a um campo eletromagnético, como o de micro-ondas, suas moléculas tendem a se polarizar. A constante dielétrica do material, que é descrita pela permissividade relativa $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$, que possui duas componentes:

- ϵ_r é a parte real, que descreve a capacidade do material de armazenar energia elétrica,
- ϵ'' é a parte imaginária da permissividade relativa do material (permissividade dielétrica), que indica a dissipação de energia elétrica na forma de calor.

A permissividade relativa, ou permissividade complexa, caracteriza a capacidade de um material em armazenar e dissipar energia quando submetido ao aquecimento por micro-ondas, sendo um parâmetro fundamental para avaliar a eficiência desse processo (Haque, 1999; Rossi, 2017).

Transferência de calor

O aquecimento por micro-ondas também pode ser descrito pela Equação 2.3. de transferência de calor, considerando o material como um sistema onde a energia interna aumenta devido à absorção de radiação (Saltiel & Datta, 1999; Mishra & Sharma, 2016):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \nabla^2 T + \frac{Q}{\rho C_p} \quad (2.3)$$

A segunda parte da equação, $\left(\frac{Q}{\rho C_p}\right)$, refere-se ao aquecimento direto pelo campo de micro-ondas, enquanto o termo $\left(\frac{k}{\rho C_p} \nabla^2 T\right)$ descreve a condução térmica no material. Este modelo permite analisar a distribuição de temperatura dentro do material ao longo do tempo, sendo fundamental para o estudo da eficiência de aquecimento e a homogeneidade térmica.

2.6 Pirólise Catalítica

A pirólise catalítica desponta como uma abordagem eficaz para a conversão de biomassas lignocelulósicas em produtos de alto valor agregado, como hidrocarbonetos e compostos químicos de interesse industrial. Nesse processo, a escolha do catalisador é determinante, pois impacta diretamente os mecanismos de reação, a captura de grupos funcionais e a seletividade dos produtos. Neste trabalho serão utilizados catalisadores como óxido de cálcio (CaO), resíduo de mineração de fosfato (rocha fosfática), óxido de nióbio (Nb_2O_5), níquel suportado em óxido de nióbio (NiNb_2O_5), óxido de níquel em óxido de nióbio (NiONb_2O_5) e zeólitas, os quais apresentam propriedades distintas que os tornam adequados para aplicações específicas na pirólise.

A aplicação de catalisadores em processos de pirólise pode ser realizada de três formas principais: *in situ*, *ex situ* e **concomitante**. Cada abordagem apresenta características específicas que influenciam a eficiência do processo, a seletividade dos produtos e a viabilidade técnica e econômica. A escolha do modo de aplicação está intimamente ligada aos objetivos do processo, como a produção de bio-óleo, biocarvão ou gás de pirólise.

- Na configuração *in situ*, o catalisador é misturado ao material, ou à biomassa, no mesmo reator de pirólise, interagindo com a biomassa durante sua decomposição térmica (Figura 2.8). A vantagem desse mecanismo, concentra-se na proximidade com a biomassa, que durante o processo de craqueamento e produção dos voláteis, garante maior efetividade da desoxigenação, e melhor rendimento de produtos de interesse, como os hidrocarbonetos. As principais desvantagens são dificuldade de recuperação do catalisador, rápida degradação por causa da formação de coque, diminuição da área superficial, colapso dos poros e, conseqüente dificuldade na transferência de calor e massa durante a degradação da biomassa (Stefanidis *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017b; Grams & Ruppert, 2021).
- Na configuração *ex situ*, o catalisador permanece em um reator secundário, e não tem contato direto com a biomassa. Os voláteis produzidos durante a pirólise, dentro do reator primário, são arrastados por um gás inerte até um reator secundário, onde estão os catalisadores, esses catalisadores promovem a desoxigenação e/ou desnitrificação dos vapores, melhorando a qualidade do bio-óleo (Iisa *et al.*, 2024). As vantagens dessa configuração são, a fácil recuperação dos catalisadores, a menor formação de coque, o menor consumo de catalisador e a possibilidade de utilizar mais de um catalisador, quanto a desvantagem, pode ocorrer dificuldade na condução dos vapores pelo gás de arraste, em leitos mais densos de catalisadores. Na Figura 2.8 são representados esquematicamente as duas configurações.

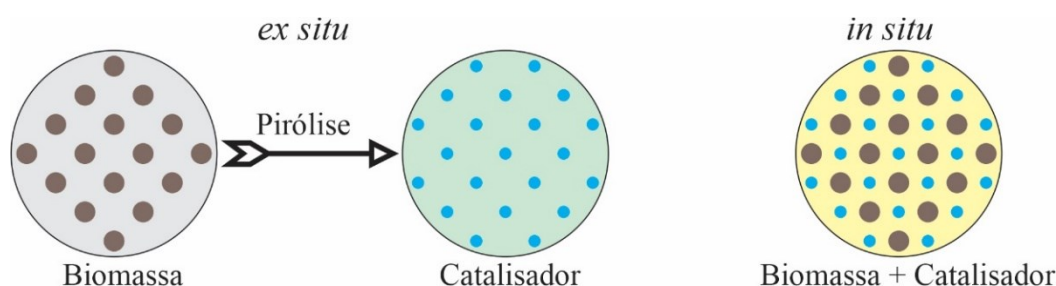


Figura 2.8 Diagrama esquemático da pirólise catalítica *ex situ* e *in situ* (pelo Autor)

- Na aplicação concomitante, o catalisador é adicionado em um momento intermediário ou em sincronia com os vapores, permitindo uma abordagem híbrida entre os métodos *in situ* e *ex situ*. Isso pode ser realizado, por exemplo, com a injeção de catalisador em um ponto específico do reator ou em um escoamento controlado junto aos vapores.

No processo de pirólise catalítica a seleção do catalisador é de fundamental importância, propriedades como alta seletividade, atividade catalítica elevada e resistência à desativação são fatores primordiais a serem considerados (Andrade *et al.*, 2018c; Rade *et al.*, 2019; Santos *et al.* 2024).

Em geral, os bio-óleos possuem uma composição complexa, contendo compostos nitrogenados e oxigenados, tais como ácidos, aldeídos, cetonas, fenóis, nitrilas e aminas. O uso de um catalisador adequado tem o potencial de aprimorar rotas de reações específicas e impulsionar a formação de produtos desejáveis como os hidrocarbonetos, por meio das reações de desnitrificação e de desoxigenação, eliminando substâncias indesejadas como NH₃, H₂O, CO₂ e CO (Rossi *et al.*, 2024a; Santos *et al.*, 2024). Ainda, catalisadores básicos têm tido

destaque pela sua capacidade na mitigação da acidez e na majoração do poder calorífico do óleo, em comparação com catalisadores metálicos, além de terem seu custo menor e sem toxicidade.

2.6.1 Catalisadores

Catalisadores ácidos, como a zeólita ZSM-5, possuem características físico-químicas desejáveis, como forte acidez de Brønsted e Lewis, maior resistência à água e alta estabilidade térmica. Há uma relação da acidez com a proporção Si/Al, sendo que uma proporção baixa indica alta acidez. Essas propriedades são de fundamental importância para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. A estrutura complexa e porosa da ZSM-5 é uma propriedade física que tende a influenciar seletivamente o processo de conversão térmica (Engtrakul *et al.*, 2016). Zeólitas de poros médios, como o ZSM-5, têm tamanho de poro considerado ideal para a conversão da biomassa em aromáticos. É essencial que as zeólitas tenham tamanho de poro apropriado e sítios ácidos para promover as reações desejadas e minimizar a formação de carvão (Santana Jr *et al.*, 2018a).

O uso do óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), comercialmente conhecido como HY 340, possui uma força ácida equivalente à do ácido sulfúrico a 70% ($H_0 \leq -5,6$), esse composto demonstra alta capacidade de catalise, de seletividade e de estabilidade em reações que envolvem moléculas de água (Tanabe & Okazaki 1995; Pinto *et al.*, 2017; Santana Jr *et al.*, 2018a). Em contraste, o fosfato de nióbio ($\text{NbOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tem uma força ácida ainda maior ($H_0 \leq -8,2$), e a sua potência ácida pode ser suficiente para estimular a reação do substrato em determinadas aplicações. Conforme observado por Carniti *et al.*, 2016, que constatou equilibrada presença, na superfície do catalisador, de sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

Uma outra forma para melhorar o desempenho dos catalisadores e que pode provocar um impacto positivo na composição do bio-óleo, é adicionando metais de transição, esta prática pode resultar em aumento de compostos aromáticos (Zainan *et al.*, 2018). Por exemplo, catalisadores bifuncionais suportados à base de Níquel (Ni) têm sido importantes na hidrodesoxigenação de lipídios, isto ocorre pela capacidade deste metal com atividade ácida, dos sítios básicos, gerando assim novos locais ácidos que interagem entre si (Rossi, 2024).

Influência dos catalisadores na captura de grupos funcionais e formação de hidrocarbonetos

A eficácia dos catalisadores na captura de grupos funcionais, como hidroxilas, carbonilas e carboxilas está diretamente relacionada às suas propriedades químicas e texturais. Catalisadores básicos, como CaO e resíduo de mineração de fosfato, atuam na neutralização de compostos ácidos e na remoção de oxigênio por descarboxilação. Por outro lado, catalisadores ácidos, como Nb_2O_5 e zeólitas, favorecem o craqueamento de moléculas complexas e a formação de compostos aromáticos.

Os catalisadores metálicos, como NiNb_2O_5 e NiONb_2O_5 , combinam reações de hidrogenação e desoxigenação, promovendo a formação de hidrocarbonetos saturados e reduzindo significativamente o teor de compostos oxigenados no bio-óleo. A sinergia entre os metais ativos e os suportes ácidos ou básicos é essencial para otimizar o desempenho catalítico.

A temperatura de reação também desempenha papel crucial, influenciando a eficiência catalítica e a composição dos produtos. Temperaturas mais elevadas favorecem a formação de

hidrocarbonetos leves e gases, enquanto temperaturas moderadas promovem a geração de bio-óleo com maior teor de compostos aromáticos.

A escolha do catalisador é determinante, pois impacta diretamente os mecanismos de reação, a captura de grupos funcionais e a seletividade dos produtos. Catalisadores como óxido de cálcio (CaO), resíduo de mineração de fosfato (rocha fosfática), óxido de nióbio (Nb₂O₅), níquel suportado em óxido de nióbio (NiNb₂O₅), óxido de níquel em óxido de nióbio (NiONb₂O₅) e zeólitas apresentam propriedades distintas que os tornam adequados para aplicações específicas na pirólise. Estes catalisadores serão analisados nesta tese e as suas principais características serão sintetizadas a seguir:

- **Óxido de Cálcio (CaO)** – amplamente utilizado devido à sua elevada basicidade, estabilidade térmica e eficiência na captura de compostos ácidos, como ácidos carboxílicos e fenóis. Durante a pirólise, promove reações de descarboxilação e descarbonação, reduzindo a quantidade de compostos oxigenados no bio-óleo e aumentando a qualidade do produto. Sua capacidade de capturar CO₂ também contribui para melhorar o balanço ambiental do processo, atuando como sequestrante de carbono em sistemas de conversão térmica.
- **Resíduo de Mineração de Fosfato (Rocha Fosfática)** – um resíduo industrial rico em compostos de cálcio e fósforo, oferece uma alternativa de baixo custo como catalisador. Suas propriedades básicas permitem neutralizar compostos ácidos formados durante a pirólise, enquanto os fosfatos presentes podem catalisar a formação de compostos aromáticos. Essa característica torna o catalisador adequado para a produção de bio-óleo enriquecido em hidrocarbonetos aromáticos e com menor teor de oxigênio. O resíduo de mineração tem sido utilizado como catalisador na produção de biodiesel (Kiprono *et al.*, 2022).
- **Óxido de Nióbio (Nb₂O₅)** – conhecido por suas propriedades ácidas moderadas, alta estabilidade térmica e versatilidade como catalisador. Ele favorece reações de craqueamento e aromatização, promovendo a formação de hidrocarbonetos leves e compostos aromáticos. Sua acidez seletiva facilita a remoção de oxigênio por desoxigenação, melhorando a qualidade do bio-óleo sem causar a formação excessiva de subprodutos indesejáveis.
- **Níquel Suportado em Óxido de Nióbio (Ni/Nb₂O₅)** – a combinação das propriedades ácidas do Nb₂O₅ com a atividade metálica do níquel confere ao Ni/Nb₂O₅ características bifuncionais. O níquel é especialmente eficaz em reações de hidrogenação e reformação, o que favorece a remoção de oxigênio de compostos oxigenados e a produção de hidrocarbonetos saturados (Tong *et al.*, 2021). A interação sinérgica entre o metal e o suporte ácido resulta em maior seletividade para hidrocarbonetos leves e menor formação de compostos oxigenados no bio-óleo.
- **Óxido de Níquel em Óxido de Nióbio (NiO/Nb₂O₅)** – semelhante ao Ni/Nb₂O₅, o NiO/Nb₂O₅ apresenta propriedades catalíticas voltadas para a desoxigenação e o craqueamento de compostos oxigenados. A presença de NiO intensifica as reações de decomposição e reformação, promovendo a conversão de grupos funcionais como carbonilas e hidroxilas em hidrocarbonetos de cadeia curta. Este material é

especialmente vantajoso para aplicações em que se busca otimizar a qualidade do bio-óleo sem comprometer o rendimento.

- **Zeólita** – Zeólitas como ZSM-5 e Beta são catalisadores microporosos conhecidos por sua alta acidez e seletividade. Elas promovem reações de craqueamento, desoxigenação e aromatização, fundamentais para a formação de hidrocarbonetos aromáticos e para a redução de compostos oxigenados no bio-óleo. A estrutura microporosa das zeólitas favorece a produção de compostos específicos, tornando-as ideais para aplicações que demandam controle rigoroso sobre a composição dos produtos.

2.6.2 Sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

Os ácidos de Brønsted são definidos como substâncias que podem doar prótons (H^+) para outras espécies químicas. A teoria de Brønsted-Lowry, desenvolvida por Johannes Nicolaus Brønsted e Thomas Martin Lowry, estabelece que um ácido é um doador de prótons, enquanto uma base é um receptor de prótons. São essenciais em reações como a isomerização de hidrocarbonetos e a desidratação de álcoois. Esses sítios ativam as moléculas reativas através da transferência de prótons, facilitando a formação de intermediários reativos (Stefanidis *et al.*, 2016). A reação típica de um ácido de Brønsted pode ser representada pela seguinte Equação 2.4, onde HA é o ácido, H^+ é o próton doado, e A^- é a base conjugada.



Os ácidos de Lewis são definidos como substâncias que aceitam um par de elétrons para formar uma nova ligação covalente. Diferente da definição de Brønsted, que se baseia na transferência de prótons, a teoria de Lewis se concentra na aceitação de pares de elétrons. Os sítios ácidos de Lewis desempenham um papel crucial em reações de adição e substituição, onde a aceitação de pares de elétrons é necessária para a formação de novos produtos (Denmark & Beutner, 2008; Denmark & Fan, 2005). A reação típica de um ácido de Lewis pode ser representada pela seguinte Equação 2.5:



onde A é o ácido de Lewis (acceptor de elétrons) e B é a base de Lewis (doador de elétrons).

Caracterização de Sítios Ácidos

A caracterização dos sítios ácidos é de fundamental importância para entender sua interação com as moléculas reativas e sua eficácia catalítica. As técnicas mais comuns incluem:

- Espectroscopia de Infravermelho com Adsorção de Moléculas Sonda. Esta técnica utiliza moléculas sonda, como amônia (NH_3), que são adsorvidas na superfície do catalisador e interagem com os sítios ácidos. A mudança nas bandas espectrais fornece informações sobre a natureza e a quantidade de sítios ácidos presentes (Otero Areán *et al.*, 1996).
- Análise Termoprogramada de Amônia envolve a adsorção de amônia sobre o catalisador, seguida de um aumento gradual da temperatura. A quantidade de

amônia desadsorvida em diferentes temperaturas fornece informações sobre a distribuição de sítios ácidos e sua força (Amenomiya & Cvetanovic, 1963; Liu *et al.*, 2009).

A compreensão dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis é fundamental para a química de catalisadores e para o desenvolvimento de novos materiais catalíticos. Técnicas avançadas de caracterização permitem uma análise detalhada desses sítios, enquanto suas aplicações em processos industriais demonstram sua importância na química prática.

2.7 Produtos Obtidos com a Pirólise

Como visto, a pirólise é um processo de decomposição térmica de materiais orgânicos como biomassas na ausência de oxigênio, e resulta em três principais produtos:

1. **Bio-óleo:** Um líquido viscoso composto por uma mistura complexa de compostos orgânicos, incluindo ácidos, álcoois, cetonas, fenóis e hidrocarbonetos. O bio-óleo pode ser utilizado como combustível ou matéria-prima para a produção de produtos químicos. Sua composição varia conforme o tipo de biomassa e as condições do processo, como o reator utilizado (que afeta no tempo de residência), a forma de aquecimento, a temperatura e o uso de catalisadores.
2. **Biocarvão (Biochar):** Um resíduo sólido carbonoso, rico em carbono fixo e com propriedades adsorventes. O biochar pode ser utilizado como combustível sólido, melhorador de solo ou biofertilizantes, adsorvente de poluentes ou como precursor para materiais carbonosos avançados.
3. **Gás de pirólise (syngas):** Uma mistura de gases, principalmente hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4). Esse gás pode ser utilizado para geração de energia ou como matéria-prima para a síntese de combustíveis e produtos químicos.

A proporção entre esses produtos depende de fatores como a temperatura de pirólise, o tempo de residência e a presença de catalisadores. Por exemplo, temperaturas mais altas favorecem a produção de gases, enquanto temperaturas mais baixas promovem a formação de bio-óleo e biocarvão.

2.7.1 Bio-Óleo

O principal produto de interesse gerado durante a pirólise é o bio-óleo, uma mistura complexa que pode conter mais de 400 compostos distintos, incluindo ácidos, álcoois, fenóis, aldeídos, ésteres, cetonas e compostos aromáticos (Feng & Meier, 2015). As frações fenólicas presentes no bio-óleo resultam da decomposição da lignina, enquanto outros compostos oxigenados, como açúcares e furanos, são formados pela despolimerização da celulose e da hemicelulose presentes na biomassa. Além disso, a decomposição de pequenas moléculas oxigenadas contribui para a formação de ésteres, ácidos, álcoois, cetonas e aldeídos (Feng & Meier, 2015; Santana Jr., 2018; Menezes, 2022).

Fisicamente, o bio-óleo é um líquido de coloração escura, com viscosidade variando de média a alta e um teor de água entre 15% e 30% (Lachos-Perez *et al.*, 2023). O teor de água

influencia diretamente sua estabilidade, viscosidade e propriedades de combustão. Além disso, o bio-óleo pode apresentar acidez elevada devido à presença de ácidos orgânicos, o que pode causar corrosão em equipamentos de processamento e armazenamento. No entanto, uma vantagem ambiental significativa é seu baixo teor de enxofre em comparação com combustíveis fósseis, reduzindo as emissões de SO_x durante a combustão.

Apesar de seu potencial como combustível, a utilização do bio-óleo em larga escala enfrenta desafios, como sua estabilidade térmica, elevada acidez e baixa miscibilidade com combustíveis fósseis convencionais. No entanto, além do seu uso energético, o bio-óleo pode ser uma fonte valiosa de produtos químicos, como fenóis, utilizados na indústria de resinas, e compostos aromáticos, que podem servir como precursores para bioplásticos e outros materiais (Miranda *et al.*, 2021).

Diversos fatores influenciam a qualidade e a quantidade do bio-óleo produzido. A temperatura de pirólise desempenha um papel crítico: temperaturas mais baixas favorecem a produção de bio-óleo em maior quantidade, porém podem comprometer sua qualidade, enquanto temperaturas mais elevadas promovem a formação de gases e a fragmentação de moléculas de maior valor agregado. O uso de catalisadores, como óxidos metálicos e zeólitas, também influencia a seletividade do bio-óleo para compostos específicos, promovendo reações de desoxigenação e craqueamento de moléculas pesadas (Miranda *et al.*, 2021; Lachos-Perez *et al.*, 2023).

O bio-óleo produzido a partir da pirólise de biomassa representa uma alternativa promissora para a substituição parcial de combustíveis fósseis e para a obtenção de produtos químicos renováveis. No entanto, sua viabilidade técnica e econômica ainda depende de avanços em processos de refinamento e na melhoria de suas propriedades físico-químicas.

2.7.2 Biocarvão (Biochar)

O biocarvão, ou biochar, é o produto sólido resultante do processo da decomposição térmica da biomassa em condições de baixa ou nenhuma presença de oxigênio. A produção de biocarvão ocorre em uma faixa de temperatura que varia entre 300°C e 700°C, e sua composição e propriedades são fortemente influenciadas pelas condições do processo, como temperatura, taxa de aquecimento e tipo de biomassa utilizada.

O biocarvão é composto predominantemente por carbono, resultante da carbonização da biomassa, além de conter pequenas quantidades de minerais inorgânicos, como potássio, cálcio, magnésio e fósforo, que permanecem no resíduo sólido após a pirólise. Uma característica importante do biocarvão é sua alta área de superfície específica e estrutura porosa, o que lhe confere excelentes propriedades adsorventes. Além disso, o biocarvão apresenta uma elevada estabilidade térmica e química, devido à sua estrutura predominantemente aromática, o que o torna resistente à decomposição biológica (Nogueira, 2020; Shi *et al.*, 2023).

Uma das aplicações mais importante do biocarvão é o uso agrícola, como condicionador de solos. O biocarvão melhora a retenção de água e nutrientes no solo, aumenta a capacidade de troca catiônica e pode promover o crescimento das plantas, além de reduzir a necessidade de fertilizantes sintéticos. Sua porosidade também facilita o desenvolvimento de micro-organismos benéficos no solo, contribuindo para a melhoria da saúde e fertilidade do solo (Costa, 2022).

Outro campo de aplicação importante é a utilização do biocarvão como adsorvente em processos de remediação ambiental. Devido à sua elevada área superficial e capacidade de adsorção, o biocarvão pode ser utilizado para remover poluentes orgânicos e metais pesados de águas residuais e solos contaminados. Além disso, o biocarvão pode ser usado como um material precursor para a produção de carvão ativado, amplamente utilizado em processos de purificação de gases e líquidos (Altenor *et al.*, 2009).

O biocarvão produzido em processos de pirólise apresenta um grande potencial de aplicação em diversas áreas, desde a agricultura e remediação ambiental até a captura de carbono e produção de materiais avançados. Entre suas aplicações estão:

- **Energia e Combustíveis:** Utilizado em fornos devido ao seu alto teor de carbono fixo e poder calorífico.
- **Agricultura:** Usado como aditivo para melhorar a capacidade de retenção de água e nutrientes no solo. Ajuda a armazenar carbono no solo de forma estável por longos períodos.
- **Indústria de Materiais:** Incorporado em plásticos, cerâmicas e concretos para melhorar propriedades mecânicas e térmicas.
- **Meio Ambiente:** Como meio adsorvente para remoção de contaminantes em sistemas de poluentes orgânicos e inorgânicos, como metais pesados, de solos e águas contaminadas.
- **Precursor de produtos químicos:** Serve como base para síntese de compostos químicos ou catálise de reações. Suporte catalítico devido sua área superficial e estabilidade térmica.

Essas aplicações demonstram a versatilidade do biocarvão de pirólise e destacam sua importância como um produto energético, ou como um material funcional para diversas indústrias.

No trabalho de Speight, (2015) são apresentadas diferentes classes de carvão com as faixas de referência da análise imediata e teores de C, H e O, desde a lignita até o antracito. Estes dados estão reproduzidos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Composição e faixas de propriedades para diversos tipos de carvão

	Antracito	Betuminoso	Sub-betuminoso	Lignita
Umidade (%)	3,00-6,00	2,00-15,00	10,00-25,00	25,00-45,00
Voláteis (%)	2,00-12,00	15,00-45,00	28,00-45,00	24,00-32,00
Carbono Fixo (%)	75,00-85,00	50,00-70,00	30,00-57,00	25,00-30,00
Cinzas (%)	4,00-15,00	4,00-15,00	3,00-10,00	3,00-15,00
Hidrogênio (%)	1,50-3,50	4,50-6,00	5,50-6,50	6,00-7,50
Carbono (%)	75,00-85,00	65,00-80,00	55,00-70,00	35,00-45,00
Oxigênio (%)	5,50-9,00	4,50-10,00	15,00-30,00	38,00-48,00
MJ/kg	27,91-31,40	27,91-33,73	17,44-23,26	13,96-17,44

Fonte: (Speight, 2015)

Observa-se que os carvões antracito e betuminoso, que são conhecidos por seu elevado poder calorífico, apresentam uma menor concentração de oxigênio e uma maior concentração

de carbono fixo. Essa característica confere a esses tipos de carvão uma eficiência energética superior quando comparados a outros, como o carvão sub-betuminoso e o lignito, que possuem menores poderes caloríficos devido às suas maiores concentrações de oxigênio e menores concentrações de carbono fixo (Speight, 2015).

2.7.3 Gás de pirólise (syngas)

O gás de pirólise, ou syngas (gás de síntese), é um dos produtos obtidos no processo de pirólise da biomassa, juntamente com o bio-óleo e o biocarvão (biochar). O syngas é formado principalmente pela conversão térmica dos componentes voláteis da biomassa em gases, durante a pirólise em condições de atmosfera controlada e sem a presença de oxigênio (Menezes, 2022). O syngas apresenta um grande potencial para geração de energia e como matéria-prima para síntese de produtos químicos.

O syngas é composto por uma mistura de gases combustíveis e não combustíveis, como: hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), outros hidrocarbonetos leves: como etano (C_2H_6), etileno (C_2H_4) e propano (C_3H_8), traços de compostos como amônia (NH_3), sulfetos (H_2S) e alcatrões: Esses componentes são resultantes da decomposição de proteínas e compostos sulfurados presentes na biomassa (Santos, 2023).

A produção de syngas depende das condições da pirólise, como a temperatura, o tempo de residência e o uso de catalisadores. Em geral, temperaturas elevadas (acima de $700^\circ C$) favorecem a formação de gases. A presença de catalisadores, como óxidos metálicos ou zeólitas, pode promover reações de reforma de metano e decréscimo de compostos oxigenados, aumentando a qualidade do gás produzido.

Biomassas com maior teor de umidade podem gerar mais H_2 e CO_2 , enquanto aquelas ricas em lignina tendem a produzir mais hidrocarbonetos pesados e compostos fenólicos, que podem se decompor em gases leves em temperaturas mais altas.

2.7.4 Hidrocarbonetos e Compostos Funcionais

Hidrocarbonetos constituem uma ampla classe de compostos orgânicos formados exclusivamente por átomos de carbono (C) e hidrogênio (H). Esses compostos desempenham um papel importante tanto na química orgânica quanto em aplicações industriais, abrangendo desde combustíveis fósseis até a produção de materiais avançados. Além disso, sua relevância no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, como biocombustíveis e materiais de base renovável, tem ganhado destaque (Moss *et al.*, 1995).

Classificação dos Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos podem ser classificados em quatro grandes grupos com base no tipo de ligação entre átomos de carbono:

1. **Alcanos:** São compostos saturados contendo apenas ligações simples (C–C) entre os carbonos. Exemplos incluem o metano (CH_4) e o etano (C_2H_6). Sua estrutura é relativamente estável, e eles são frequentemente utilizados como combustíveis (Moss *et al.*, 1995; Ouellette & Rawn, 2015).

2. **Alcenos:** São compostos insaturados contendo pelo menos uma ligação dupla ($C=C$). O eteno (C_2H_4) é um exemplo representativo. Devido à presença de ligações duplas, os alcenos são mais reativos que os alcanos (Moss *et al.*, 1995).
3. **Alcinos:** Caracterizam-se por conter uma ou mais ligações triplas ($C\equiv C$). O etino (C_2H_2), também conhecido como acetileno, é amplamente utilizado em soldagens e processos industriais (Moss *et al.*, 1995).
4. **Hidrocarbonetos Aromáticos:** Contêm anéis benzênicos ou estruturas semelhantes, caracterizados pela ressonância eletrônica. O benzeno (C_6H_6) é o composto mais simples desta categoria, amplamente utilizado como solvente e intermediário químico (Moss *et al.*, 1995).

Os hidrocarbonetos representam uma classe essencial de compostos na química orgânica, com vastas aplicações práticas e teóricas. Seu estudo é fundamental para compreender processos industriais, mecanismos de reação e o impacto ambiental associado ao uso de combustíveis fósseis.

2.8 Trabalhos de conversão termoquímica na FEQUI/UFU

O Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (PPGEQ/UFU) tem se destacado principalmente pela excelência de seu corpo docente e pela expressiva produção acadêmica, com foco nas pesquisas sobre conversão termoquímica de biomassa. Nos últimos anos, a publicação de diversos trabalhos em periódicos científicos de alto impacto tem fortalecido a presença internacional do Programa e da Universidade. A linha de pesquisa em conversão termoquímica consolidou-se como uma das áreas estratégicas e de relevância no Programa. Na Figura 2.9 são apresentados alguns dos trabalhos realizados no PPGEQ/UFU.

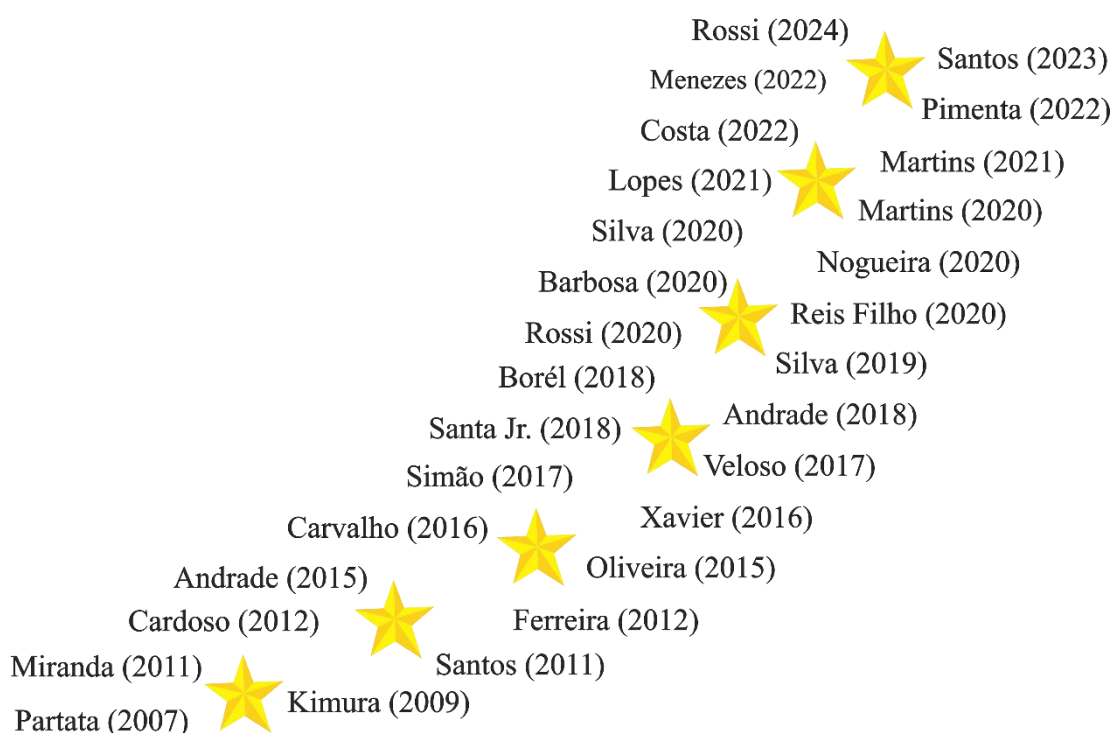


Figura 2.9 Trabalhos de conversão termoquímica de biomassa

Partata (2007) projetou e construiu uma unidade de pirólise para pneus inservíveis investigando a possibilidade de usar seus produtos como combustível industrial.

Kimura (2009) trabalhou com pirólise utilizando um forno convencional e um reator de leito fixo de aço inox, com os resíduos de casca de castanha de caju, palha de cana-de-açúcar, cama de frango e serragem de madeira cedrinho. Investigou o efeito das temperaturas (400 – 600)°C, para os diferentes resíduos, obtendo os seguintes rendimentos de bio-óleo, a 600°C: para casca de castanha de caju de 37,24%, palha de cana-de-açúcar de 38,08%, cama de frango de 8,50% e serragem de 9,00%. A autora também analisou as propriedades do carvão obtido.

Miranda (2011) realizou um estudo exploratório da decomposição do bagaço do sorgo através da análise termogravimétrica (TG) e da pirólise analítica, na qual observou a presença de dois compostos predominantes (Benzofurano, 2,3- Dihidro e 2-Metoxi-4-Vinilfenol).

Santos (2011) estudou a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em leito de jorro, avaliando o mecanismo de degradação e o comportamento fluidodinâmico das partículas dentro do leito de jorro. Observou que a perda de massa está relacionada a reações paralelas e independentes dos componentes. Constatou que a mistura de partículas no leito de jorro possibilitou uma melhor compreensão dos mecanismos de separação, visando a aplicação do processo de pirólise em escala piloto.

Cardoso (2012) estudou a pirólise analítica do resíduo de tabaco, observando os efeitos da temperatura e do acréscimo de aditivos ZnCl_2 e MgCl_2 na biomassa, variando a temperatura de 400 a 700°C e a concentração dos aditivos de 5, 10 e 20% encontrou bons resultados na pirólise destes materiais.

Ferreira (2012) estudou a cinética da pirólise de palha de cana-de-açúcar, aplicando pirólise sob atmosfera oxidativa e inerte, e o calor requerido para a decomposição térmica, como variáveis do sistema observou a mistura de O_2 , a taxa de aquecimento, e o fluxo total de gás, trabalhando com as temperaturas 250 a 600°C.

Andrade (2015) estudou a pirólise de caroço de mangas com energia solar, utilizando uma lente Fresnel. Tendo como conclusão que o uso da energia solar pode ser uma alternativa para a produção sustentável de bio-óleo.

Oliveira (2015) estudou e desenvolveu um reator de leito fluidizado para a pirólise rápida de casca de soja, trabalhando com temperatura de 550°C, obtendo rendimento de 33,10% de bio-óleo.

Carvalho (2016) estudou o processo de pirólise rápida de bagaço de sorgo, em uma unidade de leito fluidizado, além de um estudo da pirólise analítica, utilizando como catalisadores a zeólita ZSM-5 e o ácido de nióbio HY-340, com acréscimo de dois cloretos inorgânicos (ZnCl_2 e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) misturados à biomassa. O autor observou melhoria da qualidade do produto com o uso destes catalisadores.

Xavier (2016) estudou alguns aspectos fundamentais da pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico, essenciais para a otimização do processo. Observou que os resultados simulados mostraram que o modelo de Reações Paralelas Independentes foi o que melhor representou a perda de massa da biomassa durante a pirólise.

Simão (2017) estudou a pirólise analítica da microalga *Spirulina maxima* nas temperaturas 450, 550 e 650°C. Observou que à temperatura de 650°C apresentou o maior

rendimento de hidrocarbonetos aromáticos e menor presença de compostos oxigenados. Estudou ainda, a pirólise com a adição dos catalisadores zeólita ZSM-5 e nióbio HY-340, observando que com a zeólita há melhor seletividade de hidrocarbonetos aromáticos, enquanto que com o HY-340 o efeito não foi significativo.

Veloso (2017) investigou a pirólise de microalgas, com enfoque no estudo da influência de parâmetros da pirólise solar da microalga *Spirulina platensis* visando encontrar as condições mais adequadas para a pirólise usando energia solar.

Santana Jr (2018a) abordou o estudo da pirólise analítica e hidropirólise em ligninas Kraft industriais, com a finalidade de analisar os efeitos da temperatura e da inclusão de dois catalisadores ácidos (ZSM-5 e HY-340). Os resultados obtidos indicaram que a aplicação de ambos os catalisadores resultou em um aumento na produção e formação de hidrocarbonetos durante os processos de pirólise e de hidropirólise.

Andrade (2018b) examinou o potencial de duas microalgas, *Chlamydomonas reinhardtii* e *Spirulina platensis*, para a produção de bio-óleo e outras substâncias químicas importantes, utilizando pirólise solar e catalisador hidrotalcita. Foi observado que os óxidos provenientes da hidrotalcita apresentaram um desempenho satisfatório ao reduzir os compostos nitrogenados e aumentar a proporção de hidrocarbonetos. O rendimento de bio-óleo na condição ótima foi de 54,84%.

Borél (2018a) analisou a viabilidade de utilizar bagaço de malte e caca de coco verde como matéria-prima para a produção de bio-óleo. O trabalho priorizou o bagaço de malte e desenvolveu um sistema experimental de pirólise rápida com reator em leito de jorro. Os resultados comprovaram a eficácia das biomassas no processo de conversão, demonstrando que o bio-óleo obtido, do bagaço de malte, contém compostos fenólicos, nitrogenados, hidrocarbonetos de cadeia longa e substâncias utilizadas na indústria fármacos.

Silva (2019) avaliou diferentes processos termoquímicos – pirólise lenta, rápida e micropirólise – com o intuito de investigar as potencialidades dos produtos gerados em cada um desses processos.

Rossi (2020) investigou o desempenho e a qualidade da fase líquida resultante da hidropirólise solar catalítica *ex situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, utilizando o catalisador hidrotalcita. O bio-óleo produzido revelou a presença de diversos compostos químicos valiosos, obtendo rendimentos de 41,35 a 48,40% de bio-óleo.

Reis Filho (2020) avaliou o comportamento da pirólise rápida do bagaço de malte, em um reator de leito de jorro, com a finalidade de obter compostos líquidos, sólidos e gasosos. Trabalhando com temperaturas de 480 a 650°C. Os resultados obtidos indicaram que o bagaço de malte é promissor para a produção de bio-óleo, com baixo teor de água e evidência de hidrocarbonetos. Os rendimentos de bio-óleo variaram de 21,0 a 41,7%.

Barbosa (2020) realizou pirólise solar catalítica *ex situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* empregando catalisador hidrotalcita, para obter bio-óleo e biocarvão. Ainda, otimizou o sistema para maximizar a produção de líquido e a concentração de hidrocarbonetos. Com a pirólise solar obteve rendimento máximo de 47,59%.

Nogueira (2020) Estudou a carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola visando a obtenção de um hidrocarvão com potencial para uso como adsorventes.

Silva (2020b) verificou o efeito do uso dos catalisadores HZSM-5 e H β na obtenção de hidrocarbonetos aromáticos durante a pirólise analítica de sabugo de milho. A pirólise em um leito fluidizado borbulhante foi realizada com temperaturas 450 a 650°C, obtendo um rendimento de 16,96% de bio-óleo.

Martins (2020) analisou o potencial da microalga *Spirulina platensis* na produção de bi-óleo e de outras substâncias de interesse, por meio da pirólise solar. Verificou também a eficácia de óxidos mistos derivados da hidrocalumita, como catalisador. Observou que o catalisador apresentou desempenho satisfatório, reduzindo a formação de compostos oxigenados e aumentando a proporção de hidrocarbonetos. Obtendo rendimento de 18,50 a 41,56% de bio-óleo.

Lopes (2021) realizou uma revisão dos principais conceitos acerca da pirólise da biomassa lignocelulósica assistida por micro-ondas. O objetivo desse estudo foi apresentar as principais diferenças entre a pirólise convencional e a pirólise assistida por micro-ondas.

Martins (2021) utilizou o solvente eutético, composto por cloreto de colina e ureia, no processo de carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola, visando compreender sua influência por meio da caracterização do principal produto gerado: o sólido (hydrochar).

Costa (2022) investigou a influência do pré-tratamento com CO₂ supercrítico e da adição de cloreto de zinco (ZnCl₂) no processo de carbonização hidrotérmica dos resíduos de acerola.

Pimenta (2022) examinou a pirólise do bagaço de malte auxiliada por micro-ondas com o objetivo de definir as condições ideais de temperatura, tempo de reação e tamanho de partícula da biomassa. Utilizou um catalisador de CaO para melhorar a composição do bio-óleo. Os resultados apresentaram um rendimento de máximo de 33,87% com alta presença de hidrocarbonetos.

Menezes (2022) avaliou a influência dos catalisadores HZSM-5 e HY-340 na desoxigenação dos constituintes da fase vapor durante a pirólise catalítica da lignina Kraft, tanto na forma in natura quanto torrificada (a 493, 533 e 573 K), visando à produção de hidrocarbonetos aromáticos.

Santos (2023) utilizou um leito de jorro para realizar pirólise de bagaço de malte usando diferentes catalisadores. Como resultado de rendimento de bio-óleo, a autora obteve valores na faixa de 36,9 a 42,5%.

Rossi (2024) avaliou os efeitos da temperatura de reação e utilizando um leito catalítico formado por dois catalisadores (NiHTC seguido de NiHZSM-5) na distribuição do produto e nas características do bio-óleo em três configurações distintas de pirólise: analítica, solar e micro-ondas. Os rendimentos, na obtenção de bio-óleo, foram 45% para pirólise solar e 57% para pirólise em micro-ondas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os procedimentos adotados desde a seleção dos materiais até a análise dos produtos gerados. Foram investigados, como potenciais matérias-primas para o processo de pirólise assistida por micro-ondas, o endocarpo de Baru (*Dipteryx alata Vogel*), o endocarpo e epicarpo de Macaúba (*Acrocomia aculeata*), embalagem cartonada, além da palha de café, visando à produção de bio-óleo e biocarvão.

A execução de análises laboratoriais ocorreu no Laboratório de Sistemas Particulados, localizado no *campus* Santa Mônica – Faculdade de Engenharia Química, e no campus Umuarama, ambos da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). As análises seguiram metodologias consolidadas na literatura, bem como normas nacionais e internacionais, com adaptações realizadas quando necessário.

A caracterização química e física das biomassas é essencial para entender e otimizar os processos de pirólise. Ao analisar a composição elementar, estrutural e mineral da biomassa, além de suas propriedades físicas como densidade, porosidade e tamanho das partículas, é possível ajustar as condições de operação do reator de pirólise para maximizar a eficiência e a qualidade dos produtos gerados (Cortez *et al.*, 2008; Sikarwar *et al.*, 2017). Essa abordagem integrada permite um melhor aproveitamento dos recursos da biomassa e contribui para o desenvolvimento de tecnologias de conversão mais sustentáveis e eficientes.

3.1. Materiais

Para a realização deste trabalho, foram investigados o endocarpo e epicarpo de macaúba, o endocarpo de baru, o papel cartão proveniente de embalagens cartonadas e a palha de café, como potenciais fontes para uso nos processos de pirólise assistidos por micro-ondas.

3.1.1 Biomassas

3.1.1.1 Macaúba (*Acrocomia aculeata*)

O epicarpo e o endocarpo do fruto da macaúba foram obtidos de árvores nativas na região da cidade de Araxá/MG. Para esse trabalho não foram analisados o mesocarpo e a amêndoa (endosperma). Na Figura 3.1 são mostradas as partes que constituem o fruto da macaúba.

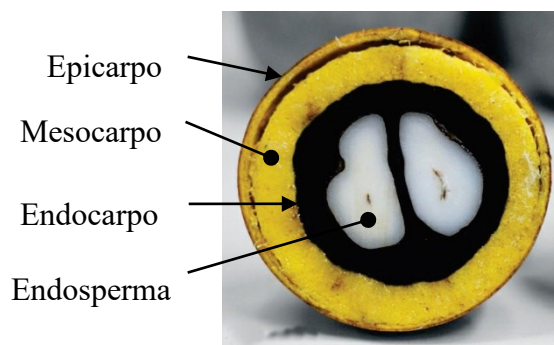


Figura 3.1 Partes do fruto da Macaúba

3.1.1.2 Baru (*Dipteryx alata* Vog.)

O endocarpo do fruto do baru foi obtido de uma cooperativa de produtores na cidade de Unai/MG – Brasil. Na Figura 3.2 são mostradas as partes que constituem o fruto do baru.

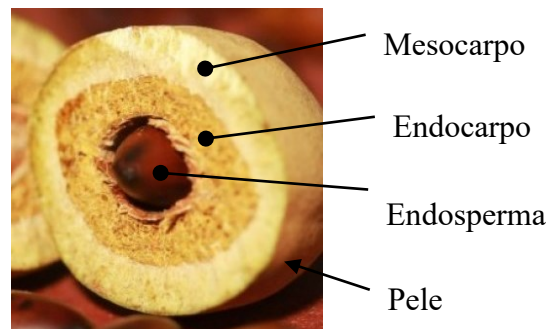


Figura 3.2 Partes do fruto do Baru

3.1.1.3 Palha de Café

A palha de café foi obtida de fazenda produtora de café na região da cidade de Araxá/MG. Na Figura 3.3 são mostrados o fruto do café e, de forma esquemática, as partes que o constituem.

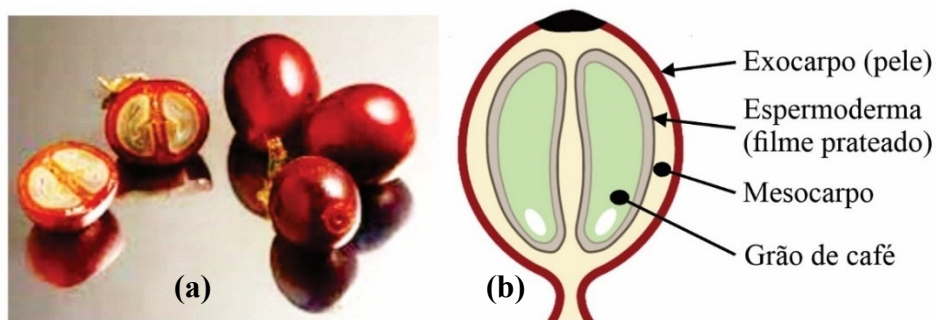


Figura 3.3 (a) fruto do café (aberto e inteiro); (b) esquema com as partes do fruto do café

3.1.1.4 Embalagens Cartonadas

A Figura 3.4 apresenta um corte transversal de uma embalagem cartonada, mostrando as diferentes camadas que a compõe (Abreu, 2003; Robertson et al., 2021), utilizada nos experimentos.

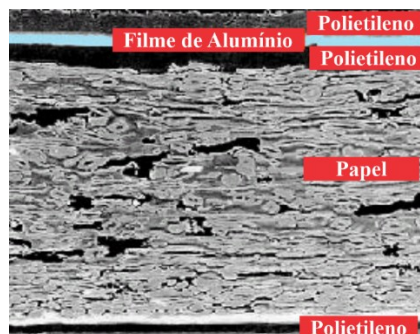


Figura 3.4 Corte transversal de embalagem cartonada
Fonte: (Abreu, 2003) adaptada

3.1.2 Catalisadores

A escolha e preparo do catalisador é determinante, pois impacta diretamente os mecanismos de reação, a captura de grupos funcionais e a seletividade dos produtos. Os catalisadores utilizados neste trabalho apresentam propriedades distintas que os tornam adequados para aplicações específicas na pirólise. Os materiais utilizados como catalisadores:

- Óxido de cálcio (CaO) – Dinâmica Química Contemporânea Ltda, com pureza $\geq 99\%$;
- Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM);
- Nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) – adquirido da Vetec com 97% de pureza;
- Resíduo de mineração de fosfato, proveniente do laboratório de flotação;
- Zeólita a base de aluminossilicato hidratado contendo potássio e sódio (0,45K₂O·0,55Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂·4,5H₂O).

Para o preparo desses catalisadores foram utilizados seguintes equipamentos: forno mufla, cadinho de porcelana (50 ml), balança analítica, estufa de ventilação forçada e dessecador

3.1.2.1 Método de preparo do catalisador CaO

Para o preparo do catalisador CaO, empregou-se carbonato de cálcio P.A. (CaCO₃) como precursor. Inicialmente, aproximadamente de 10 g CaCO₃ foram colocados em cadinho de porcelana e submetidos à secagem em estufa de circulação forçada a 105°C por 24 h. Após esse período, o material foi resfriado até temperatura ambiente em dessecador contendo sílica gel.

Após secagem e o resfriamento, o CaCO₃ foi submetido a um tratamento de calcinação em forno mufla, a uma taxa de 10°C/min até atingir 900°C, temperatura mantida por de 1 h. Esse tempo foi considerado suficiente para a completa decomposição do CaCO₃ em óxido de cálcio (Yin *et al.*, 2014; Erans *et al.*, 2016; Santos, 2023). A decomposição térmica do carbonato de cálcio ocorre de acordo com a reação 3.1.



Após a calcinação, o material foi resfriado lentamente até a temperatura ambiente dentro do próprio forno mufla, com o objetivo de evitar a absorção de umidade e a formação de Ca(OH)₂. Em seguida, o CaO obtido é transferido para um dessecador contendo sílica gel, afim de minimizar sua hidratação. Por fim, a amostra foi transferida para um frasco hermeticamente fechado para evitar a carbonatação pelo contato com o CO₂ atmosférico, permanecendo assim até o momento do uso.

3.1.2.2 Método de preparo do catalisador Resíduo de Mineração de Fosfato

Inicialmente, foi separada uma massa aproximada de 10 g de resíduo de mineração de fosfato (apatita), colocada em cadinho de porcelana e seca em estufa de circulação forçada a

105°C por 24 h, sendo posteriormente resfriada até temperatura ambiente em dessecador contendo sílica gel.

Após secagem e o resfriamento, o resíduo de mineração foi submetido a um tratamento de calcinação em forno mufla, e aquecido a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 900°C, sendo mantida nessa temperatura por 1 h (Santos, 2023). Esta metodologia de preparo foi utilizada para se obter a formação do CaO e MgO, reduzindo, consequentemente, os efeitos da sinterização.

Após a calcinação, o material foi resfriado lentamente até a temperatura ambiente dentro do forno mufla. Em seguida, foi transferido para um frasco hermeticamente fechado até o momento de seu uso.

3.1.2.3 Método de preparo do catalisador Nb₂O₅ e Zeólita

Inicialmente foram pesados aproximadamente 10 g de nióbio (Nb₂O₅) e de zeólita em cadinho de porcelana. Cada amostra foi submetida à secagem em estufa de circulação forçada a 105°C por 24 h e, posteriormente, resfriada até temperatura ambiente em dessecador contendo sílica gel.

Após secagem e o resfriamento, o Nb₂O₅ e a zeólita foram submetidos a um tratamento térmico em forno mufla, com taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 350°C, temperatura na qual foram mantidos por 2 h (Resende *et al.*, 2020).

Após o processo de calcinação, os materiais foram resfriados lentamente até a temperatura ambiente dentro do próprio forno mufla. Em seguida, foram transferidos para frascos hermeticamente fechados, até o momento de uso.

3.1.2.4 Método de preparo do catalisador NiONb₂O₅

Inicialmente foram pesados aproximadamente de 10 g de nióbio (Nb₂O₅) e 0,5 g de nitrato de níquel em uma placa de Petri, realizando-se a mistura. Em seguida, adicionou-se água deionizada até formação de uma pasta, com nova mistura para uniformização. A amostra foi então seca em estufa de circulação forçada a 105°C por 24 h e, posteriormente, resfriada até temperatura ambiente em dessecador contendo sílica gel.

Após secagem e o resfriamento, o NiONb₂O₅ foi transferido para um cadinho cerâmico e submetido a um tratamento térmico em forno mufla, aquecido a uma taxa de 10°C/min até atingir 350°C, sendo mantida nessa temperatura por 2 horas (Resende *et al.*, 2020).

Após a calcinação, o material foi resfriado lentamente até a temperatura ambiente dentro do forno mufla. Em seguida transferido para um frasco hermeticamente fechado, até o momento do uso.

3.2. Preparo e Caracterização da Biomassa

A caracterização das partículas de biomassa, no âmbito das análises imediatas, foi realizada em triplicata, seguindo os procedimentos estabelecidos pela metodologia

recomendada pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e corroborados pela literatura especializada.

3.2.1 Moagem e Classificação das Partículas de Biomassa

Os materiais derivados da macaúba (epicarpo e endocarpo) e do baru (endocarpo) foram cuidadosamente removidos do fruto e passaram por um processo de limpeza em água corrente, com o objetivo de eliminar resíduos de poeira e outros contaminantes. Em seguida, o material foi submetido à secagem em estufa a 80°C por 48 h. Após a secagem, os materiais foram deixados em ambiente aberto até atingirem a temperatura ambiente, assegurando um resfriamento homogêneo antes do processamento subsequente.

O material seco foi então moído em um moinho de facas, visando a redução do tamanho das partículas e a padronização da granulometria. Posteriormente, as partículas resultantes foram submetidas a uma operação de peneiramento para classificação granulométrica. As amostras foram separadas em faixas específicas, correspondentes às malhas de 2,00 mm (10 mesh), 1,68 mm (12 mesh), 1,41 mm (mesh 14), 1,00 mm (mesh 18), 0,71 mm (mesh 25), 0,50 mm (mesh 35), 0,35 mm (mesh 45), 0,25 mm (mesh 60) e ao material retido no fundo.

3.2.2 Determinação do Teor de Umidade – U%

O teor de umidade de um material é definido como a massa de água contida na amostra, expressa como uma porcentagem da massa total da amostra antes da secagem. A água presente na biomassa pode estar em duas formas: água livre, que se encontra nos poros e na superfície das partículas, e água ligada, associada às estruturas químicas da biomassa. Portanto, a determinação do teor de umidade é fundamental para o ajuste das condições de operação de processos térmicos e a avaliação da qualidade do material (Andrade *et al.*, 2018).

O teor de umidade foi obtido seguindo a metodologia descrita na norma ASTM E871–82 (1998), com adaptações. Utilizou-se um cadinho cerâmico com tampa de volume 50 mL previamente secado à 105°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por período de 16 h e posteriormente resfriado em dessecador. Aproximadamente 2,0 g $\pm 0,1$ g de biomassa foram dispostos em estufa de circulação forçada à 105°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por um período inicial de 16h, seguido por pesagens consecutivas a cada 1 h até estabilização da massa (diferença inferior a 0,2%).

3.2.3 Determinação do Teor de Cinzas Totais – CT%

A determinação do teor de cinzas em biomassas é essencial para avaliar o conteúdo mineral do material. As cinzas correspondem ao resíduo inorgânico que permanece após a combustão completa da biomassa, sendo um parâmetro importante, por influenciar a formação de escórias e a corrosão em equipamentos térmicos. Além disso, o teor de cinzas fornece informações sobre a qualidade da biomassa, sua adequação para diferentes processos de conversão e potencial de geração de resíduos sólidos.

A determinação do teor de cinzas totais foi realizada utilizando um cadinho cerâmico com tampa, previamente seco à 105°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por 24 h. e posteriormente resfriado em dessecador. Após resfriamento, o cadinho foi pesado (tara) e adicionou-se aproximadamente 2,0 g $\pm 0,1$ g de biomassa previamente seca a 105°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por período mínimo, 16 h, com

pesagens sucessivas a cada 1 h até estabilização da massa em $\pm 0,2\%$, conforme metodologia adaptada da norma ASTM D1102–84 (2001). Em seguida, o cadinho com a amostra foi colocado na mufla, com aquecimento gradual até atingir 600°C ($\pm 10^{\circ}\text{C}$) a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sendo mantido nessa temperatura por 4 h. Após esse período, o cadinho foi resfriado em dessecador até atingir temperatura ambiente.

O teor de cinzas (CT%) foi calculado conforme a Equação (3.1).

$$CT\% = \frac{m_c}{m_f} 100 \quad (3.1)$$

3.2.4 Determinação do teor de Voláteis Totais – VT%

A determinação do teor de voláteis totais em biomassas permite quantificar a fração de compostos que se volatilizam durante o aquecimento, excluindo a água e o carbono fixo. Este parâmetro é crucial para entender o comportamento térmico da biomassa e prever a formação de gases e bio-óleo durante a pirólise. Os voláteis são substâncias que evaporam quando a biomassa é aquecida a altas temperaturas na ausência de oxigênio. Estes compostos incluem gases, alcatrões e outros materiais que não permanecem na fase sólida após o aquecimento. A quantificação dos voláteis é essencial para processos de pirólise, pois influencia diretamente o rendimento dos produtos líquidos e gasosos.

O teor de voláteis totais foi determinado segundo a metodologia descrita na norma ASTM E872–82 (1998), com adaptações. Utilizou-se um cadinho cerâmico de volume 50 mL com tampa, previamente seco à 105°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$). Aproximadamente $1,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ da amostra foi disposta no cadinho e levada à estufa de circulação forçada à 105°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$), até estabilização da massa. Após a pesagem, o cadinho tampado foi inserido na mufla previamente aquecida à 950°C ($\pm 20^{\circ}\text{C}$), permanecendo por 7 min. Em seguida, foi retirado e resfriado em dessecador.

O teor de voláteis (VT%) foi calculado de acordo com a Equação (3.2), conforme descrito na Norma ASTM E872–82, (1998).

$$VT\% = \frac{m_f - m_r}{m_f} 100 \quad (3.2)$$

3.2.5 Determinação do teor de Carbono Fixo – CF%

O teor de carbono fixo é um parâmetro que indica a quantidade de carbono residual na biomassa após a liberação dos voláteis e a combustão. Esse valor é importante para processos voltados à produção de biocarvão e para a avaliação da eficiência energética de uma biomassa. O carbono fixo representa a fração de carbono que permanece no material após a remoção dos voláteis e das cinzas, estando diretamente relacionado à quantidade de biocarvão que pode ser produzido durante a pirólise e à estabilidade térmica do material (Paula *et al.*, 2011).

Trata-se de uma medida indireta, obtida com base nos teores de cinzas (CT%) e voláteis totais (VT%), conforme expressa a Equação (3.3):

$$CF\% = 100 - (CT\% + VT\%) \quad (3.3)$$

Considerando que os teores de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo, devem totalizar 100%, o teor de carbono fixo é obtido pela diferença, subtraindo-se do total a soma dos demais componentes de total.

3.2.6 Poder Calorífico

O poder calorífico de uma biomassa é uma medida da quantidade de energia liberada durante a combustão completa do material. Trata-se de um parâmetro essencial para avaliar o potencial energético da biomassa e sua viabilidade como fonte renovável. O poder calorífico pode ser dividido em poder calorífico superior (PCS), que inclui a energia liberada pela condensação da água formada, e poder calorífico inferior (PCI), que desconsidera essa energia. A determinação do poder calorífico é fundamental para projetar sistemas de conversão energética e comparar diferentes tipos de biomassa (Teixeira *et al.*, 2020; Yusuf & Inambao, 2020; Ries *et al.*, 2021).

Conceitos Fundamentais

- **Combustão Completa:** Reação química na qual o combustível reage com o oxigênio, produzindo dióxido de carbono, água e liberando energia na forma de calor.
- **Poder Calorífico Superior (PCS):** Quantidade máxima de calor liberada na combustão completa do combustível, considerando o resfriamento dos produtos da combustão até a temperatura inicial, permitindo a condensação de todo o vapor d'água formado.
- **Poder Calorífico Inferior (PCI):** Quantidade de calor liberada durante a combustão completa, quando os produtos da combustão são deixados sair do sistema sem condensar o vapor d'água formado.

Determinação do Poder Calorífico Superior – PCS:

O PCS pode ser determinado experimentalmente por meio da calorimetria, utilizando uma bomba calorimétrica, ou estimando com base na composição elementar do combustível. Diversas correlações empíricas estão disponíveis na literatura para a estimativa do poder calorífico superior (PCS) a partir da composição elementar de combustíveis. Channiwala & Parikh (2002) apresentam em seu estudo 22 correlações mais relevantes, descrevendo suas bases teóricas e hipóteses adotadas. No entanto, não é objetivo desse trabalho detalhar cada uma dessas correlações. É importante destacar que muitas delas foram originalmente desenvolvidas para a aplicação em carvões.

Modelo de Parikh para determinar o PCS:

A equação proposta por Parikh (Equação 3.4) é amplamente utilizada devido à sua simplicidade e aplicabilidade prática. Essa correlação assume que os efeitos dos elementos químicos são lineares e não interagem de maneira complexa. Porém, em situações nas quais as interações entre os elementos ou outros fatores (como a presença de minerais ou compostos voláteis) têm um impacto significativo, a equação pode não refletir com precisão o poder calorífico real (Channiwala & Parikh, 2002; Parikh *et al.* 2005).

$$PCS = 0,3536CF\% + 0,1559VT\% - 0,0078CT\% \left[\frac{MJ}{kg} \right] \quad (3.4)$$

No entanto, é importante reconhecer algumas limitações da equação de Parikh:

- Validade: A precisão da equação depende da qualidade dos dados utilizados e da representatividade dos dados em relação ao tipo de biomassa em estudo.
- Simplificações: A equação não considera a influência de outros fatores, como a composição elementar detalhada da biomassa, a presença de minerais e a umidade, que podem afetar o poder calorífico.
- A média do erro absoluto dessa correlação é de 3,74% e o erro de viés é de 0,12% em relação ao valor medido do PCS.

Determinação do Poder Calorífico Inferior – PCI:

O PCI pode ser calculado de forma simplificada a partir do PCS, de forma simplificada utilizando a Equação (3.5). (Marafon *et al.*, 2016; Barbosa *et al.*, 2021).

$$PCI = PCS - 600 \times \left(\frac{9H}{100} \right) \quad (3.5)$$

Em que, 600 representa um valor aproximado para o calor latente de vaporização da água, em kJ/kg, considerando uma temperatura média de combustão; o teor de hidrogênio (H) é expresso como porcentagem em massa.

3.2.7 Composição Elementar de C, H e O

A determinação das proporções de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) em biomassas lignocelulósicas é fundamental para caracterizar e entender os processos de conversão termoquímica, como pirólise, combustão e gaseificação. Essas informações permitem avaliar o potencial energético da biomassa, uma vez que a presença desses elementos está diretamente relacionada ao poder calorífico. Além disso, a análise elementar auxilia na otimização dos processos de conversão, indicando a eficiência da conversão da biomassa em produtos de interesse, como biocombustíveis e químicos, e na minimização da formação de subprodutos indesejáveis (Parikh *et al.*, 2007; Shen *et al.*, 2010; Nhuchhen, 2016).

A importância da composição elementar se reflete na correlação direta entre a quantidade de carbono presente e o valor calorífico da biomassa. O carbono, sendo o principal constituinte da matéria orgânica, é o responsável pela maior parte da energia liberada durante a combustão. O hidrogênio, embora presente em menor quantidade, também contribui significativamente para o valor energético. O oxigênio, por outro lado, quando presente em altas concentrações, tende a reduzir o valor calorífico, pois menos energia é liberada durante a combustão (Nhuchhen, 2016).

Análise elementar pela Equação de Parikh

A equação de Parikh (Equação 3.10) é uma expressão que relaciona a composição elementar da biomassa com o seu conteúdo de oxigênio, utilizando os teores de carbono e hidrogênio obtidos através de análise elementar (Parikh *et al.*, 2007).

$$O = 100 - (C + H + N + S + Cinzas) \quad (3.10)$$

A aplicação da equação de Parikh é relevante porque o oxigênio não é determinado diretamente na análise elementar padrão; em vez disso, ele é calculado como a diferença entre 100% e a soma dos outros componentes qualificados. Essa abordagem permite estimar o teor de oxigênio de maneira indireta, o que é fundamental para compreender a reatividade da biomassa em processos termoquímicos, como a pirólise e a combustão (Colpani *et al.*, 2022).

Parikh *et al.* (2007) também desenvolveu correlações empíricas para previsão do teor de C, H e O, que têm sido amplamente utilizadas em estudos que envolvem a caracterização de biomassa, devido à sua simplicidade e eficácia. Contudo, é importante ressaltar que, sendo equações empíricas, podem apresentar limitações dependendo do tipo de biomassa analisada e das condições experimentais, pois o material pode conter enxofre e nitrogênio que não são considerados nas correlações. Portanto, a sua aplicação deve ser acompanhada de uma análise crítica dos resultados obtidos.

As correlações para determinação dos teores de C, H e O, são das respectivamente, pelas Equações (3.11, 3.12 e 3.13) (Parikh *et al.* 2007).

$$C\% = 0,637CF\% + 0,455VT\% \quad (3.11)$$

$$H\% = 0,052CF\% + 0,062VT\% \quad (3.12)$$

$$O\% = 0,304CF\% + 0,476VT\% \quad (3.13)$$

Análise elementar pela Equação de Shen

A equação de Shen (Equação 3.14), semelhante à de Parikh, é uma abordagem empírica desenvolvida para prever o teor de oxigênio em materiais de biomassa, levando em consideração a sua composição elementar (Shen *et al.*, 2010).

$$O = 0,723 - 0,0143C - 0,047H \quad (3.14)$$

A equação de Shen se destaca por sua simplicidade e por fornecer uma estimativa razoável para o teor de oxigênio.

As correlações para determinar as percentagens de C, H e O propostas por Shen *et al.* (2010) dadas, respectivamente, pelas Equações (3.15, 3.16 e 3.17).

$$C\% = 0,635CF\% + 0,460VT\% - 0,095CT\% \quad (3.15)$$

$$H\% = 0,059CF\% + 0,060VT\% + 0,010CT\% \quad (3.16)$$

$$O\% = 0,340CF\% + 0,469VT\% - 0,023CT\% \quad (3.17)$$

Análise elementar pela Equação de Nhuchhen

Para a estimativa do conteúdo de oxigênio, que não é diretamente medido nas análises elementares convencionais, outras equações empíricas têm sido desenvolvidas, além das apresentadas anteriormente (Parikh e de Shen). Por exemplo, a equação de Nhuchhen (2016) é uma das metodologias utilizadas para prever o teor de oxigênio em biomassa com base nos teores de carbono e hidrogênio (Equação 3.18).

$$O = 0,341C + 0,118H \quad (3.18)$$

As correlações para calcular o teor de C, H e O propostas por Nhuchhen (2016) são dadas, respectivamente, pelas Equações (3.19, 3.20 e 3.21).

$$C\% = -35.9972 + 0,7698VT\% + 1.3269CF\% + 0.3250CT\% \quad (3.19)$$

$$H\% = 55.3678 - 0.4830VT\% - 0.5319CF\% - 0.5600CT\% \quad (3.20)$$

$$O\% = 223.6805 - 1.7226VT\% - 2.2296CF\% - 2.2463CT\% \quad (3.21)$$

3.2.8 Classificação atômica – Diagrama de van Krevelen

A classificação baseada na razão atômica é uma ferramenta essencial para avaliar o poder calorífico de um combustível, entre outras características. Quando a razão hidrogênio-carbono (H/C) aumenta, observa-se uma redução no poder calorífico efetivo do combustível.

As razões atômicas são determinadas com base na quantidade de hidrogênio, oxigênio e carbono presentes no combustível. A Figura 3.5 demonstra as razões atômicas (H/C) em relação a (O/C), considerando um combustível em base seca e livre de cinzas, desde o antracito, que é rico em carbono, até a biomassa lenhosa, que apresenta uma menor concentração de carbono. A figura, conhecida como diagrama de van Krevelen, evidencia que a biomassa possui razões H/C e O/C significativamente mais elevadas do que os combustíveis fósseis (Basu, 2010; Santos, 2023).

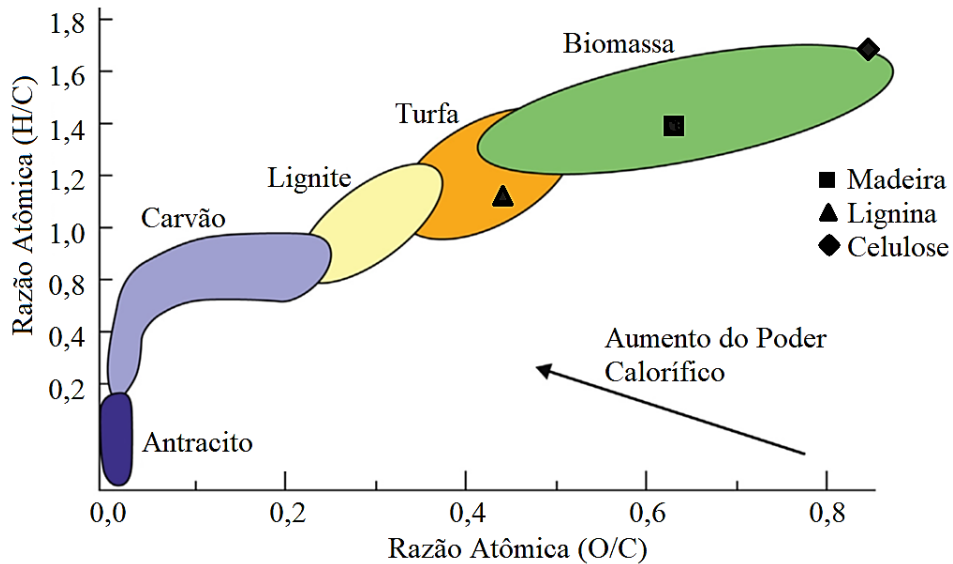


Figura 3.5 Classificação atômica de combustíveis sólidos por razão H/C e O/C.

Para uma ampla variedade de biomassas, a razão H/C pode ser empiricamente correlacionada com a razão O/C (Jones *et al.*, 2006; Basu, 2010).

Uma forma de calcular as razões atômicas de H/C e O/C para uma determinada biomassa é com base nos resultados da análise elementar. As razões atômicas de H/C e O/C são calculadas utilizando as Equações (3.6) e (3.7):

$$\left[\frac{H}{C}\right]_{biomassa} = \frac{\text{Teor de H}(\%)}{\text{teor de C}(\%)/12} \quad (3.6)$$

$$\left[\frac{O}{C}\right]_{biomassa} = \frac{\text{Teor de O}(\%)/16}{\text{teor de C}(\%)/12} \quad (3.7)$$

Os teores de hidrogênio e de oxigênio são expressos em porcentagem, em massa, e os fatores 12 e 16 correspondem às massas atômicas de carbono e oxigênio, respectivamente.

Classificação Atômica do Biocarvão

Segundo o IBI (2014) para ser considerado um biocarvão, o material deve:

- Ser um produto sólido rico em carbono obtido pela conversão térmica de biomassa em ambiente com pouco ou nenhum oxigênio.
- Ser utilizado como emenda de solo ou para outras aplicações que promovam benefícios ambientais.

Ainda, o IBI (2014) estabelece três níveis de qualidade para o biocarvão com base em sua composição química e propriedades físico-químicas. As principais classificações levam em conta:

- Teor de Carbono Orgânico Fixo (C-fixado)
 - Classe 1: $\geq 60\%$ de carbono fixo
 - Classe 2: $\geq 30\%$ e $< 60\%$ de carbono fixo
 - Classe 3: $\geq 10\%$ e $< 30\%$ de carbono fixo
- Relação mol de Hidrogênio para mol de Carbono (H/C molar), cujo valor deve ser $\leq 0,7$ para garantir estabilidade a longo prazo e evitar que o material seja considerado carvão ativo ou carvão vegetal puro.

Para o biocarvão, a determinação das razões atômicas H/C e O/C, conforme proposto por Klasson (2017), utiliza como parâmetros o teor de carbono fixo e os voláteis totais, obtidos a partir da análise imediata do biocarvão, e podem ser calculadas a partir das Equações (3.8) e (3.9). Esses parâmetros permitem uma avaliação detalhada da composição química do biocarvão, fornecendo informações essenciais para a compreensão de seu comportamento em processos termoquímicos.

$$\left[\frac{H}{C}\right]_{\text{biocarvão}} = 0,397 \times \left(\frac{VT\%}{CF\%}\right) + 0,251 \quad (R^2 = 0,725) \quad (3.8)$$

$$\left[\frac{O}{C}\right]_{\text{biocarvão}} = 0,188 \times \left(\frac{VT\%}{CF\%}\right) + 0,035 \quad (R^2 = 0,857) \quad (3.9)$$

3.2.9 Massa específica da biomassa e do biocarvão

A massa específica, ou densidade de sólidos, é uma propriedade que expressa a quantidade em massa em um determinado volume. É uma grandeza física de fundamental importância em diversas áreas do conhecimento. A depender da natureza do material e das condições experimentais, diferentes métodos podem ser empregados para sua determinação, cada qual com suas particularidades e aplicações específicas.

A densidade pode ser medida utilizando técnicas como a picnometria, que envolve a imersão do material em um fluido de densidade conhecida e inferior à do sólido a ser medido, que possa ocupar esses vazios. Os fluidos mais comumente utilizados são o álcool etílico

(C₂H₆O) com densidade 0,7897g/cm³ a 20°C, ou éter de petróleo com densidade (0,62-0,66) g/cm³ (Viana *et al.*, 2017; Cardoso *et al.*, 2013). A densidade também pode ser obtida por meio de métodos como a adsorção de gases, nos quais o volume interno dos poros é desconsiderado.

A densidade aparente (obtida por picnometria com deslocamento de líquido) é matematicamente definida como a razão entre a massa de um material e o volume efetivo ocupado por esse material, considerando apenas a fase sólida, pela Equação (3.22).

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{sólido}}{V_{sólido}} \quad (3.22)$$

Nesse trabalho optou-se pela medição da densidade real utilizando adsorção de gases. A densidade real das partículas (ρ_{real}) foi determinada pelo método de picnometria gasosa em um picnômetro a gás hélio (Micromeritics, Accupyc 1331, resolução de 10⁻⁴ g/cm³) (Moura, 2002; Borél, 2018a).

O equipamento foi calibrado para realizar 5 medidas para cada amostra, sendo o valor final a média entre as medidas. As condições utilizadas foram: temperatura média 24°C, taxa de equilíbrio de 6,9 Pa/min e um número de 20 purgas, com a pressão de preenchimento de 130 MPa em um recipiente com volume de 3,5×10⁻⁵ m³.

3.2.10 Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX)

A Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX) é uma técnica analítica utilizada para a determinação da composição elementar de materiais sólidos, líquidos e em pó. Baseada na interação entre a radiação de raios X e os átomos de uma amostra a FRX oferece uma análise qualitativa e quantitativa rápida, precisa e não destrutiva (Neikov & Yefimov, 2019).

A FRX se baseia no princípio de que, quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios X de alta energia, os átomos da amostra são excitados, e seus elétrons são deslocados das camadas internas (geralmente K ou L). Esse processo resulta na emissão de raios X característicos, pois os elétrons de camadas externas se reorganizam para preencher as lacunas nas camadas internas, liberando energia na forma de fótons de raios X (Morgan *et al.*, 2015; Borél *et al.*, 2021). Cada elemento químico possui uma emissão característica, o que permite a sua identificação precisa.

Metodologia para Espectrometria de Fluorescência de Raio X das Biomassas e do Biocarvão

A composição mineral das biomassas epicarpo de macaúba, endocarpo de macaúba, endocarpo de baru, palha de café e biocarvão do epicarpo de macaúba (EPM) foi determinada por meio de espectroscopia de fluorescência de raio X (espectrômetro S8 TIGER, Bruker). Para a análise:

- Para as biomassas foram preparadas aproximadamente 9,0 g da biomassa, misturada e homogeneizada a 1,0 g de ligante (Multimix, PXR-200).
- Para o biocarvão foram preparadas aproximadamente 4,5 g do biocarvão da pirólise, misturado e homogeneizado a 2,0 g de ligante (Multimix, PXR-200).

Posteriormente, foram confeccionadas pastilhas de formato de disco (Figura 3.6), com auxílio de uma prensa hidráulica manual, aplicando carga de 300 kN por 60 s. A aquisição dos

dados de espectrometria de fluorescência de raio X, foi através do pacote de análise padronizado Quant-Express (Morgan *et al.*, 2015; Borel *et al.*, 2021).

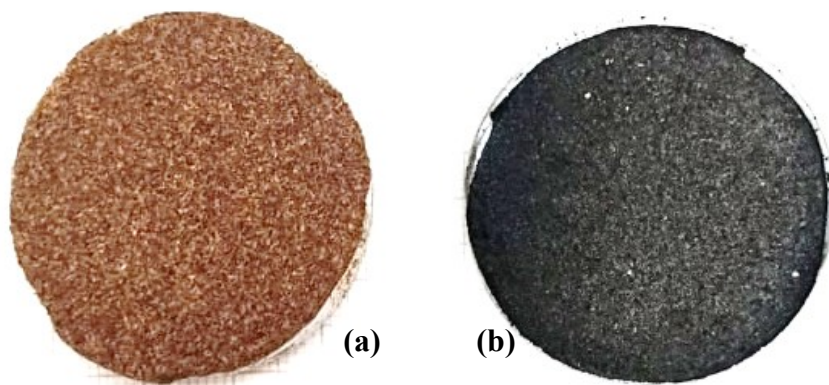


Figura 3.6 Pastilhas para análise FRX (a) epicarpo da macaúba; (b) biocarvão (EPM) (pelo Autor)

3.2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para análise de superfícies em alta resolução, sendo essencial em diversas áreas do conhecimento, como engenharia, ciência dos materiais, química, física e biologia. Essa técnica utiliza um feixe de elétrons que interage com a superfície do material, gerando sinais que são convertidos em imagens tridimensionais da topografia e morfologia da amostra (Ali *et al.*, 2023; Agrawal *et al.*, 2024).

A morfologia da superfície da biomassa (EPM) e do biocarvão foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento Carl Zeiss, modelo EVO MA10, no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV/FEQUI/UFU). As amostras foram preparadas conforme o procedimento descrito a seguir (Rossi, 2024):

- As amostras de biomassa e do biocarvão foram secas em estufa a 105°C por 24 h para garantir a remoção de umidade. Em seguida, fragmentos representativos foram selecionados e fixados em suportes metálicos com fita de carbono condutiva, garantindo a estabilidade durante a análise no microscópio.
- Para evitar o acúmulo de carga elétrica nas amostras não condutoras, estas foram revestidas com uma fina camada de ouro (~10 nm) utilizando um metalizador de cátodo de ouro. Esse procedimento visa aumentar a condutividade elétrica e melhorar a qualidade das imagens obtidas no MEV.
- As imagens das superfícies foram capturadas utilizando o microscópio Carl Zeiss EVO MA10 em modo de alto vácuo. A ampliação variou entre 100 e 1000 vezes. Parâmetros como contraste e foco foram ajustados manualmente para obter imagens de alta definição que permitissem a visualização clara das estruturas morfológicas.

- As imagens obtidas foram analisadas para identificar e comparar características morfológicas, como porosidade, rugosidade e possíveis alterações estruturais entre as amostras de biomassa, biocarvão antes e após os processos de pirólise.

Essa metodologia permitiu a avaliação detalhada das superfícies, fornecendo dados importantes sobre a estrutura e a eficiência dos materiais estudados nos processos de pirólise.

3.2.12 Termogravimetria (TGA)

As amostras de biomassa (EPM) foram caracterizadas termicamente em um analisador termogravimétrico modelo TGA/DTG-60H, da marca Shimadzu, sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio gasoso de alta pureza (99,999) com taxa de 30 mL/min. Este equipamento opera a pressão atmosférica e possui uma balança analítica com sensibilidade de 10^{-6} g e apresenta sensibilidade de 0,1 °C para as medidas de temperatura.

Para este estudo, utilizou-se uma massa de amostra inicial de aproximadamente 15 mg de biomassa. A amostra foi colocada em um cadinho de platina, com tara previamente aferida e foi aquecida a 100°C, com taxa de aquecimento de 50°C/min. A temperatura foi mantida por aproximadamente 30 min para eliminar a umidade. Em seguida, o material foi aquecido a 800°C a uma taxa de aquecimento de 15°C/min. O analisador termogravimétrico (TGA) registra diretamente dados de perda de massa como função de temperatura e tempo. Os dados dos primeiros 30 min foram desconsiderados, de modo que as variações de massa devido à perda de água não foram levadas em consideração. O procedimento foi repetido três vezes para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

As análises de termogravimetria foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.13 Espectrofotometria Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Para identificar os grupos funcionais presentes no epicarpo de macaúba, foi realizada a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro de infravermelho, localizado no NUCBIO – Núcleo de Processos Biológicos da Universidade Federal de Uberlândia (IQ/UFU).

A espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para identificar ligações químicas, sendo as medições realizadas em um espectrômetro PerkinElmer Frontier MIR single-range, equipado com um cristal ATR de diamante interno, cobrindo a faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras (Silva *et al.*, 2025).

3.3. Pirólise Analítica

O teste de pirólise analítica das biomassas e do bio-óleo foram realizados por meio de um micropirolisador Frontier Lab (EGA/PY-3030D) acoplado a um cromatógrafo gasoso equipado com espectrometria de massa (Shimadzu GC/MS-QP2020 NX). A interface entre o micropirolisador e o GC/MS foi mantida a uma temperatura constante de 250°C.

Gás hélio, com vazão 404 mL/min e pressão de 115 kPa, foi utilizado para manter a atmosfera inerte e como gás de arraste para os compostos voláteis, que foram conduzidos no sistema GC/MS por meio de um tubo aquecido mantido a 280°C (Andrade *et al.*, 2018c). Os vapores foram separados utilizando uma coluna capilar RTX 1701 GC 195 (comprimento 60 m, diâmetro interno 0,25 mm e espessura do filme 0,25 μ m). Na Figura 3.7 é mostrado o esquema da unidade de micropirólise.

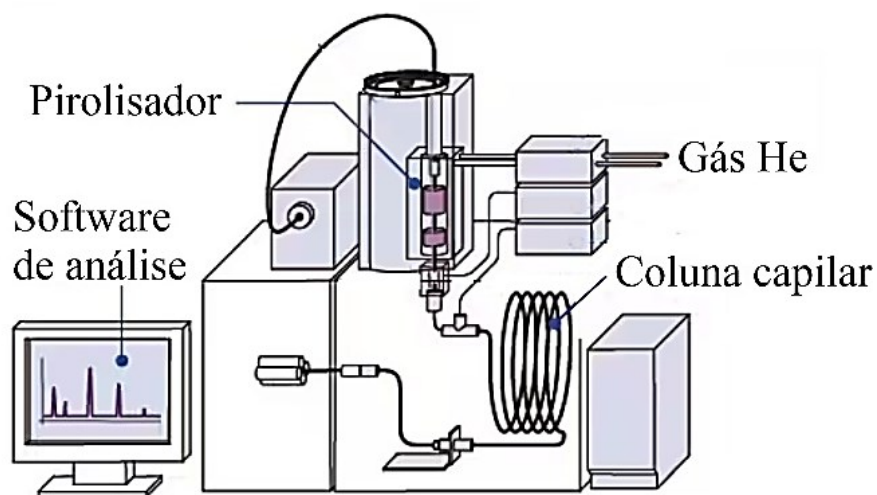


Figura 3.7 Esquema da unidade de micropirólise

Durante o processo de pirólise, a amostra foi submetida a temperaturas elevadas, resultando na formação de compostos voláteis. Esses compostos foram separados por cromatografia a gás e identificados por espectrometria de massas, permitindo a obtenção de informações qualitativas e semi-quantitativas. A análise revelou a presença de hidrocarbonetos, compostos oxigenados, ácidos e compostos nitrogenados. A caracterização desses produtos é fundamental para compreender a composição química da biomassa e avaliar seu potencial de aproveitamento energético (Santos, 2023; Rossi, 2024).

Para a identificação dos compostos, foram selecionados os 60 compostos mais abundantes, com índice de similaridade superior a 80%, por meio do banco de dados da biblioteca do *National Institute of Standards and Technology* (NIST). A distribuição dos compostos foi determinada pela área dos picos cromatográficos. Esse método é amplamente adotado por vários pesquisadores da área (Lee *et al.*, 2022; Prabhakara *et al.*, 2022) e fornece estimativas da abundância relativa das substâncias medidas (Dominguez *et al.*, 2003, Pimenta *et al.*, 2023; Santos, 2023; Rossi, 2024).

Os testes analíticos foram conduzidos no equipamento instalado no Laboratório Multiusuário de Energias Renováveis da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI/UFU).

A pirólise analítica, ou micropirólise, foi realizada com o objetivo de avaliar o potencial das biomassas Epicarpo de Macaúba (EPM), Endocarpo de Macaúba (ENM), Endocarpo de Baru (ENB), Palha de Café (PC) e Cartonagem Tetra Pak (CTP) como matérias-primas para a produção de bio-óleo, por meio da análise dos produtos gerados durante o processo de pirólise.

Pirólise analítica não catalítica

As biomassas foram pesadas em balança analítica com aproximadamente 1,50 mg $\pm 0,05$ mg dentro de cadinho metálico (D=4 mm x h=5mm). Posteriormente, as amostras foram

cobertas com lã de quartzo para evitar contaminação, ou perda durante a manipulação. Os cadinhos, contendo as amostras foram posicionados, individualmente, no equipamento e aquecidos até atingirem a temperatura de pirólise ajustada em 550, 650 e 750°C. Os compostos obtidos foram identificados e registrados.

Pirólise analítica catalítica

Os catalisadores utilizados na pirólise analítica catalítica foram: óxido de cálcio (CaO), óxido de nióbio (Nb₂O₅), níquel suportado em óxido de nióbio (NiNb₂O₅ a 5% de Ni) e resíduos de mineração de fosfato (rocha fosfática).

Para determinar as condições ideais da micropirólise analítica catalítica da biomassa, foi desenvolvido um Planejamento Composto Central (PCC) com dois fatores. A temperatura de pirólise (T) e a fração de catalisador (FC) foram as variáveis independentes, cujos efeitos na extração de voláteis da biomassa foram quantificados, enquanto os compostos obtidos da micropirólise foram as variáveis dependentes analisadas. O PCC foi desenvolvido utilizando o software STATISTICA®. Foram realizados dez experimentos para cada tipo de catalisador, utilizando os níveis fatoriais (-1 e +1), que indicam os níveis baixo e alto de cada variável, além de um ponto central (0), e dois pontos axiais ($-\sqrt{2}$ e $+\sqrt{2}$) (Altay *et al.*, 2019; Ritter *et al.*, 2024).

Os valores dos fatores no ponto central (650°C e 50%) foram determinados com base em dados da literatura. Os níveis utilizados neste estudo são apresentados na Tabela 3.1, sendo que os níveis codificados foram calculados pelas Equações (3.23 e 3.24).

Tabela 3.1 Condições dos testes de pirólise analítica catalítica

Níveis codificados (X ₁ , X ₂)	$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$
T (°C)	508	550	650	750	791
FC (%)	0	15	50	85	100

$$X_1 = \frac{T^{\circ}C - 650^{\circ}C}{100^{\circ}C} \quad (3.23)$$

$$X_2 = \frac{FC\% - 50\%}{35\%} \quad (3.24)$$

O método de pirólise analítica catalítica utilizado foi o *ex situ*. As biomassas foram pesadas em balança analítica com aproximadamente 1,50 mg \pm 0,05mg dentro do cadinho metálico (D=4 mm x h=8mm), recobertas com lã de quartzo. Em seguida, o catalisador foi pesado de acordo com a fração mássica definida no PCC e recoberto com lã de quartzo para evitar contaminação, ou perda durante a manipulação. A Figura 3.8 apresenta um esquema da distribuição da biomassa e do catalisador no cadinho para os experimentos de pirólise analítica catalítica.

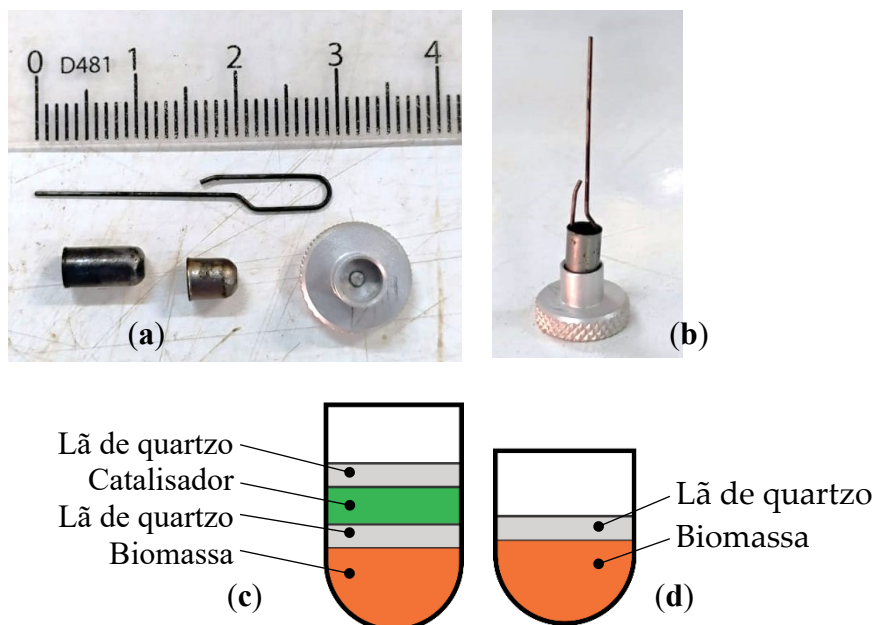


Figura 3.8 Cadinhos de micro-pirólise: **(a)** Cadinho, haste e porta cadinho; **(b)** Cadinho no porta cadinho; **(c)** Esquema para pirólise catalítica; **(d)** Esquema para pirólise não catalítica.

O cadinho contendo a amostra foi posicionado individualmente no equipamento de pirólise com o auxílio de uma haste e liberado no forno de pirólise quando este atingiu a temperatura de reação e as condições de análise por CG/MS.

Os compostos voláteis identificados foram agrupados em diferentes categorias funcionais, como ácidos, ésteres/éteres, fenóis, hidrocarbonetos (HC), cetonas, álcoois, aminas/amidas, furanos e aldeídos. Essa classificação possibilitou uma análise mais detalhada da influência da temperatura e dos catalisadores na formação dos voláteis.

3.4. Pirólise assistida por Micro-ondas

Os experimentos de pirólise assistida por micro-ondas foram realizados na unidade experimental em pirólise por micro-ondas "Argileu Mendes", instalada no Laboratório de Sistemas Particulados do Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

O nome "Argileu Mendes" dado à unidade de pirólise foi em homenagem ao ex-aluno do programa de pós-graduação Argileu Mendes dos Reis Filho. Ele cursou a graduação em Engenharia Química na FEQ/UFU e, posteriormente, o mestrado em Engenharia Química sob a orientação do Prof. Dr. Marcos Barrozo e Coorientação do Prof. Dr. Cláudio Duarte no PPGEQ/UFU. Em meados de 2018, Argileu propôs, como continuidade para seu doutorado, uma unidade de pirólise assistida por micro-ondas (Liu *et al.*, 2016), a qual, infelizmente, não chegou a ser montada antes de seu falecimento. A unidade inicialmente proposta é apresentada na Figura 3.9.



Figura 3.9 Linha de pirólise por micro-ondas “Argileu Mendes”.

A pirólise assistida por micro-ondas, tanto catalítica quanto não catalítica, foi conduzida em um forno de micro-ondas (modelo MCS10TSB, fabricante MENUMASTER) com potência 1.500 W (saída 1.000 W), e frequência de 2.450 MHz. O micro-ondas é comandado por um controlador de temperatura PID Modelo N1200 com 3 reles + RS485, Fabricante NOVUS. A Figura 3.10 apresenta o diagrama esquemático do sistema experimental.

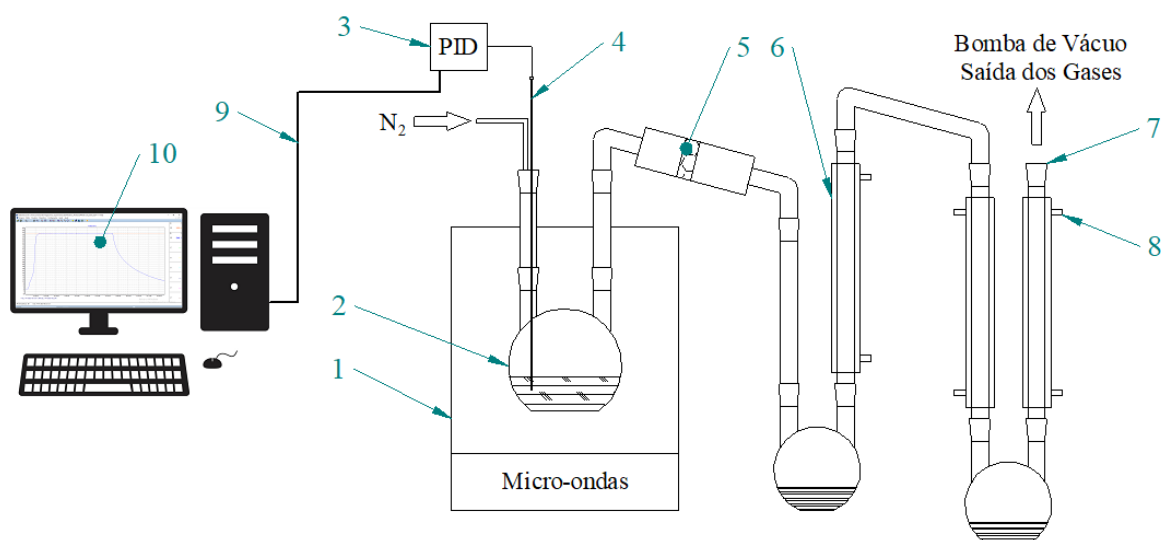


Figura 3.10 Diagrama esquemático da unidade de pirólise.

A unidade de pirólise por micro-ondas é composta basicamente por: 1) Micro-ondas; 2) Reator de quartzo; 3) Controlador PID; 4) Termopar do tipo K; 5) Espuma de SiC; 6) Conjunto de condensadores e coletores; 7) Conexão de vácuo (bomba de vácuo); 8) Banho termostático; 9) cabo UBS; 10) Software FildChart Novus.

Dentro da câmara de micro-ondas fica posicionado um reator de quartzo de formato esférico e fundo chato, de volume aproximado de 750 mL, com dois gargalos com juntas esmerilhadas 24/40 (Figura 3.11).

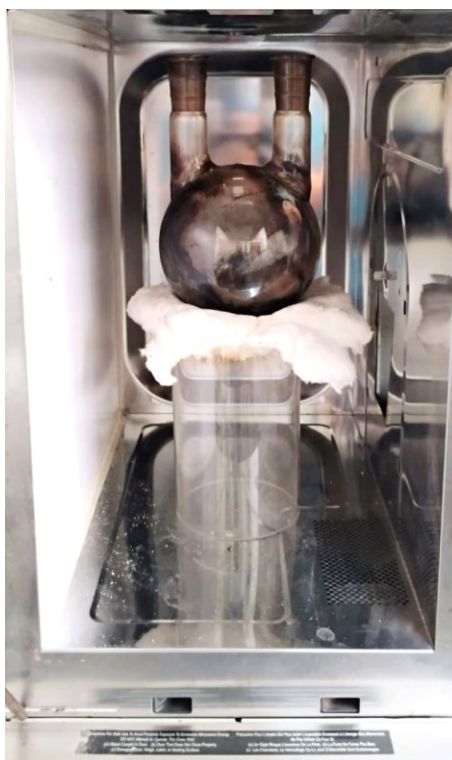


Figura 3.11 Reator de quartzo posicionado na câmara do micro-ondas.

O reator de quartzo é utilizado em processos de pirólise devido às suas propriedades químicas e térmicas. O quartzo, composto por dióxido de silício (SiO_2), oferece alta resistência térmica, estabilidade química e transparência óptica em uma ampla faixa de comprimentos de onda, características fundamentais para aplicações em condições extremas de temperatura e atmosfera controlada. Fabricado com paredes finas, aproximadamente 2 mm, para resistir a tensões térmicas e facilitar o aquecimento uniforme. Além disso, o reator de quartzo possui as seguintes características: a) Resistência a altas temperaturas: Podendo operar em temperaturas superiores a 1000°C ; b) Inércia química: O quartzo não interage com os compostos voláteis liberados durante a pirólise, evitando contaminações nos produtos gerados; c) Transparência térmica e óptica: Permite o uso em sistemas que utilizam radiação micro-ondas ou infravermelha para aquecimento, garantindo eficiência no processo. Em processos de pirólise, o reator de quartzo é empregado na decomposição térmica de biomassa ou outros precursores orgânicos em atmosferas inertes, como nitrogênio ou argônio, podendo ser utilizado para a produção de bio-óleo, biocarvão ou gás de síntese (syngas).

Controlador PID

O controlador de processo PID N1200 utilizado na unidade de pirólise tem função de controlar o micro-ondas conforme a temperatura de ajuste do experimento. Na Figura 3.12 é apresentada a interface do controlador. Esse dispositivo possui uma saída RS485, localizada na parte inferior do equipamento, por onde é possível conectar um cabo USB ao computador e fazer aquisição de dados da pirólise, utilizando o software FieldChart NOVUS.

Espuma de Carbetto de Silício (SiC) como suporte para catalisadores

A espuma de carbeto de silício (SiC), também conhecida como carborundum e mostrada na Figura 3.14, é um material poroso, com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Sua estrutura celular tridimensional confere leveza e resistência, sendo amplamente utilizada diversas aplicações, nas áreas de catálise e como material de suporte em reações químicas e processos industriais (Bertram & Gerhardt, 2011; Shcherban, 2017; Kulkarni *et al.*, 2023).

Devido à sua alta resistência à corrosão e ao desgaste, a espuma de SiC é amplamente utilizada em sistemas de filtração de gases e líquidos, especialmente em processos de alta temperatura, como os encontrados nas indústrias metalúrgica e de refino. Essas propriedades são atribuídas aos materiais utilizados na fabricação desses componentes, como Al_2O_3 , SiO_2 e SiC (Hanna *et al.*, 2018).



Figura 3.14 Espuma de carbeto de SiC em forma de disco

Na área de catálise, a espuma de SiC é empregada como material de suporte devido à sua grande área superficial e estabilidade térmica. Além disso, sua resistência mecânica e térmica torna-a adequada para aplicações em condições extremas de temperatura e pressão, como nos processos de pirólise catalítica, onde tem sido utilizada para suportar catalisadores (Ou *et al.*, 2020; Kulkarni *et al.*, 2023; Rossi *et al.*, 2023).

Deposição dos catalisadores na Espuma SiC

Pra garantir a fixação dos catalisadores na superfície das células da espuma de SiC, foi adotado o seguinte procedimento.

1. Pirólise catalítica com um leito de catalisador.
 - i. Inicialmente pesou-se a espuma de SiC (tara) sem o catalisador.
 - ii. Em um recipiente de diâmetro maior que a espuma de SiC foi adicionada uma quantidade de catalisador e, em seguida, água destilada até formar uma solução pastosa.
 - iii. Após, a espuma de SiC foi mergulhada em ambas as faces na solução pastosa, posicionada em uma bandeja e deixada para secar em estufa à 70°C por 16h. Posteriormente, foi resfriada em dessecador e teve sua massa medida.
 - iv. Esse procedimento foi repetido até que a massa de catalisador suportada na espuma de SiC não fosse inferior a 3,00 g.

- v. Tomou-se o cuidado para garantir que as células da espuma se mantivessem livres e desimpedidas, assegurando a passagem dos vapores de pirólise.
2. Pirólise catalítica com dois leitos de catalisadores.
- i. Inicialmente pesou-se a espuma de SiC (tara).
 - ii. Em um recipiente de diâmetro maior que a espuma de SiC foi adicionado uma quantidade de catalisador e, em seguida, água destilada até formar uma solução pastosa.
 - iii. Após, a espuma de SiC foi mergulhada apenas uma das faces na solução pastosa, posicionada em uma bandeja e deixada para secar em estufa à 60°C por 16h. Posteriormente foi resfriada em dessecador e teve sua massa medida.
 - iv. Esse procedimento foi repetido até que a massa de catalisador suportada em uma das faces da espuma de SiC fosse de 1,50g (+0,25).
 - v. Para a outra face, aplicou-se o segundo catalisador, seguindo os mesmos procedimentos descritos nos itens i, ii, iii e iv.
 - vi. Tomou-se o cuidado para garantir que as células da espuma se mantivessem livres e desimpedidas, assegurando a passagem dos vapores de pirólise.

Os catalisadores CaO, Resíduo de Mineração, Nb₂O₅, NiONb₂O₅ e Zeólita foram organizados em pares, conforme mostrado na Tabela 3.2, mantendo-se a proporção de 1:1, com um total de 5% de catalisador em relação à massa de biomassa utilizada na pirólise.

Tabela 3.2 Identificação dos experimentos e dupla de catalisadores

Experimento	Catalisador 1	Catalisador 2
Zeo-CaO	Zeólita	CaO
Zeo-PO	Zeólita	Resíduo de Mineração
Zeo-Nb	Zeólita	Nb ₂ O ₅
Zeo-NiNb	Zeólita	NiONb ₂ O ₅
CaO-PO	CaO	Resíduo de Mineração
CaO-Nb	CaO	Nb ₂ O ₅
CaO-NiNb	CaO	NiONb ₂ O ₅
Nb-PO	Nb ₂ O ₅	Resíduo de Mineração
Nb-NiNb	Nb ₂ O ₅	NiONb ₂ O ₅
NiNb-PO	NiONb ₂ O ₅	Resíduo de Mineração

A adesão dos catalisadores aconteceu nas duas faces do disco da espuma de SiC, sendo um catalisador em cada face do disco.

Montagem da espuma de carbetto de silício (SiC) com catalisadores

Após a fixação do catalisador na espuma de SiC, esta deve ser cuidadosamente montada no dispositivo para assegurar a passagem eficiente dos vapores da pirólise através da estrutura

catalisada. Durante esse processo, é fundamental evitar movimentos bruscos ou quedas, a fim de minimizar o risco de desprendimento dos catalisadores. Na Figura 3.15 são mostradas as partes do dispositivo desenvolvido para acomodar a espuma de SiC com catalisadores. As partes do dispositivo são de PVC, e para garantir que não há desprendimento de compostos, o dispositivo é montado na entrada do condensador, distante do reator. Inicialmente, não há monitoramento de temperatura nesse ponto.

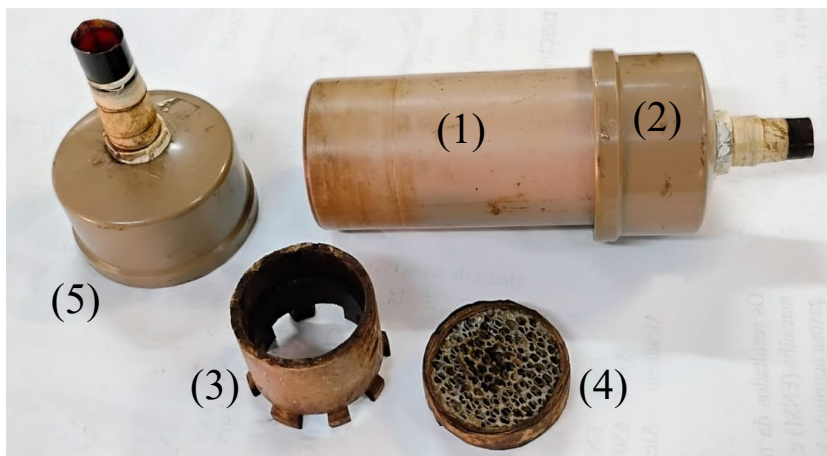


Figura 3.15 Partes do dispositivo de montagem da espuma de SiC

A fim de facilitar a visualização na Figura 3.16 é mostrado um desenho esquemático de montagem da espuma de SiC.

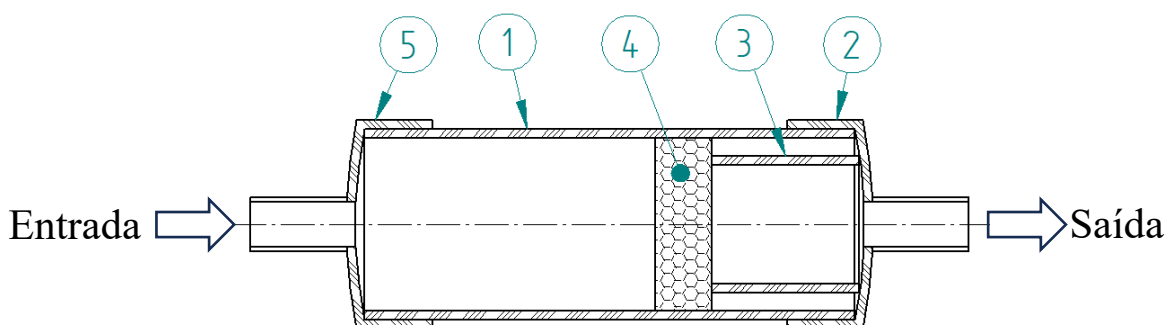


Figura 3.16 Esquema de montagem da espuma de SiC

Com o tubo do dispositivo (1) devidamente limpo, montou-se a tampa de saída (2) e vedaram-se as partes com fita tipo veda tipo crepe (na superfície externa do tudo e na tampa de saída). Em seguida, encaixou-se o distanciador (3) dentro do tudo do dispositivo. A espuma de SiC (4) com o catalisador foi, então, montada cuidadosamente dentro do tubo até encostar no distanciador. Por fim, montou-se e vedou-se a tampa de entrada (5) no tubo do dispositivo.

Análise dos compostos presentes no bio-óleo

Os compostos presentes no bio-óleo foram determinados através da análise em cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (GC/MS-QP2010 Plus Shimadzu). Para realização da análise, o bio-óleo foi diluído em diclorometano de elevada pureza (igual ou superior a 99,9%) e filtrado em filtro de seringa (PVDF 0,22 μm) para remoção de possíveis partículas do *biochar* que eventualmente presente no bio-óleo.

O fracionamento do bio-óleo, visando a separação das fases aquosa e orgânica, foi realizado seguindo a metodologia proposta por Chen *et al.* (2016).

Para a extração da fase solúvel em água (fase aquosa), pesaram-se cerca de 1,25 g de bio-óleo e 10 g de água destilada em um tubo de centrífuga. Então, a mistura foi agitada e submetida à centrifugação a 4000 rpm por 40 minutos. Após esse processo, o sobrenadante (extrato aquoso) foi coletado e armazenado para posterior análise.

O material residual, correspondente à fração insolúvel em água, foi submetido à extração com diclorometano (CH_2Cl_2), utilizando-se 7,5 g do solvente para cada 1 g de resíduo. Em seguida, a mistura foi centrifugada nas mesmas condições anteriores. A extração da fase orgânica foi repetida três vezes para maximizar a solubilização dos compostos orgânicos no diclorometano. Após cada extração, o sobrenadante foi coletado, homogeneizado e armazenado em frascos âmbar a -2°C , para análises e caracterizações subsequentes. A Figura 3.17 mostra as etapas do fracionamento do bio-óleo, para obtenção da fase solúvel em água, do bio-óleo pesado e do bio-óleo leve.

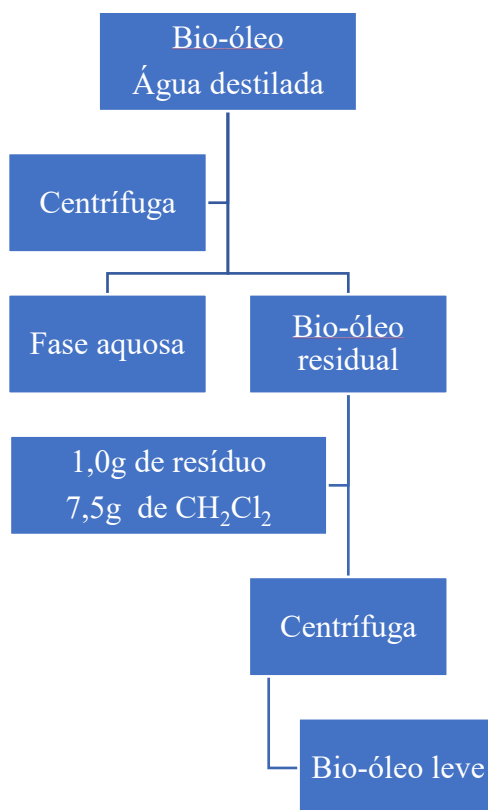


Figura 3.17 Fracionamento do bio-óleo

Para a identificação e quantificação dos compostos presentes no bio-óleo por meio de análise por CG/MS, a fase orgânica do bio-óleo foi diluída em diclorometano na razão 1:1 e filtrada em filtros de seringa de PTFE com porosidade de $0,25\ \mu\text{m}$. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em vials para a determinação dos compostos orgânicos presentes.

Com auxílio da seringa própria do GC/MS foi injetado aproximadamente $1,0\ \mu\text{l}$ da mistura no injetor do cromatógrafo.

Análise do efeito da temperatura na pirólise não catalítica assistida por micro-ondas do EPM

A pirólise não catalítica assistida por micro-ondas foi conduzida conforme o planejamento experimental apresentado na Tabela 3.3. O objetivo principal dos experimentos foi avaliar o efeito da temperatura (T) no rendimento dos produtos da pirólise, considerando 550°C como ponto central. Essa temperatura foi selecionada com base em experimentos preliminares, que demonstraram que 550°C resultou nos melhores rendimentos de bio-óleo, tornando-se uma referência para os experimentos subsequentes.

Tabela 3.3 Condição experimental para a pirólise não catalítica assistida por micro-ondas

	$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$
T(°C)	479	500	550	600	621

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e analisa os resultados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho, destacando os principais resultados e correlacionando-os com a literatura existente. Inicialmente, são apresentados os dados experimentais, organizados de maneira a facilitar a compreensão e permitir comparações entre as variáveis estudadas. Em seguida, os resultados são discutidos de forma detalhada, com foco nos fenômenos observados, nas tendências identificadas e em suas implicações teóricas e práticas.

A análise dos resultados visa estabelecer conexões entre as condições experimentais e os produtos gerados e a eficiência dos métodos aplicados. Além disso, a discussão busca validar as hipóteses propostas, identificar possíveis limitações e sugerir caminhos para futuras investigações.

Ao longo deste capítulo, gráficos, tabelas e outros recursos visuais são utilizados para apoiar a interpretação dos dados, tornando a apresentação mais clara e acessível. Essa abordagem visa garantir que os resultados e discussões contribuam de forma significativa para a compreensão do tema estudado e para o avanço do conhecimento na área de Pirólise de biomassa com uso de micro-ondas para aquecimento.

4.1. Micropirólise não catalítica e catalítica das biomassas

Este tópico apresenta os resultados obtidos nos experimentos de micropirólise não catalítica e catalítica das biomassas Endocarpo de Barú (ENB), Endocarpo de Macaúba (ENM), Epicarpo de Macaúba (EPM), Palha de Café (PC) e Cartonagem tipo Tetra Pak (CTP) para avaliar o potencial das biomassas quanto aos possíveis produtos gerados. A micropirólise, tendo os seus produtos analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (Py-GC/MS), é uma técnica essencial para avaliar o comportamento térmico e químico da biomassa em condições controladas, proporcionando informações sobre os mecanismos de decomposição térmica e a formação dos produtos. A comparação entre os processos não catalíticos e catalíticos permite compreender o papel dos catalisadores na modificação das reações e no aprimoramento das características dos produtos gerados.

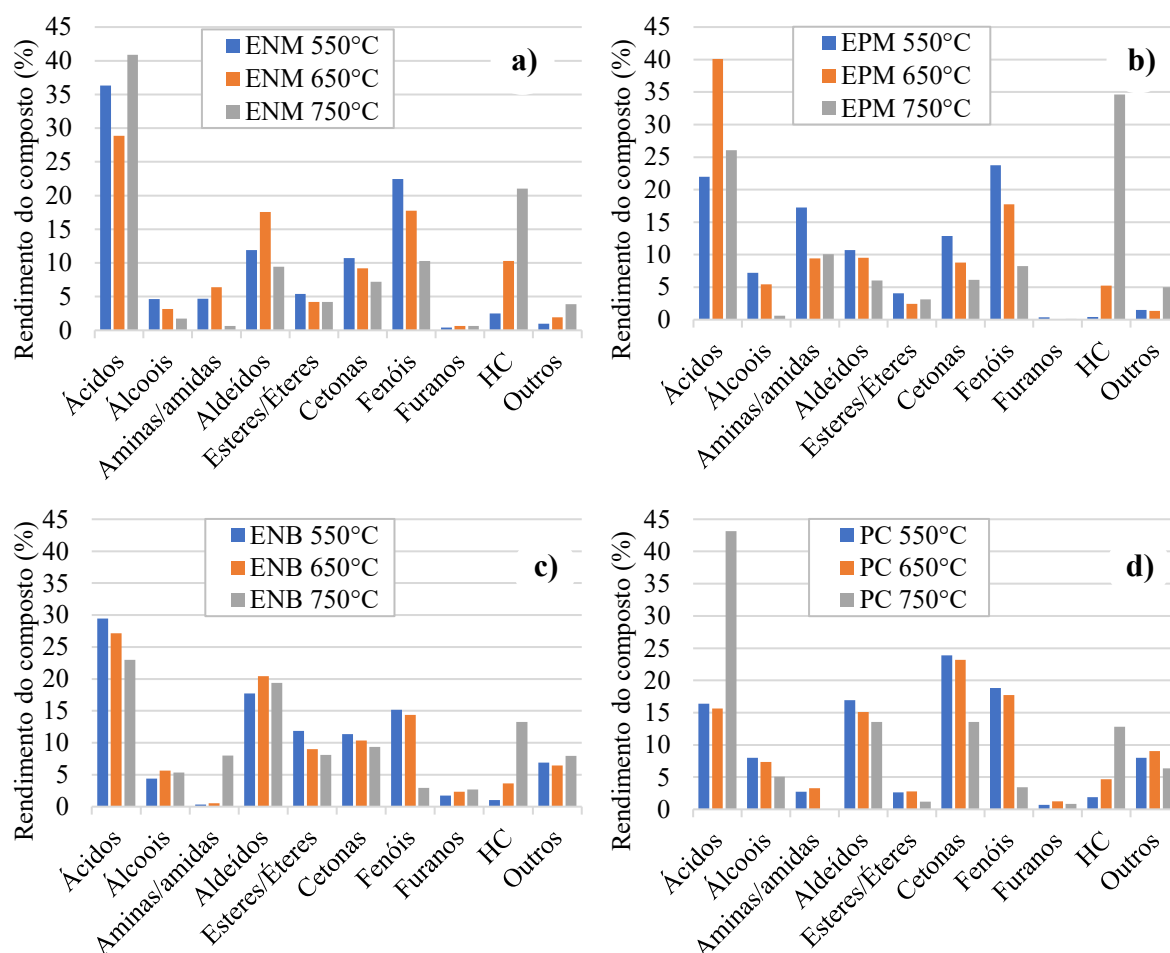
Neste trabalho, os experimentos foram realizados em diferentes condições de temperatura e tipos de catalisadores, conforme o planejamento proposto. Os resultados incluem as distribuições quantitativas de cada fração gerada e a composição química dos produtos voláteis obtidos. A análise dos dados busca correlacionar as propriedades da biomassa, as condições do processo e os efeitos catalíticos.

4.1.1 Micropirólise não catalítica das biomassas

Para estabelecer uma referência inicial dos efeitos de alguns fatores na pirólise e avaliar o potencial de cada biomassa para uso nesse processo, foram realizados inicialmente experimentos de micropirólise não catalítica utilizando as biomassas Endocarpo de Barú (ENB), Endocarpo de Macaúba (ENM), Epicarpo de Macaúba (EPM), Palha de Café (PC) e Cartonagem tipo Tetra Pak (CTP), nas temperaturas de 550, 650 e 750°C. Essas temperaturas foram adotadas com base em estudos prévios (Andrade *et al.*, 2018d; Sun *et al.*, 2023).

Os produtos gerados nesses experimentos revelaram um perfil complexo de compostos oxigenados, com destaque para ácidos, fenóis, aldeídos e cetonas. Esses compostos são caracteristicamente formados pela degradação térmica dos principais componentes da biomassa lignocelulósica. Com base nos produtos identificados, os compostos foram agrupados em categorias funcionais: ácidos, álcoois, aminas/amidas, aldeídos, ésteres/éteres, cetonas, fenóis, furanos, hidrocarbonetos (HC) e outros compostos não classificados e estão apresentados no Apêndice G. As Figuras 4.1 apresentam a distribuição desses grupos de compostos gerados durante a pirólise das biomassas investigadas.

O rendimento total do composto (%), que corresponde a área do pico cromatográfico do composto, apresenta uma relação linear com sua concentração, enquanto a porcentagem relativa dessa área reflete diretamente seu teor na mistura (Lu *et al.*, 2011; Menezes, 2022). Portanto, as porcentagens das áreas dos picos cromatográficos constituem indicadores eficazes para monitorar e avaliar mudanças relativas na composição dos vapores formados durante o processo de pirólise. Tendo como principal produto de interesse os hidrocarbonetos.



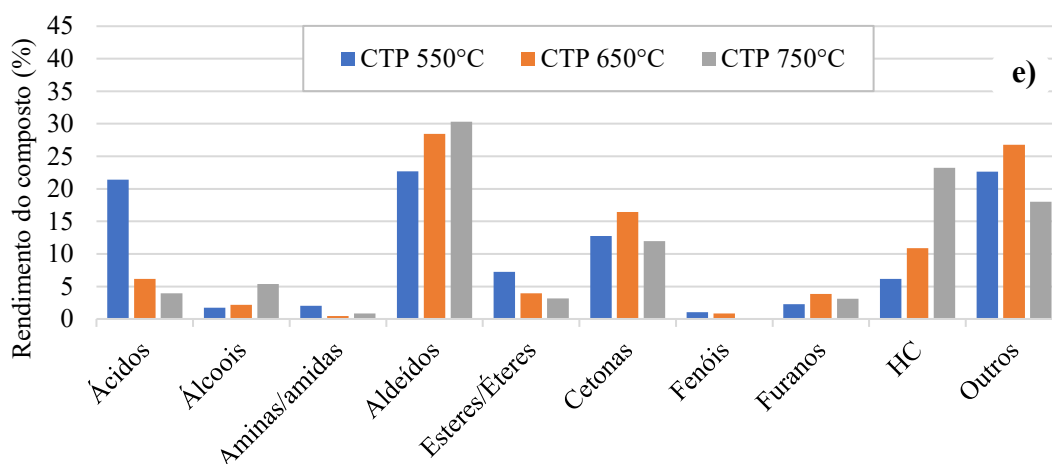


Figura 4.1 Compostos obtidos durante pirólise não catalítica: (a) Endocarpo de Macaúba – ENM; (b) Epicarpo de Macaúba – EPM; (c) Endocarpo de Barú – ENB; (d) Palha de Café – PC; (e) Cartonagem Tetra Pak – CTP

Entre os compostos identificados, os ácidos destacaram-se como os mais abundantes nas biomassas ENM, EPM e ENB, enquanto que na PC em temperaturas mais baixas ocorreu menor formação dos ácidos com maior formação de cetonas e aldeídos. No CTP, observou-se uma predominância de aldeídos e outros compostos. A presença significativa de ácidos pode contribuir para o aumento da acidez no bio-óleo (Andrade *et al.*, 2018d; Borel *et al.*; 2018). Para aplicações como biocombustível, é essencial que o bio-óleo apresente baixos níveis de acidez, a fim de atender às especificações necessárias (Wienhage *et al.*, 2021). Dentre os ácidos identificados, o ácido acético foi o composto predominante, seguido pelo ácido oleico, ácido oxálico e ácido n-hexadecanóico. Esse perfil é consistente com os resultados observados por Zhao *et al.* (2014) durante a pirólise da madeira de bordo e madeira de abeto chinês.

Os fenóis foram identificados em quantidades significativas nas biomassas ENM, EPM, ENB e PC, enquanto no CTP sua presença foi pouco expressiva. Este composto confere um potencial de valorização aos produtos líquidos obtidos no processo de pirólise, devido à sua ampla aplicação como intermediário em indústrias químicas, alimentícias e farmacêuticas (Kalami *et al.*, 2018; Cerqueira *et al.*, 2023). A formação dos compostos fenólicos está associada à intensificação das reações de divisão dos grupos metoxila nos anéis aromáticos, como desmetoxilação, desmetilação e desidroxilação (Zhao *et al.*, 2014). As cetonas formam-se durante a pirólise das biomassas lignocelulósicas principalmente por meio de reações de condensação envolvendo frações derivadas de carboidratos. Além disso, sua formação também está associada à decomposição térmica de diversos compostos oxigenados, incluindo açúcares e furanos. Esses processos demonstram a complexidade das reações químicas que ocorrem durante a conversão térmica da biomassa (Alvarez *et al.*, 2014; Silva, 2020b). Esse comportamento é esperado, uma vez que, na ausência de catalisadores, a decomposição térmica da biomassa ocorre de maneira não direcionada, resultando em uma distribuição mais ampla de compostos oxigenados, incluindo ácidos, ésteres e furanos. Dessa forma, a menor formação desses compostos em condição não catalítica está associada à ausência de sítios ativos capazes de induzir reações secundárias e seletivas, que são determinantes para a modulação da composição química do bio-óleo.

Adicionalmente, a presença de hidrocarbonetos na composição dos produtos consolida essas biomassas como alternativas promissoras para a geração de combustíveis via pirólise,

com destaque para a produção de bio-óleo (Kalami *et al.*, 2018). Observou-se que tanto a composição quanto a abundância relativa dos compostos formados são altamente influenciadas pelas variações de temperatura. Esse comportamento reforça a importância das condições operacionais no controle da qualidade e composição dos produtos da pirólise (Borel *et al.*, 2021; Sun *et al.*, 2023).

4.1.1.1 Efeito da temperatura na formação de Hidrocarbonetos, Nitrogenados e Oxigenados na pirólise não catalítica.

Os compostos identificados na pirólise não catalítica das biomassas estudadas foram classificados em três categorias: compostos hidrocarbonetos (HC), nitrogenados e oxigenados, a fim de avaliar o efeito da temperatura na formação dessas classes. A Figura 4.2 apresenta a distribuição desses grupos de compostos obtidos, nas temperaturas de 550, 650 e 750°C, para cada biomassa analisada. A pirólise dessas biomassas gerou produtos caracterizados por uma alta concentração de compostos oxigenados, com destaque para cetonas, fenóis, aldeídos, álcoois, ácidos e furanos, comportamento observado também por Pighinelli *et al.* (2018).

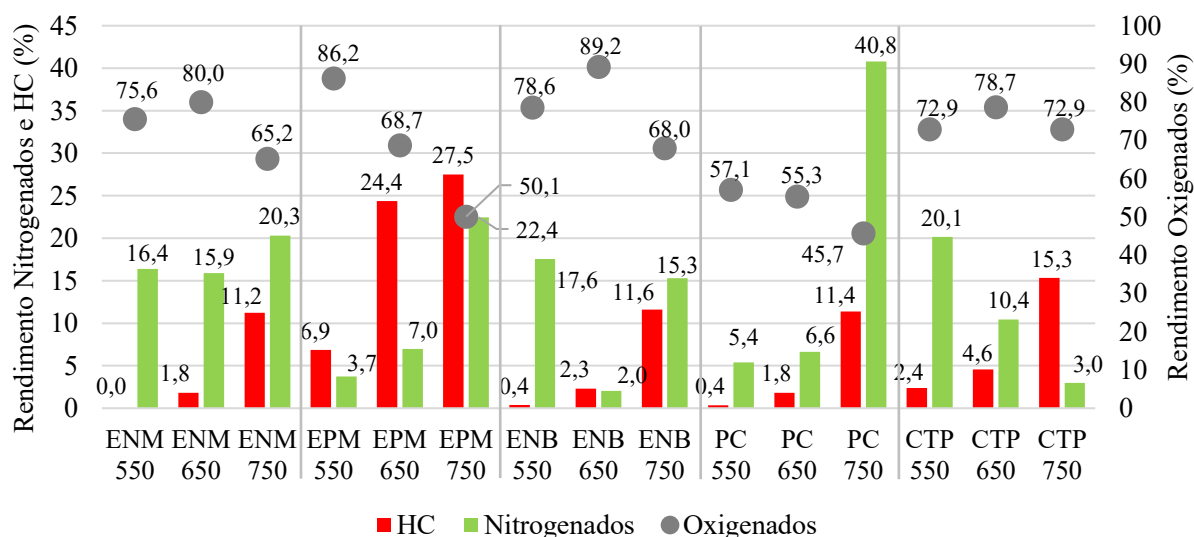


Figura 4.2 Compostos identificados durante pirólise não catalítica agrupados em HC, nitrogenados e oxigenados

Nota: Para facilitar a leitura, nos gráficos apresentados, os valores à esquerda correspondem às barras, enquanto os valores à direita correspondem aos pontos. Esse mesmo critério foi adotado em todos os gráficos ao longo deste trabalho.

A maior concentração de compostos oxigenados (89,2%) foi registrada na pirólise da biomassa ENB a 650°C, enquanto a menor (45,7%) foi obtida na biomassa PC a 750°C seguida do EPM a 750°C. Esses compostos oxigenados conferem alta polaridade ao bio-óleo, o que reduz sua densidade energética e dificulta sua miscibilidade com combustíveis convencionais. Apesar disso, a presença de compostos oxigenados aumenta a reatividade química do bio-óleo, tornando-o mais apropriado para aplicações que envolvem reações químicas ou processos de refino (Simão *et al.*, 2018; Menezes, 2022). Por outro lado, esses mesmos compostos impactam negativamente na estabilidade do bio-óleo, tornando-o mais suscetível à degradação, ao

aumento de reações de polimerização, à elevação da viscosidade e à redução do poder calorífico (Pollard *et al.*, 2012). Essas propriedades também podem levar a emissões mais elevadas de poluentes, reforçando a necessidade de estratégias de mitigação para melhorar a qualidade do bio-óleo obtido via pirólise. A presença de compostos oxigenados nos vapores pirolíticos pode ser reduzida por meio da pirólise catalítica, que aprimora a qualidade desses vapores, promove a conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos, preferencialmente aromáticos, e melhora as propriedades dos produtos obtidos (Simão *et al.*, 2018). Além disso, a pirólise catalítica com o catalisador apropriado pode reduzir a formação de compostos nitrogenados, contribuindo para a geração de produtos com maior valor agregado e maior aplicabilidade em processos industriais.

A concentração de compostos nitrogenados variou significativamente nos produtos de pirólise das biomassas analisadas, com maiores concentrações observadas na pirólise da biomassa PC a 750°C, listadas no Apêndice E. A decomposição de proteínas nas biomassas inicia-se em temperaturas de pirólise acima de 500°C, resultando em uma ampla gama de produtos nitrogenados. Compostos nitrogenados, como aminas/amidas e nitrilas, possuem importância devido às suas aplicações na indústria farmacêutica, na produção de fertilizantes ou na síntese de outros compostos (Rusu *et al.*, 2023). No entanto, esses compostos podem reduzir a eficiência energética do bio-óleo e, em combinação com os compostos oxigenados presentes, favorecer a formação de óxidos de nitrogênio (NOx), que são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (Santana Jr *et al.*, 2019).

Observa-se que, para as biomassas analisadas, há um aumento na formação de hidrocarbonetos (HC) com o aumento da temperatura. Temperaturas mais elevadas favoreceram a obtenção dos compostos mais desejáveis no bio-óleo obtido pela pirólise. Nestas condições pode ocorrer reações secundárias de desoxigenação, que pode ser observada pela redução de compostos oxigenados com o aumento da temperatura. A maior concentração de hidrocarbonetos foi registrada na biomassa EPM a 650 e 750°C. Esses compostos (HC) conferem ao bio-óleo maior poder calorífico em comparação aos compostos oxigenados e são quimicamente mais estáveis (Attfield, 2001).

4.1.2 Micro pirólise catalítica das biomassas

As condições operacionais para os testes de micro pirólise catalítica seguiram o planejamento experimental proposto, tendo como objetivo avaliar o efeito da temperatura (T) da fração de catalisador (FC) no desempenho do processo de pirólise catalítica.

Para o estudo da micropirólise catalítica, o epicarpo de macaúba (EPM) foi selecionada como biomassa devido ao seu menor teor de compostos oxigenados e maior concentração de hidrocarbonetos observados em algumas condições dos experimentos de micropirólise não catalítica.

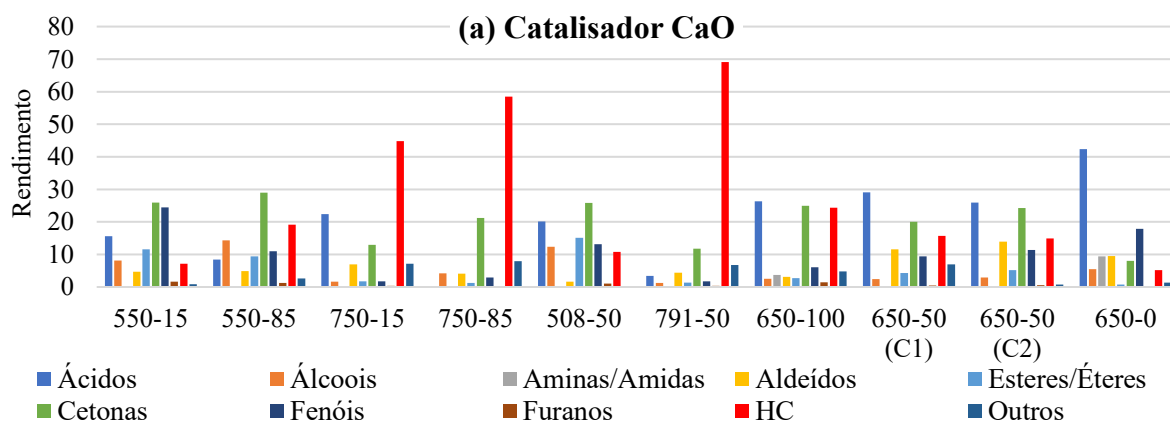
Os catalisadores selecionados para os experimentos nesta etapa foram: óxido de cálcio (CaO), óxido de nióbio (Nb₂O₅), níquel suportado em óxido de nióbio (NiNb₂O₅) e resíduo de mineração de fosfato (PO). Os catalisadores possuem um papel fundamental na otimização dos processos de pirólise, promovendo o aumento das taxas de reação, a melhoria da qualidade dos produtos, como hidrocarbonetos leves, a redução de produtos indesejados, a desoxigenação de compostos e a decomposição de moléculas complexas em estruturas menores (Santana Jr *et al.*, 2019; Rossi *et al.*, 2023).

A seleção dos catalisadores para os experimentos foi baseada em suas propriedades catalíticas e seu potencial em influenciar os produtos da pirólise de interesse como os hidrocarbonetos. Os principais aspectos considerados foram: Óxido de Cálcio (CaO) – Tem alta basicidade, que pode favorecer a desoxigenação no bio-óleo. Atua na redução da acidez e pode auxiliar na conversão de alcatrões e na produção de gases leves; Óxido de Nióbio (Nb₂O₅) – Possui boa acidez, podendo promover reações de craqueamento e isomerização, e contribuir para a formação de compostos aromáticos; Níquel suportado em Óxido de Nióbio (NiNb₂O₅) – Pode atuar como um catalisador ativo para reações de hidrogenação e reformação, favorecendo a remoção de oxigênio na forma de CO₂ e H₂O. A interação entre o Ni e o Nb₂O₅ pode melhorar a seletividade para hidrocarbonetos leves; Resíduo de Mineração de Fosfato (PO) – É um material relativamente de baixo custo, por ser reaproveitado de resíduos da mineração. Contém compostos como fosfatos e silicatos, que podem atuar na modificação da distribuição dos produtos da pirólise. Pode influenciar a conversão de compostos oxigenados em frações mais desejáveis (Martins, 2020; Pimenta, 2022; Menezes, 2022; Santos, 2023).

Os compostos voláteis produzidos foram classificados de forma semelhante ao que foi feito na pirólise não catalítica, ou seja, em ácidos, álcoois, aminas/amidas, aldeídos, ésteres/éteres, cetonas, fenóis, furanos, hidrocarbonetos (HC) e outros compostos. Essa categorização foi utilizada para avaliar a influência dos catalisadores e da temperatura de pirólise na formação desses compostos.

A Figura 4.3 apresenta os diferentes grupos de compostos obtidos e identificados durante a pirólise da biomassa de Epicarpo de Macaúba (EPM), de acordo com o planejamento composto central, utilizando os catalisadores CaO, resíduo de mineração de fosfato (PO), Nb₂O₅ e NiNb₂O₅. No Apêndice G estão listados todos os compostos identificados durante a micropirólise. Nas abscissas destas figuras, estão apresentadas as variáveis independentes na forma T(°C)-FC(%).

Comparando os resultados com a pirólise não catalítica do EPM, apresentados na (Figura 4.1b), observa-se que os catalisadores CaO, PO e Ni/Nb₂O₅ favoreceram a formação de hidrocarbonetos, enquanto o catalisador Nb₂O₅ contribuiu para a formação desses compostos apenas em temperaturas mais elevadas.



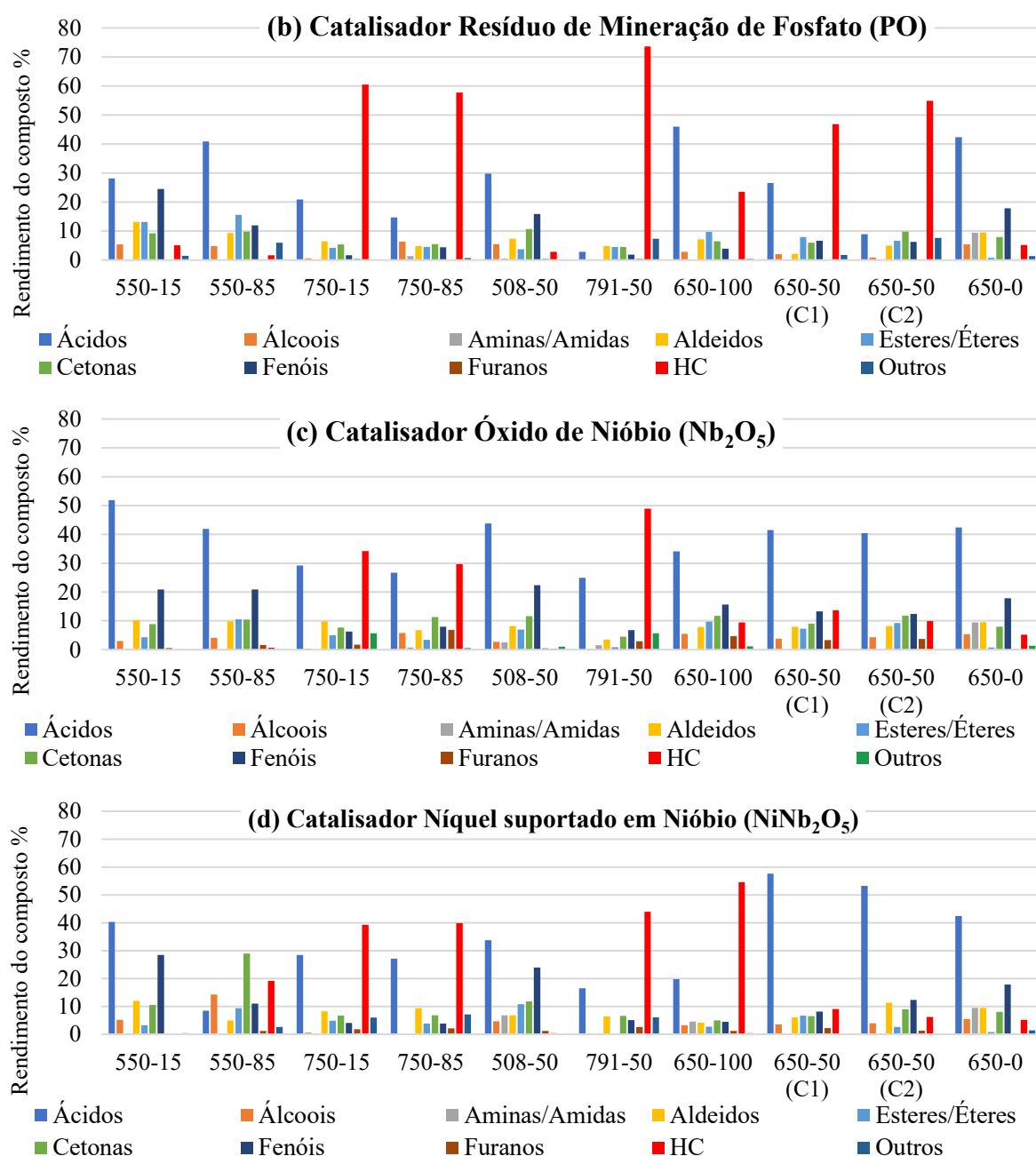


Figura 4.3 Compostos obtidos durante a pirólise catalítica: (a) Catalisador CaO ; (b) Catalisador de resíduo de mineração; (c) Catalisador Nb_2O_5 ; (d) Catalisador $NiNb_2O_5$.

De forma geral, a formação de furano ocorreu na presença dos catalisadores Nb_2O_5 e $NiNb_2O_5$. Furanos são compostos orgânicos heterocíclicos importantes para a indústria química, contendo um anel de cinco membros composto por átomos de carbono e oxigênio (Rusu *et al.*, 2023). A presença do átomo de oxigênio no anel confere aos furanos características químicas e físicas únicas, tornando-os relevantes em diversas aplicações industriais. Geralmente, os furanos são formados pela desidratação de carboidratos na presença ou ausência de aminoácidos, pela degradação térmica de certos aminoácidos e pela oxidação térmica do ácido ascórbico, ácidos graxos poli-insaturados ou carotenoides (Sun *et al.*, 2023). Por outro lado, os furanos são compostos reativos e podem aumentar a viscosidade do bio-óleo e a presença de oxigênio reduz sua densidade energética (Rusu *et al.*, 2023; Sun *et al.*, 2023).

O uso do catalisador CaO (Figura 4.3a) favoreceu a formação de hidrocarbonetos (HC), com concentrações variando de 7,1% a 69,1%, mesmo em temperaturas mais baixas, o que não foi observado na pirólise não catalítica. Contudo, a formação de HC na pirólise utilizando CaO foi intensificada em temperaturas mais altas. De modo geral, o uso desse catalisador reduziu a concentração de ácidos e fenóis, diminuiu significativamente aminas/amidas e aumentou a formação de cetonas em temperaturas elevadas em comparação à pirólise não catalítica, o que pode ser atribuído à fragmentação pirolítica da celulose.

O uso do catalisador de resíduo de mineração de fosfato (Figura 4.3b) contribuiu significativamente para a formação de HC em temperaturas mais altas, com concentrações de até 73,6%, tendo pouca influência na formação desses compostos em temperaturas mais baixas. Assim, o craqueamento em temperaturas elevadas associado ao uso do catalisador de resíduo de mineração de fosfato favoreceu a formação de hidrocarbonetos. Em geral, o uso desse catalisador reduziu a produção de álcoois, aldeídos, ésteres e cetonas, enquanto aumentou a quantidade de ácidos e fenóis em comparação à pirólise não catalítica de EPM (Figura 24b). Esse comportamento pode ser atribuído às características minerais do resíduo, composto predominantemente por fosfatos de cálcio, como apatita, além de outros minerais e impurezas que influenciam suas propriedades catalíticas (Attfield *et al.*, 2001; Ptáček, 2016; Dai *et al.*, 2023).

A presença do catalisador Nb₂O₅ (Figura 4.3c) revelou que os compostos ácidos produzidos foram mais abundantes do que com os outros catalisadores analisados. A formação de fenóis foi maior em temperaturas mais baixas do que em temperaturas mais altas. A menor concentração de fenóis em altas temperaturas de pirólise provavelmente se deve à quebra de compostos aromáticos, resultando em menos compostos fenólicos. Em geral, observou-se um leve aumento na formação de cetonas, aldeídos e furanos. Não houve formação significativa de HC em temperaturas mais baixas. No entanto, a formação de HC aumentou significativamente a 750°C, em comparação à pirólise não catalítica, sugerindo que o catalisador influenciou a formação de HC apenas em altas temperaturas.

A presença do catalisador de Ni suportado em Nb₂O₅ (Figura 4.3d) mostrou que o aumento da temperatura favoreceu a formação de HC, enquanto em temperaturas mais baixas resultou em concentrações mais altas de compostos ácidos e fenóis. Com relação à porcentagem de catalisador, a 550°C, o aumento da porcentagem de catalisador de 15% para 85% elevou a concentração de cetonas e álcoois e reduziu a concentração de ácidos e fenóis. A 750°C e 650°C, o aumento da porcentagem de catalisador resultou no aumento da produção de HC e ácidos.

4.1.2.1 Formação de hidrocarbonetos, nitrogenados e oxigenados durante a micropirólise catalítica do EPM.

Os compostos identificados durante a pirólise catalítica do epicarpo de macaúba (EPM) foram agrupados em compostos oxigenados, compostos nitrogenados e hidrocarbonetos (HC), sendo os respectivos resultados apresentados na Figura 4.4. Observa-se que os compostos oxigenados são predominantes e os principais compostos deste grupo incluem ácido acético, sal monoamoniado de ácido carbâmico, 2-butanona, 2-decanona, 2-heptadecanona, acetona, fenol, creosol, 4-hidroxi-3-metilacetofenona e trans-isoeugenol.

Em temperaturas mais baixas, como 508°C e 550°C, os catalisadores apresentam capacidade limitada para promover a formação de hidrocarbonetos (HC). Contudo, a combinação de altas temperaturas (750°C e 791°C) e maiores quantidades de catalisador (50% e 85%) mostrou-se particularmente eficaz na produção de HC.

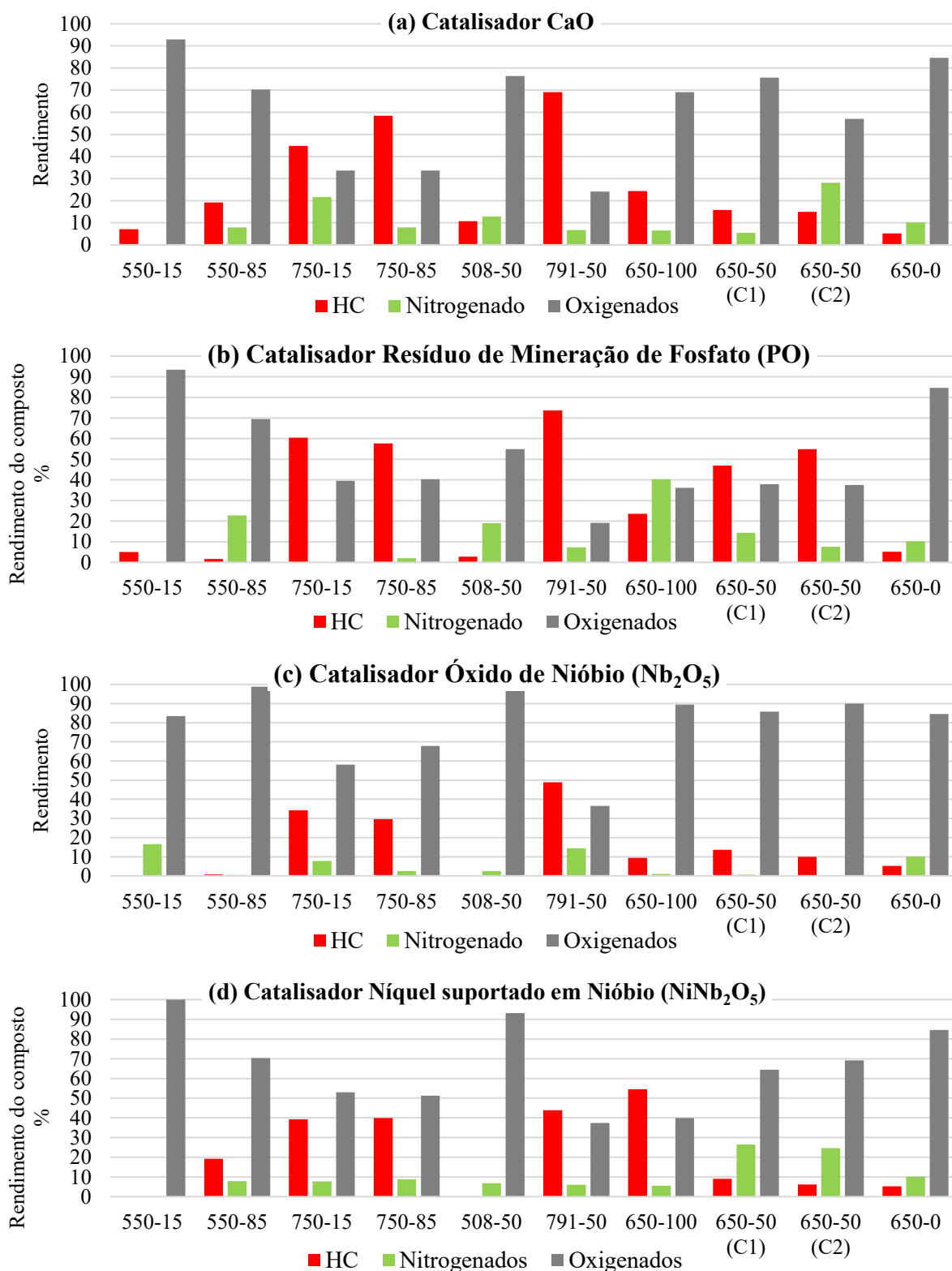


Figura 4.4 Grupo de compostos identificados durante a pirólise catalítica: (a) Pirólise com catalisador CaO; (b) Pirólise com catalisador de resíduo de mineração de fosfato; (c) Pirólise com catalisador Nb₂O₅; (d) Pirólise com catalisador NiNb₂O₅.

O uso de CaO (Figura 4.4a) como catalisador demonstrou ser promissor para a produção de hidrocarbonetos em condições específicas. O aumento da temperatura (750°C e 791°C) e da concentração de CaO (50% e 85%) resultou em uma redução significativa dos compostos oxigenados e nitrogenados no produto final. Esses resultados indicam que o CaO é ativo em reações de desoxigenação na pirólise dessa biomassa (EPM) e favorece a formação de HC nessas condições. A eficácia do catalisador pode ser atribuída à sua capacidade de fornecer sítios ativos para a adsorção e quebra de ligações de compostos oxigenados e nitrogenados (Pighinelli *et al.*, 2018).

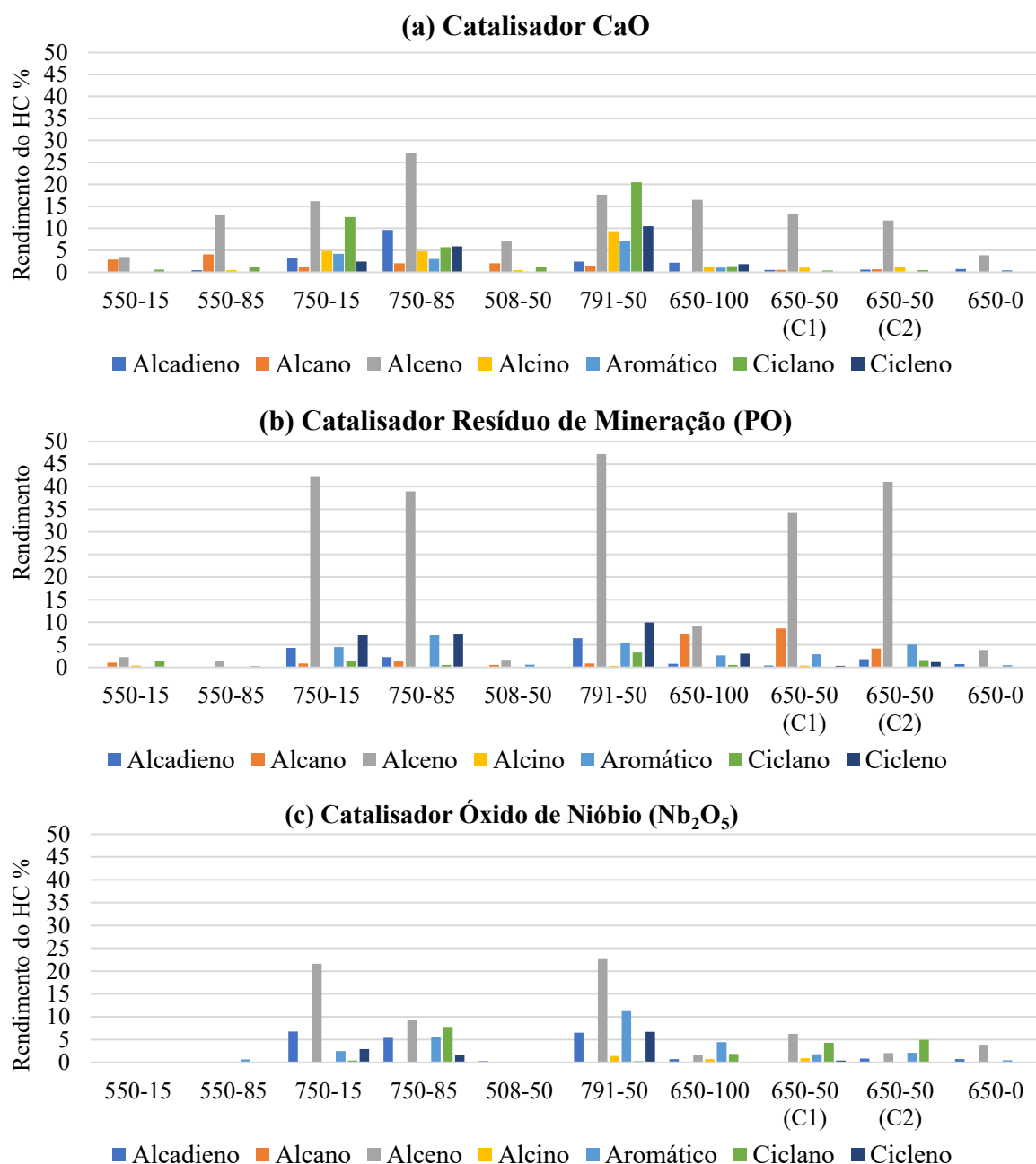
O uso do resíduo de mineração de fosfato (Figura 4.4b) como catalisador demonstrou ser um método promissor para a produção de hidrocarbonetos, especialmente em condições de alta temperatura e de maior concentração do catalisador. No entanto, nas menores temperaturas (508°C e 550°C) os compostos oxigenados foram os produtos predominantes formados. Entre os compostos oxigenados, destacam-se os ácidos (39,5%), fenóis (24,2%) e aldeídos (13,1%). Os principais compostos identificados incluíram ácido acético, sal monoamoniacal de ácido carbâmico, ácido n-hexadecanóico, ácido oleico, fenol, fenol 2-metoxi-, acetaldeído, acetaldeído hidroxilado e metilglioxal. A presença de compostos nitrogenados foi mais pronunciada em comparação ao catalisador CaO. Em geral, temperaturas baixas ou intermediárias e maiores quantidades de catalisador favoreceram a formação de compostos nitrogenados. Assim, os resultados indicam que a produção de hidrocarbonetos e outros produtos de interesse pode ser otimizada ajustando-se a temperatura e a quantidade de catalisador PO.

Nos experimentos realizados com o catalisador Nb₂O₅ (Figura 4.4c), os compostos oxigenados também foram identificados como os principais produtos. De maneira geral, o aumento da concentração de catalisador de 15% para 85% resultou em uma redução na formação de compostos nitrogenados, indicando que, nessas condições, o Nb₂O₅ desempenha um papel significativo em facilitar reações de desnitração. Em temperaturas elevadas (750°C e 791°C), a formação de hidrocarbonetos (HC) foi favorecida, embora em menor intensidade quando comparada com outros catalisadores analisados anteriormente (CaO e PO). Isso sugere que o Nb₂O₅ pode não ser o catalisador mais eficiente para promover reações de desoxigenação (Santana Jr *et al.*, 2019).

O uso do catalisador de Níquel suportado em Nb₂O₅ (Figura 4.4d) na pirólise também resultou em maior quantidade de compostos oxigenados em temperaturas mais baixas (550°C e 508°C) e em menor quantidade de catalisador (15%), condições em que a produção de HC foi bastante reduzida, provavelmente devido à insuficiência de energia térmica para a completa quebra das moléculas nessas condições. Em temperaturas mais altas e maior concentração de catalisador, a produção de hidrocarbonetos foi elevada (39,3% a 54,6%), demonstrando maior eficiência do processo de craqueamento catalítico nessas condições. A presença de Ni no catalisador NiNb₂O₅ facilitou reações que rompem as ligações C-O e C-N, aumentando o rendimento de HC (Nishchakova *et al.*, 2023; Rossi *et al.*, 2024). Em geral, a concentração de compostos nitrogenados foi menor em comparação com os produtos da pirólise com outros catalisadores. Além disso, verificou-se uma tendência de redução dos compostos nitrogenados e oxigenados apresentou tendência de diminuição com o aumento da temperatura e da concentração do catalisador. Os resultados indicam que o catalisador NiNb₂O₅ apresenta desempenho superior ao Nb₂O₅ na promoção da formação de HC e na redução de compostos N e O durante a pirólise desta biomassa (EPM). O efeito sinérgico entre Nb₂O₅ e Ni no catalisador NiNb₂O₅ provavelmente contribui para sua maior atividade catalítica nessas reações.

4.1.2.2. Efeito da temperatura e do catalisador na distribuição de hidrocarbonetos durante micropirólise catalítica

O impacto da temperatura e da incorporação dos diferentes catalisadores (CaO, PO, Nb₂O₅ e Ni Nb₂O₅) na distribuição de hidrocarbonetos (alquenos, alcadienos, alcanos, alcinos, aromáticos, ciclanos e ciclenos) resultantes da pirólise do epicarpo de macaúba (EPM) foi analisado separadamente e os resultados estão apresentados na Figura 4.5. Os diferentes catalisadores utilizados demonstraram efeitos distintos na composição dos produtos resultantes, com a interação entre a temperatura e o tipo de catalisador produzindo resultados diversos para cada classe de hidrocarbonetos.



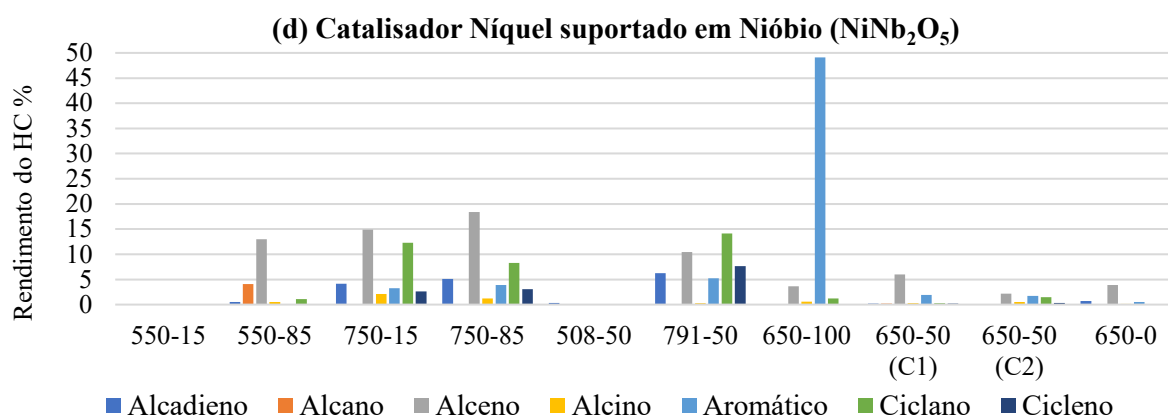


Figura 4.5 Classes de hidrocarbonetos identificadas: (a) Catalisador CaO ; (b) Catalisador de resíduo de mineração de fosfato; (c) Catalisador Nb_2O_5 ; (d) Catalisador NiNb_2O_5 .

De forma geral, observou-se que o aumento da temperatura favoreceu a formação de hidrocarbonetos insaturados (alquenos, alcinos, aromáticos) e hidrocarbonetos cíclicos (ciclano, cicleno). Essa tendência indica que temperaturas elevadas facilitam a quebra de ligações C-C, resultando na formação de compostos com maior reatividade e densidade energética (Eyring & Leu, 1975).

Os catalisadores apresentaram efeitos variados na distribuição dos produtos. Por exemplo, o catalisador NiNb_2O_5 demonstrou maior capacidade de promover a formação de hidrocarbonetos aromáticos em condições específicas (650°C e 100% de catalisador), provavelmente devido às suas propriedades ácidas. Em contrapartida, o catalisador PO apresentou um impacto mais pronunciado na formação de alquenos, enquanto o catalisador CaO levou à formação de alcanos em concentrações superiores às obtidas com os demais catalisadores. A formação significativa de hidrocarbonetos alifáticos com o uso do CaO pode ser atribuída à fragmentação de ligações C-C em hidrocarbonetos de cadeia longa durante a pirólise. Temperaturas elevadas promovem a quebra dessas ligações, resultando na formação de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia curta.

Portanto, a interação entre temperatura e tipo de catalisador mostrou-se complexa, com efeitos sinérgicos e contraditórios dependendo das condições experimentais. Essa complexidade indica que a otimização do processo de pirólise para produzir bio-óleos com características desejáveis requer uma análise cuidadosa das especificidades do catalisador, das características da biomassa e das variáveis operacionais envolvidas (Lee *et al.*, 2022; Rossi *et al.*, 2023).

4.1.2.3 Análise estatística dos rendimentos de hidrocarbonetos

Os rendimentos de hidrocarbonetos obtidos nos experimentos de micro pirólise catalítica do EPM foram analisados estatisticamente utilizando técnicas de regressão para quantificar os efeitos das variáveis independentes, temperatura (T) e concentração do catalisador (FC), sobre as respostas analisadas.

O impacto das variáveis independentes T°C e FC% foi avaliado por meio de uma análise estatística dos dados experimentais, considerando os efeitos lineares (L) e quadráticos (Q), além das interações entre as variáveis. A significância estatística foi determinada com base em um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$), e estão apresentados nos Apêndices A e B.

As Equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 representam equações de predição do rendimento de hidrocarbonetos (HC), considerando o uso dos catalisadores CaO, resíduo de mineração de fosfato (PO), Nb₂O₅ e NiNb₂O₅, respectivamente.

$$\begin{aligned} \%HC_{CaO} &= 15,631 + 20,014X_1 + 13,565X_1^2 + 6,586X_2 + 0,941X_2^2 + 0,400X_1X_2 \\ R^2 &= 0,988 \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \%HC_{PO} &= 50,933 + 26,398X_1 - 5,157X_1^2 + 2,498X_2 - 16,815X_2^2 + 0,175X_1X_2 \\ R^2 &= 0,970 \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \%HC_{Nb} &= 11,810 + 16,535X_1 + 6,444X_1^2 + 0,235X_2 - 2,167X_2^2 - 1,275X_1X_2 \\ R^2 &= 0,990 \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \%HC_{NiNb} &= 7,640 + 15,212X_1 + 6,967X_1^2 + 11,158X_2 + 10,627X_2^2 - 4,600X_1X_2 \\ R^2 &= 0,917 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Em que as variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura (T) e à concentração do catalisador (FC), respectivamente, e seus níveis podem ser calculados utilizando as Equações (3.23) e (3.24), replicadas a seguir.

$$X_1 = \frac{T^{\circ}C - 650^{\circ}C}{100^{\circ}C} \quad (3.23)$$

$$X_2 = \frac{FC\% - 50\%}{35\%} \quad (3.24)$$

Observa-se que as equações de predição evidenciam que a temperatura exerce influência significativa sobre o rendimento de hidrocarbonetos. Esse comportamento pode ser atribuído à intensificação da decomposição térmica da biomassa, à maior liberação de voláteis e à conversão de intermediários reativos, resultando em uma maior formação de hidrocarbonetos. Todos os sistemas catalíticos verificados apresentaram efeito linear positivo de X_1 , indicando que o aumento da temperatura favorece a formação de HC. O catalisador proveniente do resíduo de mineração de fosfato (PO) foi o que mais favoreceu as reações de craqueamento, seguido pelo CaO, possivelmente em razão de suas características básicas. O efeito quadrático da temperatura X_1^2 nos catalisadores CaO, Nb e NiNb são positivos, sugerindo que a influência da temperatura se intensifica à medida que ela aumenta, indicando que temperaturas mais elevadas promovem maior conversão da biomassa em hidrocarbonetos. Por outro lado, o catalisador PO, o coeficiente quadrático é negativo, indicando um possível efeito de saturação, provavelmente devido à formação de coque, à degradação térmica de hidrocarbonetos já formados, ou ao aumento na formação de gases leves.

A fração de catalisador X_2 afetou diretamente a conversão da biomassa, influenciando reações de craqueamento, desoxigenação e reformação. Para os catalisadores CaO e NiNb, os coeficientes lineares e quadráticos associados a X_2 foram positivos, indicando que o aumento da fração de catalisador favorece de maneira contínua a formação de hidrocarbonetos. Esse comportamento pode ser atribuído à maior disponibilidade de sítios ativos que promovem reações de desoxigenação, convertendo compostos oxigenados em hidrocarbonetos. No caso do catalisador PO, embora o coeficiente linear seja positivo, o termo quadrático negativo sugere a existência de um ponto ótimo, após o qual a formação de hidrocarbonetos é reduzida. Para o Nb, o coeficiente linear foi pouco expressivo e o quadrático negativo, indicando que o efeito de X_2 é limitado e pode até se tornar desfavorável em condições de excesso. Essa redução de

rendimento em PO e Nb pode estar associada à saturação dos sítios ativos ou à intensificação da formação de coque, que bloqueia os poros do catalisador e diminui sua eficiência.

A interação X_1X_2 indica que a temperatura e a fração de catalisador podem ter efeito sinérgico ou antagônico. Observa-se que os catalisadores de característica básico como o CaO e o PO o coeficiente foi positivo, sugerindo que o aumento da temperatura potencializa o efeito do catalisador na conversão para hidrocarbonetos, indicando uma sinergia entre a temperatura e a fração de catalisador. Enquanto para os catalisadores de características ácidas como o Nb e NiNb o coeficiente foi negativo, indicando um efeito antagônico, em temperaturas muito altas e com alta fração de catalisador, pode haver degradação dos hidrocarbonetos formados, promovendo a formação de gases e coque.

A Figura 4.6 apresenta as superfícies de resposta para o rendimento de hidrocarbonetos em função das variáveis independentes temperatura (T) e concentração do catalisador (FC) para cada catalisador. Observam-se os efeitos significativos de ambas as variáveis (T e FC), bem como o comportamento distinto de cada catalisador. Também é possível identificar as condições nas quais o rendimento de hidrocarbonetos é maximizado para cada catalisador durante a pirólise.

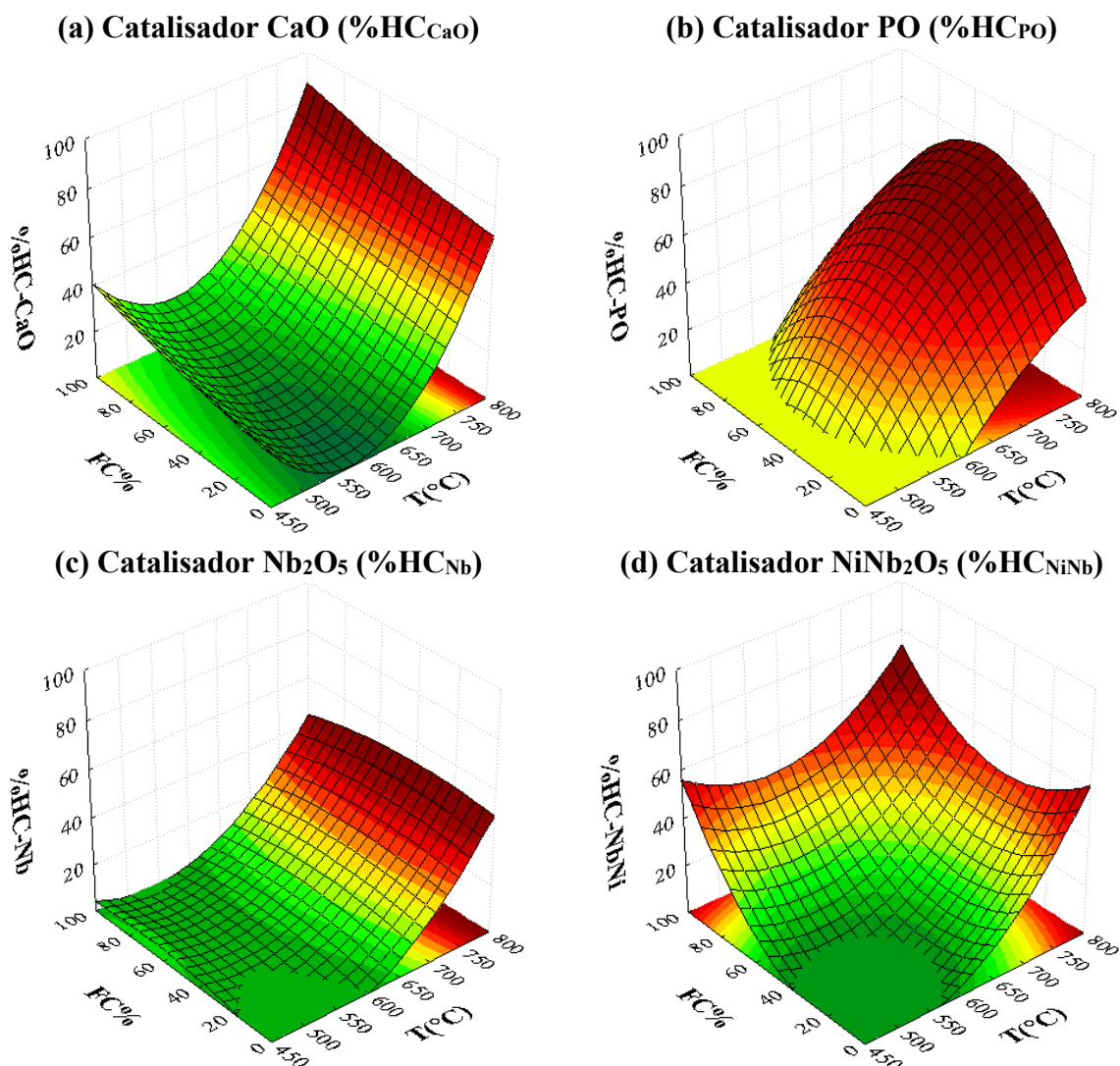


Figura 4.6 Superfícies de resposta para o rendimento de hidrocarbonetos da pirólise do epicarpo de macaúba (EPM) em função das variáveis independentes T°C e CF%: (a) Catalisador CaO; (b) Catalisador de resíduo de mineração de fosfato; (c) Catalisador Nb₂O₅; (d) Catalisador NiNb₂O₅.

4.1.3 Comparação da eficiência de desoxigenação da pirólise catalítica com a não catalítica do EPM

A análise dos resultados apresentados até aqui confirma que, como era esperado, a escolha do catalisador é um fator crucial para determinar a distribuição dos produtos da pirólise. A Figura 4.7 compara os resultados, agrupando os compostos em compostos oxigenados, compostos nitrogenados e hidrocarbonetos (HC) obtidos nas melhores condições para a pirólise não catalítica (750°C) e nos melhores resultados alcançados na pirólise catalítica com cada catalisador, utilizando EPM como biomassa.

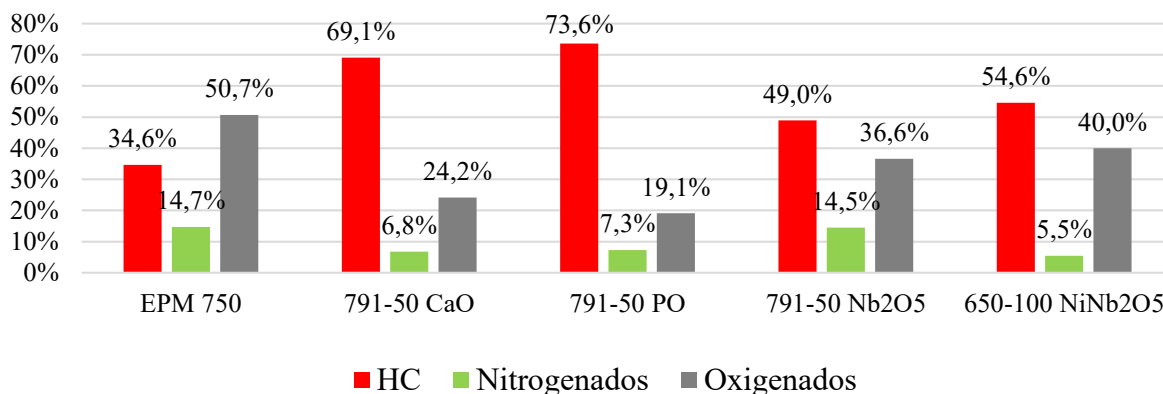


Figura 4.7 Comparação dos produtos da micro pirólise catalítica e não catalítica do (EPM)

A pirólise não catalítica da biomassa de EPM a 750°C foi caracterizada pela maior formação de compostos oxigenados (50,7%), evidenciando a dificuldade em remover o oxigênio da biomassa nessas condições. A produção de hidrocarbonetos (34,6%) foi moderada.

A adição do catalisador CaO, sob condições de 791°C e 50% de massa de catalisador, resultou em uma mudança significativa na distribuição dos produtos em comparação com a pirólise não catalítica. Observou-se um aumento substancial na produção de hidrocarbonetos (de 34,6% para 69,1%), juntamente com uma redução considerável nos níveis de compostos oxigenados (de 50,7% para 24,2%) e compostos nitrogenados (de 14,7% para 6,8%). Esses resultados demonstram o papel importante do CaO na promoção das reações de descarboxilação e decarbonilação, transformando compostos oxigenados em hidrocarbonetos. Catalisadores que contêm metais de transição mantêm um estado de oxidação mais estável e geram sítios ácidos de Lewis, o que aprimora a seletividade dos produtos de craqueamento catalítico (Gusevskaya, 2003; Anekwe *et al.*, 2024).

Ao comparar a pirólise da biomassa de EPM utilizando resíduo de mineração de fosfato (PO) a 791°C e 50% de massa de catalisador com a pirólise não catalítica, observou-se um aumento significativo na produção de hidrocarbonetos (de 34,6% para 73,6%), juntamente com uma redução mais acentuada nos compostos oxigenados (de 50,7% para 19,1%) e nos compostos nitrogenados (de 14,7% para 7,3%). Esses resultados indicam que o PO é um catalisador eficaz para a conversão desta biomassa em hidrocarbonetos.

A pirólise da biomassa de EPM utilizando óxido de nióbio (Nb₂O₅) a 791°C e 50% de massa de catalisador, em comparação com a pirólise não catalítica, apresentou um aumento na produção de hidrocarbonetos (de 34,6% para 49,0%), embora inferior ao obtido com outros catalisadores. A formação de compostos oxigenados (36,6%) e compostos nitrogenados (14,5%) foi semelhante à observada na pirólise não catalítica, indicando que o Nb₂O₅, embora

promova a conversão de biomassa em hidrocarbonetos, não é tão eficaz na desoxigenação em comparação com outros catalisadores.

O uso do catalisador NiNb_2O_5 a 650°C resultou em um aumento na produção de hidrocarbonetos (de 34,6% para 54,6%) e em uma redução nos compostos oxigenados (de 50,7% para 40,0%) e compostos nitrogenados (de 14,7% para 5,5%) em comparação com a pirólise não catalítica. A ação hidrogenante do níquel contribuiu para a seletividade da reação, favorecendo a formação de hidrocarbonetos e minimizando a formação de compostos indesejados, demonstrando ser mais eficaz do que o Nb_2O_5 sem o suporte de níquel, embora em intensidade inferior aos efeitos dos catalisadores CaO e PO (Wang *et al.*, 2023b; Anekwe *et al.*, 2024).

A associação de dois catalisadores na pirólise pode otimizar a conversão térmica da biomassa, aumentando a seletividade na formação dos produtos desejados e melhorando a eficiência do processo, como evidenciado nos resultados. Essa combinação permite explorar propriedades catalíticas complementares, como acidez ou basicidade, estabilidade térmica e seletividade para reações específicas. Khan *et al.* (2023) observaram esse efeito ao utilizar a combinação HZSM-5/ CaO , obtendo um rendimento de 59% de aromáticos, com seletividades de 18,79% para benzeno, 33,81% para tolueno e 41,85% para xilenos na pirólise da casca de arroz. De maneira semelhante, Rossi *et al.* (2023) empregaram um leito duplo de catalisadores $\text{NiHTC}:\text{NiHZSM-5}$ suportados em espuma de SiC na pirólise de microalgas assistida por micro-ondas, alcançando até 80% de hidrocarbonetos.

Influência dos catalisadores na composição dos produtos

O aumento da fração de hidrocarbonetos é desejável, pois está diretamente relacionado à melhoria da qualidade do bio-óleo, resultando em menor acidez e maior potencial energético. Por outro lado, a redução dos compostos oxigenados e nitrogenados indica a remoção de espécies indesejadas, que impactam negativamente na estabilidade e aplicabilidade do bio-óleo como combustível.

A Figura 4.8 a seguir ilustra essas variações, destacando o aumento da fração de hidrocarbonetos e a correspondente redução dos compostos oxigenados e nitrogenados sob diferentes condições de pirólise e tipos de catalisadores, tendo por referência a pirólise EPM 750 não catalítica. Essa análise permite avaliar a eficiência dos materiais catalíticos na desoxigenação e desnitrificação do bio-óleo, contribuindo para o aprimoramento do processo de conversão térmica da biomassa.

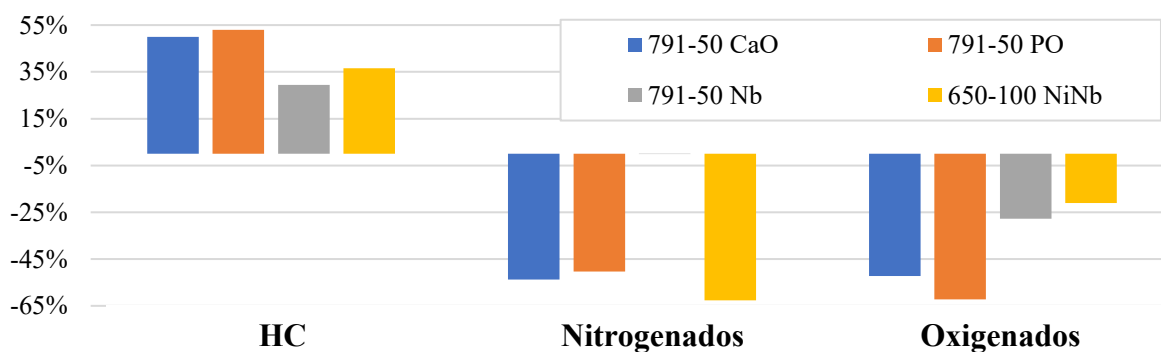


Figura 4.8 Variação da fração dos compostos durante a micropirólise do EPM

Notadamente, os catalisadores 791-50 PO e 791-50 CaO se destacaram por promover um aumento mais expressivo na fração de hidrocarbonetos e pela redução dos compostos oxigenados e nitrogenados, evidenciando sua eficiência na conversão térmica da biomassa para a produção de bio-óleo de melhor qualidade. Por outro lado, o catalisador 791-50 Nb apresentou a menor eficiência geral, especialmente na remoção de compostos nitrogenados. Já o catalisador 650-100 NiNb, embora tenha mostrado a maior remoção de compostos nitrogenados, mostrou-se menos eficaz na remoção de oxigenados e na conversão para hidrocarbonetos.

4.2. Caracterização da biomassa Epicarpo de Macaúba (EPM)

A caracterização da biomassa é uma etapa fundamental para compreender suas propriedades físico-químicas e avaliar seu potencial como matéria-prima em processos de conversão térmica, química ou bioquímica. A composição da biomassa, que inclui os teores de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo, além da distribuição elementar de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S), influencia diretamente o comportamento do material em processos como pirólise, combustão e gaseificação.

Além das análises elementares e imediatas, propriedades como densidade, poder calorífico, estrutura morfológica e composição mineral também são importantes. Esses parâmetros fornecem informações sobre a eficiência energética da biomassa, seu comportamento térmico e suas interações químicas durante os processos de conversão. Técnicas como espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) são amplamente utilizados para detalhar essas características, permitindo a identificar tendências e limitações específicas para cada tipo de biomassa.

Neste contexto, este tópico aborda a caracterização da biomassa epicarpo de macaúba (EPM), uma vez que a pirólise analítica mostrou que dentre as biomassas estudadas foi aquela que apresentou o maior potencial para uso em pirólise. Assim, este tópico apresenta os métodos de caracterização empregados, os parâmetros avaliados e os resultados obtidos. A análise detalhada das propriedades químicas e físicas busca estabelecer correlações com o desempenho da biomassa em processos subsequentes, fornecendo uma base sólida para as discussões sobre a viabilidade técnica e ambiental das rotas de conversão termoquímica.

4.2.1 Análise imediata do Epicarpo de Macaúba (EPM)

A análise imediata teve a finalidade de caracterizar a biomassa Epicarpo de Macaúba (EPM) avaliando parâmetros como teor de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. Esses dados são fundamentais para entender o comportamento térmico e a qualidade energética do material. A quantificação dos voláteis e carbono fixo possibilita prever a eficiência e o rendimento do processo, enquanto o teor de umidade e cinzas contribuem na identificação da necessidade de secagem prévia do material e na formação de cinzas.

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados da análise imediata para o Epicarpo de Macaúba (EPM) *in natura*, com o objetivo de determinar sua composição e avaliar seu potencial para produção de bio-óleo.

Tabela 4.1 Análise Imediata do EPM

Análise Imediata	
Teor de Umidade (b.u) – U%	6,50% ±0,02
Cinzas Totais – CT%	1,35% ±0,04
Voláteis Totais – VT%	79,65% ±0,17
Carbono Fixo – CF%	18,99% ±0,16

Observa-se que o teor de umidade (U%) é adequado para o processamento em alguns processos termoquímicos, nos quais geralmente se recomenda um valor inferior a 10% (Bridgwater, 2012). A quantidade de água presente em uma biomassa afeta as suas características físico-químicas, em particular o poder calorífico, que tende a diminuir à medida que o teor de umidade aumenta.

O teor de CT% dessa biomassa é relativamente baixo em comparação com outras biomassas lignocelulósicas (García *et al.*, 2012; Ries *et al.*, 2021; Onokwai *et al.*, 2022; Amulani *et al.*, 2023). A quantidade de cinzas é um indicador dos componentes que não entram em combustão, como os minerais e os compostos inorgânicos, tais como óxidos de cálcio, magnésio, potássio, sódio, silício, ferro e fósforo. Teores de cinzas mais elevados reduzem, de forma proporcional, o poder calorífico, e indicam impurezas que precisam ser diminuídas, para que ocorra uma melhor transformação térmica da biomassa (Pereira *et al.*, 2021).

Os resultados da análise imediata também mostram elevados teores de VT%, o que demonstra que esta biomassa é adequada para processos de conversão termoquímica, como pirólise ou gaseificação (Stöcker, 2023). O VT% compõe a fração que é liberada por ocasião do aquecimento. Maiores percentuais de voláteis totais favorecem a formação da fase líquida, isto é, de bio-óleo, enquanto menores percentuais favorecem a formação de biocarvão (Ries *et al.*, 2021). Além disso, biomassa com maior teor de voláteis tende a ser mais reativa, o que implica em combustão de forma mais rápida.

O teor de CF% da biomassa EPM foi superior ao de outras biomassas, como o resíduo de coco (15,57%) (Borél *et al.*, 2021), a casca de alho (Singh *et al.*, 2020), a casca de arroz (16,44%) e o bambu (14,13%) (Onokwai *et al.*, 2022). Biomassas com teores mais elevados de carbono fixo possuem maior poder calorífico, proporcionado pela energia das ligações C-C. O carbono fixo corresponde à fração de carbono sólido que permanece após a volatilização dos compostos voláteis da biomassa; o resíduo resultante da queima são as cinzas, que impactam negativamente o PCS.

4.2.2 Composição elementar de C, H e O da biomassa

A análise da composição elementar permite determinar os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) presentes nas biomassas, fornecendo informações cruciais para a avaliação de sua qualidade e potencial energético. Biomassas com elevada proporção de carbono e menor teor de oxigênio são particularmente desejáveis para aplicações energéticas, uma vez que essas características favorecem o aumento do poder calorífico e a obtenção de produtos de melhor qualidade nos processos termoquímicos.

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados da composição elementar calculados para o EPM, utilizando as correlações propostas por Parikh *et al.* (2007), Shen *et al.* (2010) e Nhuchhen (2016) (Equações 3.10 a 3.21). Para fins de comparação, biomassas lignocelulósicas geralmente apresentam teores de carbono variando de 36,20% a 53,10%, hidrogênio entre 4,72% e 6,90%, e oxigênio de 34,61% a 54,70%, com médias de 48,43%, 6,15% e 43,65%, respectivamente (Shen *et al.*, 2010; Rutiaga-Quiñones *et al.*, 2020). Esses valores servem como referência para avaliar a composição elementar da biomassa investigada neste trabalho (EPM). Segundo Mishra & Mohanty (2018), maiores teores de carbono na composição da biomassa são um bom indicativo para a produção de combustível e energia.

Tabela 4.2 Composição Elementar de C, H e O do EPM

Análise da Composição Elementar		
Carbono (C)	48,34% \pm 3,21	Parikh <i>et al.</i> (2007)
	48,57% \pm 0,19	Shen <i>et al.</i> (2010)
	50,96% \pm 3,00	Nhuchhen (2016)
Hidrogênio (H)	5,93% \pm 4,79	Parikh <i>et al.</i> (2007)
	5,91% \pm 0,34	Shen <i>et al.</i> (2010)
	6,03% \pm 3,00	Nhuchhen (2016)
Oxigênio (O)	43,69% \pm 3,74	Parikh <i>et al.</i> (2007)
	43,78% \pm 0,19	Shen <i>et al.</i> (2010)
	41,08% \pm 3,00	Nhuchhen (2016)

Os resultados da composição elementar, obtidos por meio das correlações utilizadas neste estudo apresentaram boa concordância com as médias reportadas na literatura, validando a confiabilidade das metodologias aplicadas. Dentre as correlações analisadas, o modelo proposto por Nhuchhen (2016) destacou-se por atribuir teores mais elevados de carbono (C) e hidrogênio (H), com uma consequente redução na proporção de oxigênio (O), quando comparado aos modelos de Parikh *et al.* (2007) e Shen *et al.* (2010). Essa variação reflete diferenças nas abordagens empíricas adotadas em cada modelo, que podem influenciar os cálculos dependendo das características específicas da biomassa analisada.

Na Tabela 4.3, são apresentados os valores experimentais e os dados disponíveis na literatura para as biomassas EPM, fornecendo uma base de comparação com os resultados calculados neste trabalho.

Tabela 4.3 Resultados encontrados na literatura para biomassa EPM

Análise da Composição Elementar		
Carbono (C)	47,20%	Evaristo <i>et al.</i> , 2016
	46,42%	Dourado <i>et al.</i> , 2017
Hidrogênio (H)	7,26%	Evaristo <i>et al.</i> , 2016
	5,78%	Dourado <i>et al.</i> , 2017
Oxigênio (O)	42,05%	Evaristo <i>et al.</i> , 2016
	47,21%	Dourado <i>et al.</i> , 2017

Os valores estimados por meio das correlações, especialmente os obtidos pelos modelos de Parikh *et al.* (2007) e Shen *et al.* (2010), mostraram excelente concordância com os resultados medidos experimentalmente, o que reforça a adequação e a aplicabilidade desses métodos de cálculo. Essa consistência entre os resultados experimentais e os calculados evidencia a robustez das correlações utilizadas, tornando-as ferramentas confiáveis para a estimativa da composição elementar em biomassas, mesmo quando dados experimentais não estão disponíveis. Essa análise contribui para a validação das metodologias adotadas, destacando a relevância do uso de correlações consagradas na literatura para a caracterização de biomassas e sua aplicação em processos termoquímicos.

4.2.3 Classificação de van Krevelen para a biomassa EPM

Os resultados apresentados na Figura 4.9 referem-se ao diagrama de van Krevelen, os quais foram obtidos a partir da análise elementar da biomassa, considerando os teores de carbono, oxigênio e hidrogênio. As razões atômicas H/C e O/C para o EPM foram calculadas e determinadas como $1,45 \pm 0,02$ e $0,65 \pm 0,03$, respectivamente. Esses valores foram comparados com dados disponíveis na literatura, permitindo uma avaliação comparativa da composição química da biomassa (EPM) e de seu potencial para aplicações específicas, como conversão termoquímica e estabilidade do material.

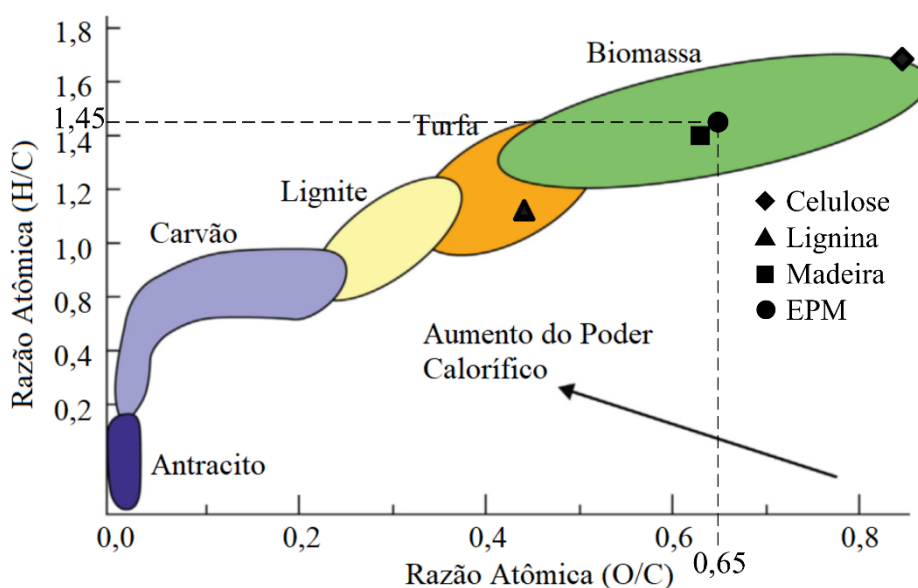


Figura 4.9 Classificação da biomassa EPM no diagrama de van Krevelen

No estudo de Yin (2011), apresenta-se uma extensa lista de biomassas, juntamente com seus respectivos valores de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). A partir desses valores, foi possível calcular as razões atômicas H/C e O/C para cada uma dessas biomassas. Na Tabela 4.4, são apresentadas algumas dessas biomassas e suas respectivas razões atômicas, incluindo agora o epicarpo de macaúba, organizadas pelos valores de H/C e O/C em ordem crescente.

Tabela 4.4 Valores da razão para H/C e O/C para várias biomassas
(adaptado, traduzido do inglês para o português)

Biomassa	H/C	O/C	Biomassa	H/C	O/C
Haste de algodão	1,17	0,67	Cacho de fruto de palma de óleo	1,52	0,66
Cavacos de pinheiro	1,37	0,57	Amêndoas de palma	1,54	0,58
Casca de avelã	1,39	0,63	Casca de amendoim	1,54	0,70
Caroço de azeitona	1,41	0,54	Madeira de carvalho (ramo pequeno)	1,56	0,65
Resíduo florestal	1,41	0,56	Madeira de bambu	1,56	0,66
Madeira de salgueiro	1,42	0,63	Marabu (<i>Dichrostachys cinerea</i>)	1,56	0,67
Planta de pimenta	1,42	0,87	Palha de milho	1,57	0,68
Casca de semente de girassol	1,44	0,60	Palha de colza (<i>Brassica napus</i>)	1,59	0,69
Farelo de karité	1,45	0,58	Soplillo (<i>Triodanis perfoliata</i>)	1,60	0,66
Álamo híbrido	1,45	0,60	Madeira de carvalho (ramo médio)	1,61	0,65
Epicarpo de Macaúba	1,45	0,65	Casca de arroz	1,62	0,67
Casca de amêndoa	1,45	0,67	Casca de café	1,62	0,69
Restos de milho	1,46	0,68	Palha de arroz	1,63	0,71
Casca macia de pistache	1,47	0,78	Bagaço de cana-de-açúcar	1,63	0,74
Caroço de azeitona	1,49	0,50	Grãos secos — solúveis	1,65	0,50
Caroços de azeitona	1,49	0,64	Madeira B	1,65	0,59
Palha de trigo	1,49	0,82	Planta esparto	1,65	0,70
Torta de azeitona	1,50	0,51	Madeira de carvalho (ramo grande)	1,68	0,65
Capim (<i>Panicum virgatum</i>)	1,50	0,60	Palha de cana-de-açúcar	1,68	0,71
Grãos úmidos	1,51	0,46	<i>Leucaena leucocephala</i> (lam.) de wit	1,69	0,66
Casca do caroço de azeitona	1,51	0,51	Casca de arroz	1,76	0,66
Casca de pistache	1,51	0,61	Bagaço de cana-de-açúcar	1,78	0,68
Caroço de azeitona	1,52	0,54	Folha de (<i>Cantona Comoro</i>)	1,78	0,73
Resíduo de algodão	1,52	0,61	Folha de (<i>Casuarina equisetifolia</i>)	1,80	0,69
Hastes de alfafa	1,52	0,61	Bagaço de Malte	1,83	0,61

O valor de 1,45 para H/C posiciona o epicarpo da macaúba como uma biomassa com excelente disponibilidade de hidrogênio, fundamental para reações de degradação térmica eficientes. Segundo Bridgwater (2012), a conversão de hidrocarbonetos é mais difícil para biomassas que apresentam baixas razões H/C. Por outro lado, o valor de (O/C = 0,65) coloca o epicarpo da macaúba em um nível moderado, o que sugere a produção de um bio-óleo com teor também moderado de compostos oxigenados.

Essa combinação de uma alta razão H/C com um nível moderado de O/C indica que o epicarpo da macaúba tem o potencial de gerar um bio-óleo com boa densidade energética, teor moderado de oxigênio e uma quantidade razoável de compostos hidrogenados. Essas características foram posteriormente confirmadas pela análise do bio-óleo produzido durante o processo de pirólise auxiliado por micro-ondas, evidenciando a viabilidade do epicarpo da macaúba como uma matéria-prima promissora para aplicações termoquímicas.

4.2.4 Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI)

Há uma relação entre Composição Elementar e o Poder Calorífico. A composição elementar de uma biomassa desempenha um papel crucial na determinação do seu poder calorífico, pois reflete as proporções de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), que são os

principais responsáveis pela liberação de energia durante os processos termoquímicos (Teixeira *et al.*, 2020). O carbono e o hidrogênio contribuem positivamente para o poder calorífico, enquanto o oxigênio, por sua menor contribuição energética, tende a reduzi-lo. Dessa forma, biomassa com altos teores de C e H, aliados a baixos teores de O, são preferíveis para fins energéticos, destacando a importância da composição elementar como critério de avaliação (Yusuf & Inambao, 2020; Ries *et al.*, 2021).

Para esse trabalho, o poder calorífico superior (PCS) da biomassa EPM foi calculado utilizando a Equação (3.4), isto é, pelo Modelo de Parikh, e os dados da Tabela 4.2, resultando em um valor de 18,25 MJ/kg ($\pm 0,71$). Esse valor é considerado adequado para aplicações em processos termoquímicos, sendo compatível com os valores reportados na literatura, como os obtidos por César *et al.* (2015), que registraram um PCS de 18,32 MJ/kg para epicarpo de Macaúba.

O poder calorífico inferior (PCI) da biomassa foi calculado utilizando a Equação 3.5, utilizando os dados apresentados na Tabela 4.4, resultando em um valor de 17,92 MJ/kg ($\pm 0,59$). Esse valor evidencia a viabilidade dessa biomassa em processos como combustão, gaseificação e pirólise, nos quais o PCS e o PCI são parâmetros essenciais para a eficiência energética. Esse desempenho coloca a EPM em posição competitiva com outras biomassas lignocelulósicas amplamente utilizadas na geração de energia.

4.2.5 Espectrometria de fluorescência de raio X do EPM *in natura*

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) foi empregada para identificar e quantificar a presença de matéria inorgânica na biomassa *in natura* (EPM), cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Espectrometria de fluorescência de raios X (EPM)

Elementos	Concentração em Massa	Óxidos	Concentração em Massa
K	2,61%	K ₂ O	3,05%
Ca	0,92%	CaO	1,24%
Fe	0,68%	Fe ₂ O ₃	0,94%
Si	0,32%	SiO ₂	0,66%
S	0,24%	SO ₃	0,62%
P	0,21%	P ₂ O ₅	0,50%
Mg	0,16%	MgO	0,27%
Al	0,14%	Al ₂ O ₃	0,28%
Cl	0,09%	Cl	0,09%
Mo	0,07%	--	--
Ru	0,06%	--	--
Ti	0,05%	TiO ₂	0,07%
Sr	0,04%	SrO	0,05%
Rb	0,03%	Rb ₂ O	0,04%
Cu	0,03%	CuO	0,03%
Zn	0,03%	ZnO	0,03%
Mn	0,01%	--	--

Nota: "--" refere-se a elemento não detectado.

A presença de K, P e Ca é especialmente relevante no contexto do uso de biocarvão como fertilizante, uma vez que esses elementos atuam como corretivos de solo, promovendo melhorias na fertilidade e no equilíbrio químico do solo. Esses minerais são amplamente utilizados na agricultura e contribuem para o desenvolvimento sustentável das culturas agrícolas. Contudo, para aplicações em alguns processos termoquímicos, a presença elevada de potássio (K), cálcio (Ca), fósforo (P), magnésio (Mg) e sódio (Na) pode trazer impactos adversos, incluindo a formação de depósitos e incrustações em superfícies de transferência de calor, comprometendo a eficiência operacional e aumentando os custos de manutenção. Além disso, os teores de cloro (Cl) e enxofre (S) representam riscos adicionais, pois favorecem processos de corrosão, diminuindo a vida útil de tubulações e equipamentos industriais (Marafon *et al.*, 2020).

As características distintivas da biomassa EPM, como quantidade de fibras, menor dureza e a presença de uma composição rica em macrominerais (Ca, P, K, Cl, S e Mg) e microminerais (ferro [Fe], zinco [Zn], molibdênio [Mo], cobre [Cu], silício [Si] e manganês [Mn]), tornam-na uma candidata promissora para aplicações em nutrição animal, também. Esses minerais desempenham funções essenciais, incluindo a interação com outros nutrientes fundamentais para a manutenção de dietas equilibradas e o atendimento às exigências nutricionais dos animais. Essa versatilidade sugere que a biomassa EPM pode agregar valor em cadeias produtivas distintas, desde a agricultura até a pecuária, ampliando seu potencial de uso sustentável.

4.2.6 Análise termogravimétrica (TGA) da biomassa Epicarpo de Macaúba

A decomposição térmica do Epicarpo de Macaúba (EPM) foi estudada utilizando análises termogravimétricas (TGA) e sua respectiva derivada (DTG), e os resultados desse estudo estão apresentados na Figura 4.10. Essas análises permitiram identificar estágios distintos no perfil de perda de massa, os quais refletem as características termodegradativas do EPM.

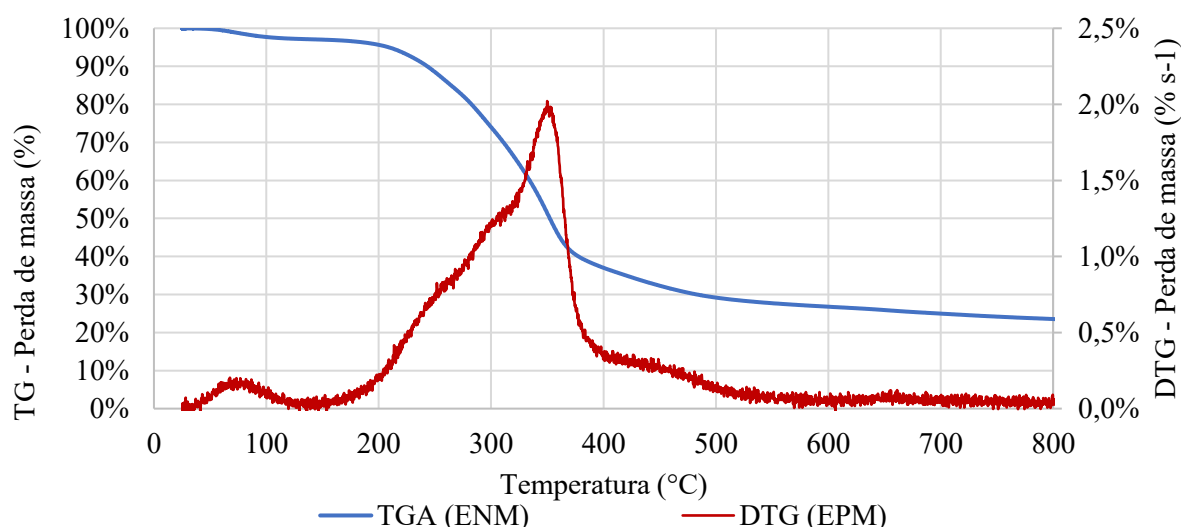


Figura 4.10 Curva TGA e DTG de decomposição da biomassa EPM

Com base no gráfico de TGA e DTG apresentado, foram identificados quatro estágios principais da decomposição térmica do epicarmo de macaúba, cada um associado a diferentes componentes da biomassa e seus respectivos comportamentos térmicos. As curvas de DTG, na maioria dos casos, apresentam dois picos distintos e na maioria das biomassas são bem definidos. Esses picos, conforme descrito na literatura, estão associados aos processos de degradação térmica da hemicelulose e da celulose, respectivamente (Hu *et al.*, 2007; Santos, 2011). O primeiro pico, geralmente menos intenso, reflete a decomposição da hemicelulose e o segundo pico está relacionado a degradação da celulose

No primeiro estágio, que ocorre na faixa de temperatura inicial até a 150°C uma perda de massa inicial correspondente à remoção de água não ligada e moléculas de água adsorvidas. A curva DTG apresenta um pico de baixa intensidade nesse intervalo, indicando que a perda de massa ocorre de maneira gradual, possivelmente sem alterações químicas significativas na estrutura da biomassa. Essa etapa é consistente com o comportamento esperado de biomassas lignocelulósicas, nas quais a água, ligada por forças físicas, é eliminada em temperaturas relativamente baixas.

O segundo estágio é marcado por uma perda de massa mais significativa, com um pico acentuado na curva DTG entre 150°C e 325°C, que pode ser atribuído à decomposição térmica da hemicelulose e extrativos (Poletto *et al.*, 2012). Este componente da biomassa, por sua natureza estrutural amorfa e baixa estabilidade térmica, tende a degradar-se primeiro, liberando compostos voláteis leves, como ácidos, aldeídos e cetonas (Raveendran *et al.*, 1996).

Na faixa de temperatura de 325°C a 400°C, a curva DTG apresenta o pico mais pronunciado, indicando que esta é a etapa de maior perda de massa relativa à decomposição térmica da celulose e extrativos. A celulose, por sua estrutura cristalina e maior estabilidade térmica em relação à hemicelulose, requer temperaturas mais altas para sua degradação (Yang *et al.*, 2007; Waters *et al.*, 2017). Neste intervalo, ocorre a quebra de cadeias poliméricas em fragmentos menores, com liberação de compostos como furano, hidrocarbonetos e gases voláteis (CO e CO₂), (Yang *et al.*, 2007). Essa etapa é crítica, pois representa a conversão dos principais constituintes estruturais da biomassa em produtos utilizáveis na forma de bio-óleo ou gases de síntese.

O quarto estágio com a decomposição da lignina, biopolímero complexo, sua decomposição térmica ocorre entre 200°C e 600°C, sendo um processo gradual devido à diversidade de ligações químicas em sua estrutura. Inicialmente, entre 200°C e 300°C, são liberados pequenos compostos voláteis, como metanol e ácidos orgânicos. De 300°C a 400°C, ocorre a fragmentação da lignina com formação de compostos fenólicos, como guaiacol, siringol e cresol. Acima de 400°C, a degradação se intensifica, resultando na formação de hidrocarbonetos e resíduos carbonosos (Brebu & Vasile, 2010). A curva DTG exibe uma redução na intensidade dos picos, indicando uma decomposição mais lenta e contínua, caracterizada pela liberação de compostos aromáticos, fenóis e carbono residual. Este comportamento é consistente com a natureza altamente reticulada da lignina, que requer temperaturas elevadas para a quebra de suas ligações covalentes.

A análise termogravimétrica do EPM demonstra que a maior parte da perda de massa ocorre até aproximadamente 400°C, sendo dominada pela degradação da hemicelulose e da celulose. Acima dessa temperatura, a degradação torna-se mais lenta, com predomínio da

degradação da lignina. Na Tabela 4.6 são apresentados os valores da perda de massa observada durante a análise termogravimétrica do EPM conforme as faixas de temperatura.

Tabela 4.6 Perda de massa durante Análise Termogravimétrica

Faixa de Temperatura	Perda de massa acumulada
25-150°C	3,06%
150-325°C	36,14%
325-400°C	63,06%
400-800°C	77,33%

Esse comportamento, também foi observado por outros pesquisadores com outras biomassas lignocelulósicas (Manyà & Araúzo, 2008; Santos, 2011).

4.3. Pirólise não catalítica assistida por micro-ondas do Epicarpo de Macaúba

A pirólise assistida por micro-ondas foi conduzida em diferentes etapas, conforme descrito a seguir: inicialmente, realizou-se a pirólise não catalítica de diversas granulometrias do epicarpo de macaúba a uma temperatura de 550°C, com o objetivo de determinar a granulometria que proporcionasse o maior rendimento de bio-óleo. Após a definição da granulometria ideal, foi elaborado um planejamento composto central (PCC) para identificar a temperatura de pirólise que maximiza o rendimento de bio-óleo.

4.3.1 Influência da granulometria do epicarpo de macaúba na pirólise não catalítica assistida por micro-ondas

Para determinar a faixa granulométrica ideal do epicarpo de macaúba para os experimentos de pirólise assistida por micro-ondas, foram realizados testes experimentais sob condições controladas. As reações ocorreram a uma temperatura fixa de 500°C, com um tempo de residência de 30 minutos, utilizando uma massa de aproximadamente 60 gramas de epicarpo de macaúba. Nesses testes, a granulometria do material foi variada conforme apresentado na Tabela 4.7, possibilitando avaliar a sua influência da mesma nos rendimentos dos produtos da pirólise.

A identificação da granulometria mais adequada foi fundamentada em critérios como eficiência da conversão térmica e formação de produtos de interesse, priorizando a quantidade de bio-óleo produzido. Além disso, esse procedimento assegurou a padronização das condições experimentais, contribuindo para a consistência dos resultados e a possibilidade de comparação nos testes subsequentes. Os resultados dos experimentos realizados nesta etapa estão detalhados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Pirólise não catalítica – Avaliação da granulometria

dp (mm)	Biocarvão (%)	Bio-óleo (%)	Gases (%)
2,000-1,410	30,5	32,4	37,2
1,410-1,000	32,1	37,4	30,5
1,000-0,707	30,7	43,9	25,4
0,707-0,500	28,5	43,1	28,4
0,500-0,354	29,6	41,3	29,1
0,354-0,250	31,9	45,7	22,4

No trabalho de Pimenta (2022) que investigou a pirólise de bagaço de malte utilizando micro-ondas, foram avaliadas duas faixas granulométricas: 1,68-2,00mm e 0,35-0,71mm sendo essa última a que apresentou o melhor rendimento da fase líquida. Já Rossi (2024), utilizou microalgas na faixa granulométrica 0,250-0,177 mm em pirólise assistida por micro-ondas.

Nos resultados apresentados na Tabela 4.7 observa-se que houve uma tendência de o rendimento do bio-óleo aumentar com a diminuição da granulometria. Isso pode ser justificado por fatores associados à transferência de calor, à cinética da decomposição térmica e à difusão dos produtos voláteis. Partículas com menor granulometria possuem uma maior área superficial específica, o que favorece uma transferência de calor mais eficiente devido a rápida absorção de calor (Zhai *et al.*, 2020). Em contrapartida, partículas de maior diâmetro apresentam dificuldades na transmissão do calor até o seu núcleo, levando a uma degradação térmica desigual e a uma possível formação excessiva de biocarvão (Mlonka-Mędrala *et al.*, 2019).

Assim, optou-se pela utilização da granulometria 0,354-0,250 mm por apresentar os melhores resultados dentre as granulometrias analisadas.

4.3.2 Efeito da temperatura na pirólise não catalítica assistido por micro-ondas do EPM

A pirólise não catalítica assistida por micro-ondas seguiu o planejamento experimental. O objetivo foi avaliar o efeito da temperatura (T) no rendimento dos produtos.

4.3.2.1. Efeito da temperatura na formação dos produtos de pirólise não catalítica

A Figura 4.11 apresenta a distribuição dos rendimentos dos produtos líquidos, sólidos e gasosos gerados durante a pirólise não catalítica assistida por micro-ondas, conforme as condições experimentais estabelecidas. No Apêndice D estão listados os compostos identificados durante a pirólise.

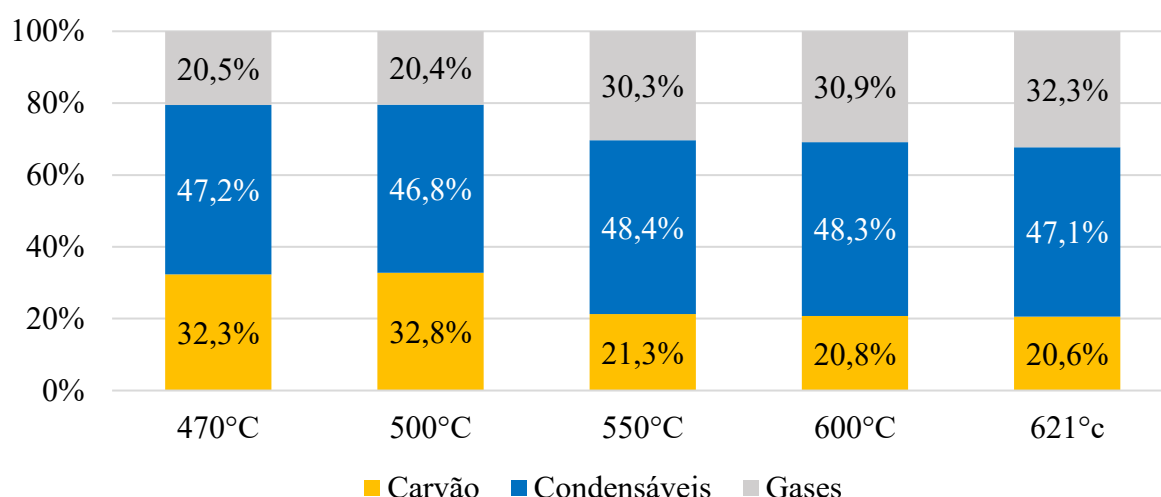


Figura 4.11 Efeito da temperatura na formação dos produtos da pirólise não catalítica do EPM assistida por micro-ondas

Os rendimentos de carvão apresentaram uma diminuição significativa com o aumento da temperatura. Em 479°C, a fração de carvão foi de 32,3%, valor que permaneceu praticamente constante em 500°C (32,8%). Entretanto, a partir desta temperatura, observou-se uma queda acentuada, alcançando 21,3% em 550°C e estabilizando-se em valores próximos a 20% para 600°C (20,8%) e 621°C (20,6%). Essa tendência pode ser explicada pela intensificação das reações de craqueamento e devolatilização em temperaturas mais altas, resultando na conversão de parte do material sólido em compostos voláteis, reduzindo, assim o rendimento de carvão. Esse comportamento está de acordo com a literatura, que aponta uma redução no teor de carvão com o aumento da severidade térmica em processos de pirólise.

No que diz respeito ao rendimento dos condensáveis (bio-óleo mais extratos ácidos), produto líquido da pirólise, observou-se uma estabilidade relativa ao longo das temperaturas avaliadas para a pirólise não catalítica assistida por micro-ondas, na faixa de 47 a 48%.

Por outro lado, os gases mostraram uma tendência inversa à do biocarvão, com aumento progressivo do rendimento conforme a temperatura se elevou. Em 479°C, a fração de gases foi de 20,5%, mantendo-se próxima a esse valor em 500°C (20,4%). No entanto, houve um aumento expressivo a partir desta temperatura e depois estabilizando-se, alcançando 32,3% em 621°C. Esse comportamento é característico de temperaturas mais elevadas, que favorecem as reações de decomposição térmica e o craqueamento de compostos líquidos, resultando na formação de gases como CO, CO₂, H₂ e hidrocarbonetos leves, como metano, etano e eteno. (Chhiti *et al.*, 2012).

Esses resultados indicam que a temperatura é um parâmetro crítico na distribuição dos produtos da pirólise. Temperaturas mais baixas favorecem a formação de carvão, enquanto temperaturas intermediárias maximizam a produção de bio-óleo. Por outro lado, temperaturas mais altas promovem maior geração de gases, em detrimento do rendimento de carvão e, em menor grau, do bio-óleo (Hoang *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022).

4.3.2.2. Efeito da temperatura na formação de hidrocarbonetos, nitrogenados e compostos oxigenados no bio-óleo na pirólise não catalítica

O bio-óleo obtido na pirólise não catalítica do EPM assistida por micro-ondas foi analisado em um GC-MS e a partir dos resultados, os compostos foram classificados em três categorias principais: hidrocarbonetos (HC), compostos nitrogenados e compostos oxigenados. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.12.

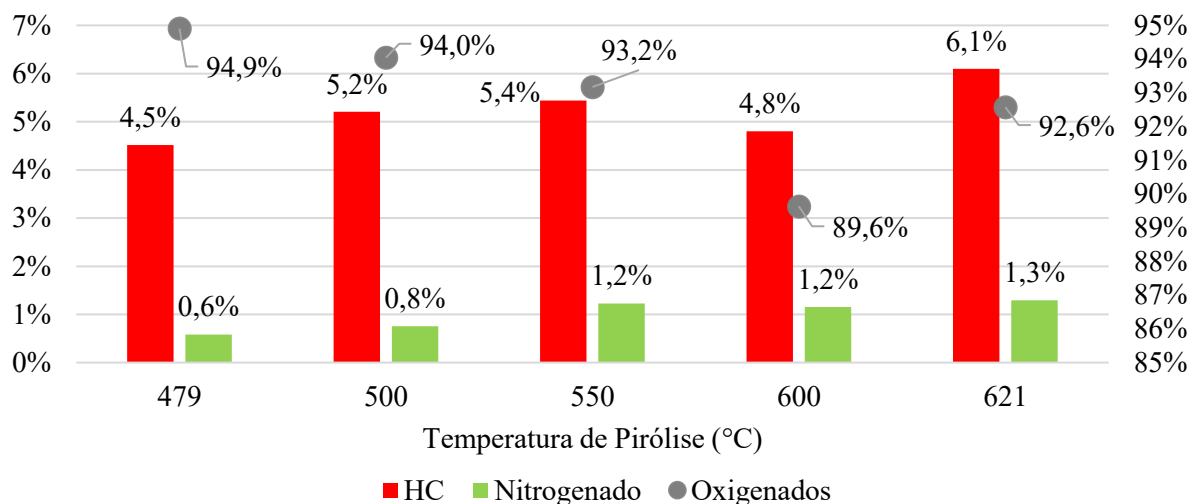


Figura 4.12 Efeito da temperatura na formação de oxigenados, nitrogenados e HC

Os resultados indicaram uma relação entre a temperatura e a formação de hidrocarbonetos. A fração de HC aumentou de 4,5% a 479°C para 6,1% a 621°C. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da taxa de craqueamento térmico e pela conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos sob condições de maior severidade térmica. Tal fenômeno é consistente com a literatura, que sugere que temperaturas elevadas favorecem reações de desoxigenação, promovendo a formação de compostos ricos em carbono (Sadeghbeigi, 2012).

Os compostos nitrogenados apresentaram uma tendência crescente com o aumento da temperatura. Em 479°C, a fração desses compostos foi de 0,6%, aumentando para 1,3% em 621°C. Esse aumento contínuo pode ser atribuído à decomposição térmica de estruturas nitrogenadas presentes na biomassa, como proteínas e aminoácidos, que liberam compostos nitrogenados voláteis à medida que a temperatura se eleva. Apesar de a fração de compostos nitrogenados ser relativamente baixa, seu monitoramento é essencial devido aos impactos negativos no bio-óleo, como o aumento da corrosividade e a emissão de NO_x durante uma combustão (Rossi *et al.*, 2024b). Adicionalmente, as ligações -CN podem exigir assistência catalítica para superar a barreira de energia de ativação, facilitando a remoção do nitrogênio.

Os compostos oxigenados, por sua vez, constituíram a maior fração em todas as temperaturas analisadas, evidenciando a característica altamente oxigenada do bio-óleo produzido por pirólise a partir desta biomassa (EPM), e que é comum nas biomassas lignocelulósicas. Observou-se uma leve redução na fração de compostos oxigenados com o aumento da temperatura, variando de 94,9% em 479°C para 92,6% em 621°C. Essa redução está associada às reações de desoxigenação térmica, nas quais o oxigênio é eliminado predominantemente na forma de gases como CO, CO₂ e H₂O.

De forma geral, os resultados confirmam que a temperatura é um parâmetro crucial para a variação da composição química dos produtos da pirólise não catalítica. Em geral, a elevação da temperatura favoreceu a formação de hidrocarbonetos e a redução de compostos oxigenados, mas também contribui para um aumento gradual da fração de compostos nitrogenados (Oh *et al.*, 2017; Weidemann *et al.*, 2018)

Comparação dos resultados obtidos com a pirólise assistida por micro-ondas não catalítica com a pirólise Analítica do EPM.

A pirólise não catalítica assistida por micro-ondas e a pirólise analítica apresentam características distintas em termos de mecanismos de aquecimento, controle de temperatura e tempo de residência dos voláteis. A pirólise assistida por micro-ondas proporciona um aquecimento volumétrico utilizando um reator real. Por outro lado, a pirólise analítica, conduzida em equipamentos como o Py-GC/MS, ocorre em condições controladas, com taxas de aquecimento rápidas e pequena escala de amostra, sendo amplamente utilizada para a caracterização detalhada dos compostos voláteis formados.

Dessa forma, a comparação entre os resultados obtidos nesses dois métodos permite avaliar as diferenças na distribuição dos produtos, a influência das condições operacionais e o potencial de cada abordagem para aplicações específicas na conversão térmica do EPM biomassa. Na Figura 4.13 são apresentados os resultados obtidos nas pirólises analítica e assistida com micro-ondas, não catalítica, do EPM.

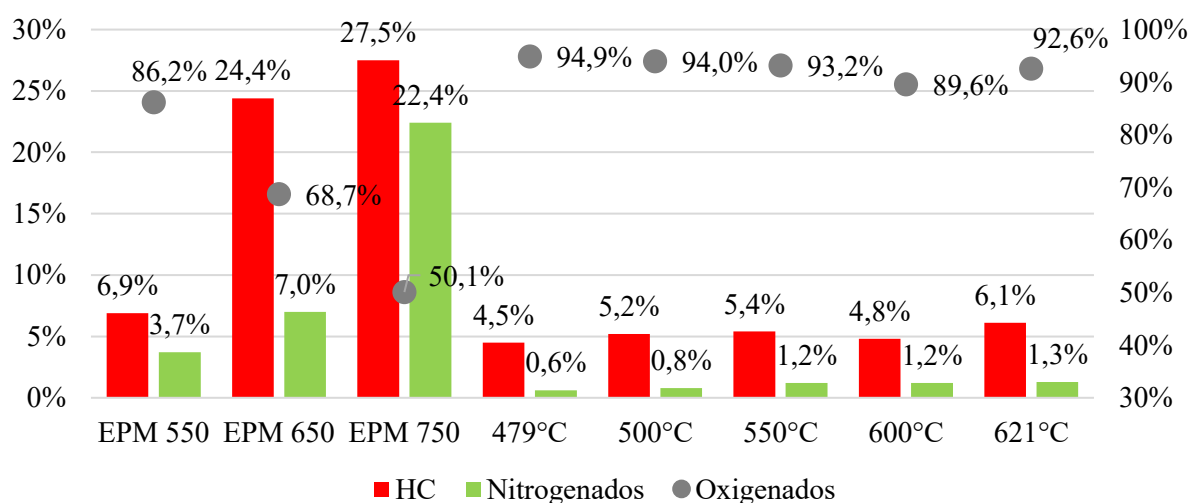


Figura 4.13 Comparação da pirólise analítica e com micro-ondas, não catalítica, do EPM

Essa comparação, como era esperado, evidencia que a pirólise analítica é mais eficiente na conversão de biomassa em frações mais ricas em hidrocarbonetos, enquanto a pirólise assistida por microondas pode necessitar de ajustes nas condições operacionais para otimizar a remoção de oxigênio dos produtos, como o uso de catalisadores. Essas diferenças têm implicações importantes para a escolha do método de pirólise a depender da aplicação desejada para os produtos obtidos.

A pirólise analítica apresentou correlação positiva com o rendimento de hidrocarbonetos e negativa com o teor de oxigenados, evidenciando sua maior eficiência em promover reações de desoxigenação e, conseqüentemente, a formação de HC. Em contraste, a pirólise assistida

por micro-ondas mostrou correlação negativa com os hidrocarbonetos e positiva com os oxigenados, indicando que este método favorece a retenção de oxigênio nos produtos finais, resultando em bio-óleos mais oxigenados, como era esperado.

Essas diferenças podem ser atribuídas às distintas dinâmicas de aquecimento dos processos. A pirólise analítica, caracterizada por diminuta quantidade de material utilizado, altas taxas de aquecimento e contato rápido com superfícies aquecidas, promove reações mais intensas de craqueamento térmico, favorecendo a conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos. Em contraste, a pirólise assistida por micro-ondas proporciona um aquecimento volumétrico seletivo, que pode não atingir temperaturas tão elevadas de forma homogênea, limitando a eficácia das reações de desoxigenação.

4.3.2.3. Efeito da temperatura na formação dos compostos funcionais no bio-óleo

Ainda sobre a investigação do efeito da temperatura na formação dos compostos presentes no bio-óleo produzido a partir da pirólise não catalítica assistida por micro-ondas do EPM, foi realizada uma classificação adicional dos compostos. Os compostos foram classificados em categorias funcionais, incluindo ácidos, ésteres/éteres, fenóis, hidrocarbonetos (HC), cetonas, álcoois, aminas/amidas, furanos e aldeídos. Essa categorização permitiu uma análise detalhada da influência da temperatura no perfil químico do bio-óleo. Na Figura 4.14 estão apresentadas as distribuições dos compostos obtidos e no Apêndice B são apresentados os compostos obtidos durante a pirólise não catalítica assistida por micro-ondas.

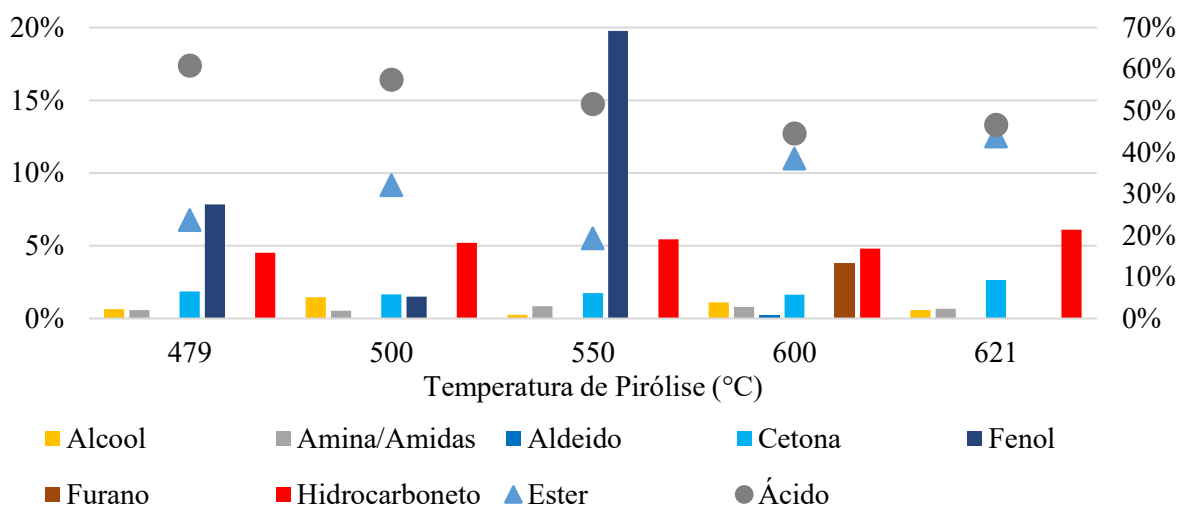


Figura 4.14 Efeito da temperatura na formação de compostos funcionais do bio-óleo obtido por pirólise assistida por micro-ondas, não catalítica, do EPM

Observa-se um padrão de transformação química no bio-óleo conforme a temperatura aumenta em cada experimento. Há uma tendência de diminuição nos compostos oxigenados e aumento na formação de ésteres e hidrocarbonetos, indicando um processo de desoxigenação do bio-óleo, favoráveis para aplicações energéticas. Esses resultados destacam mais uma vez que a temperatura é um parâmetro importante na formação química bio-óleo (Borél *et al.*, 2018b; Prabhakara *et al.*, 2022). Ainda, os dados sugerem que a temperatura considerada ideal para a obtenção de produtos específicos pode variar conforme os objetivos do processo, como maximizar a produção de hidrocarbonetos, de fenóis ou de ésteres, por exemplo.

Quanto aos ácidos, os resultados evidenciam que esses compostos são os predominantes em todas as temperaturas investigadas, com concentrações variando de 60,9% (479°C) a 46,6% (621°C). Esse comportamento reflete a progressiva desoxigenação desses compostos em temperaturas mais elevadas, favorecendo a formação de ésteres e hidrocarbonetos (Prabhakara *et al.*, 2022).

Paralelamente, a concentração de ésteres aumentou de 23,7% a 43,7% com a elevação da temperatura de 479°C a 621°C, sugerindo que reações de esterificação estão ativamente convertendo ácidos carboxílicos (-COOH) e grupos de hidroxilas (-OH) dos álcoois em ésteres sob condições térmicas da pirólise, facilitando assim a formação de ligações C-O. A análise revela um comportamento singular na temperatura de 550 °C, caracterizado por uma diminuição significativa na concentração de ésteres (de 32,0% a 19,3%) e, simultaneamente, um aumento acentuado na concentração de fenóis, que alcançam seu pico máximo de 19,9%. O aumento da concentração de fenóis nessa temperatura pode ser justificado pela degradação térmica da lignina, que produz compostos fenólicos durante sua decomposição térmica, especialmente em temperaturas intermediárias (Kumar *et al.*, 2019).

Os fenóis apresentaram comportamento distinto, com uma concentração máxima de 19,9% em 550°C, seguido de sua completa ausência em temperaturas superiores. Esse resultado indica que os fenóis, formados principalmente pela degradação térmica da lignina, são termicamente instáveis, sendo degradados em compostos mais simples, como hidrocarbonetos, em temperaturas mais altas. De fato, os hidrocarbonetos mostraram aumento contínuo de concentração, de 4,5% (479°C) para 6,1% (621°C), destacando a influência do craqueamento térmico na formação de compostos menos oxigenados.

As cetonas apresentaram uma leve variação em concentrações, permanecendo relativamente estáveis na faixa de 1,7% a 2,6%. Esse comportamento reflete sua formação como intermediários estáveis na degradação térmica da celulose e hemicelulose. Por outro lado, os furanos surgiram apenas em 600°C (4,1%) e desapareceram em 621°C, indicando que esses compostos são produtos intermediários de reações específicas (Vermeire *et al.*, 2021; Osatiashtiani *et al.*, 2022).

Álcoois e aldeídos apresentaram concentrações residuais ao longo do processo, sendo os álcoois mais expressivos em 500°C (1,5%), possivelmente devido à formação durante reações de oxidação parcial. Já as aminas/amidas, com concentrações variando de 0,5% a 0,9%, mostraram pouca variação com a temperatura, sugerindo que sua formação está mais relacionada à composição nitrogenada inicial da biomassa do que às condições térmicas.

Esses resultados estão em consonância com os experimentos realizados na micro pirólise, e com a literatura, que relata que temperaturas mais elevadas durante a pirólise favorecem reações de desoxigenação, promovendo a conversão de compostos oxigenados, como ácidos e fenóis, em hidrocarbonetos e ésteres (Borél *et al.*, 2018b; Prabhakara *et al.*, 2022). Além disso, o pico na formação de fenóis em temperaturas intermediárias (cerca de 550°C) reflete a degradação predominante da lignina nessa faixa de temperatura, enquanto a redução da concentração de ácidos e o aumento dos hidrocarbonetos e ésteres em altas temperaturas indicam maior eficiência na desoxigenação do bio-óleo.

4.3.2.4 Efeito da temperatura na formação dos tipos de hidrocarbonetos

O presente estudo também avaliou o impacto da temperatura na distribuição dos hidrocarbonetos resultantes da pirólise não catalítica do epicarpo de macaúba (EPM). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.15. Foi possível observar que a temperatura influencia de maneira distinta a composição de cada classe de hidrocarbonetos, com variações significativas conforme a faixa de temperatura de pirólise considerada.

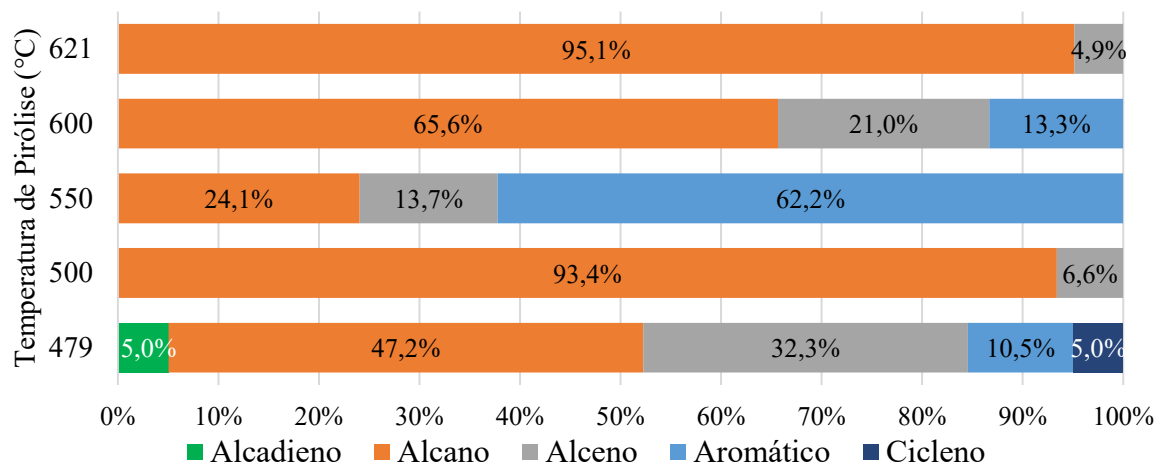


Figura 4.15 Efeito da temperatura na formação dos tipos de HC do bio-óleo

Os resultados obtidos para a pirólise do epicarpo de macaúba (EPM) sem o uso de catalisador evidenciam que a temperatura também é um parâmetro determinante na formação e distribuição das classes de hidrocarbonetos (HC). As frações analisadas incluem alcadienos, alcanos, alcenos, aromáticos e ciclenos, cujas concentrações variam de maneira significativa em função da temperatura, indicando a predominância de diferentes mecanismos de reação em cada faixa térmica (Gold, 2019). Em temperaturas mais altas, a energia disponível favorece a quebra de ligações químicas de alta energia, enquanto a dinâmica de hidrogênio e rearranjos moleculares determina a seletividade para cada classe de hidrocarbonetos (Nastase *et al.*, 2020). Não foi observada a formação de hidrocarbonetos como alcinos ou ciclanos.

Em reações a 479°C, a distribuição de HC foi diversificada, com predominância de alcanos (47,2%) e alcenos (32,3%). Aromáticos (10,5%), alcadienos (5,0%) e ciclenos (5,0%), aparecem em proporções menores. Nessa temperatura inicial, o craqueamento térmico ocorre de forma limitada, promovendo a quebra de cadeias longas em hidrocarbonetos de menor peso molecular. Os alcenos são formados majoritariamente por desidratação e desoxigenação de compostos oxigenados, enquanto os alcanos surgem por reações secundárias de hidrogenação dos alcenos. Os alcadienos, sendo hidrocarbonetos insaturados, de cadeia alifática, apesar de terem duas duplas ligações (C=C), são termodinamicamente instáveis em temperaturas mais elevadas (Moss *et al.*, 1995; Zhou *et al.*, 2022). A presença de alcadienos e ciclenos observada apenas na temperatura de 479°C, pode estar relacionada à forma como os compostos se degradam na pirólise. Os alcadienos, que possuem duas duplas ligações, surgem como produtos intermediários da decomposição da biomassa, mas em temperaturas mais altas, eles rapidamente se convertem em alcenos e alcanos mais estáveis (Zhou *et al.*, 2022). Já os ciclenos, formados por reações de ciclização de hidrocarbonetos insaturados, também são instáveis e acabam sendo transformados em aromáticos ou alcanos quando a temperatura aumenta (Yang & Chen, 2015).

A 500°C, a fração de alcanos aumenta drasticamente para 93,4%, enquanto os alcenos diminuem para 6,6%, e os demais compostos não aparecem em quantidades significativas. Esse comportamento indica uma intensificação das reações de hidrogenação e craqueamento de compostos insaturados, resultando na formação predominante de alcanos saturados (Ouellette & Rawn, 2015; Das & Kumar, 2019)).

Em 550°C, observa-se uma transição no perfil químico. A fração de alcanos reduz-se para 24,1%, enquanto os aromáticos tornam-se predominantes, atingindo 62,2% dos HC. Esse aumento expressivo de aromáticos pode ser explicado pela ativação de reações de ciclização, que em geral ocorrem quando alcenos e radicais livres se reorganizam para forma anéis fechados, e aromatização, que convertem alcenos e outros compostos intermediários em anéis aromáticos (Moss *et al.*, 1995; Morf *et al.*, 2002; Campbell *et al.*, 2021).

A 600°C, a fração de alcanos volta a predominar (65,6%), enquanto os aromáticos caem para 13,3%, e os alcenos apresentam um aumento moderado (21,0%). Este comportamento pode estar associado à intensificação das reações de desoxigenação, que convertem compostos oxigenados em alcanos, e à ocorrência de reações de isomerização e craqueamento secundário, favorecendo a formação de compostos saturados. Uma outra justificativa é a quebra de ligações π nas duplas ligações dos aromáticos, resultando na formação de alcanos (Wilkes & Schwarzbauer, 2010).

Em 621 °C, os alcanos atingem seu valor máximo (95,1%), enquanto os alcenos diminuem para 4,9%, e os compostos aromáticos não são detectados em quantidades significativas. Nessa faixa de temperatura, o aumento da severidade térmica favoreceu a conversão de compostos insaturados, resultando na formação predominantemente de alcanos.

4.4. Pirólise catalítica assistida por micro-ondas do EPM

4.4.1. Leito único de catalisador (*ex situ*)

Como verificado na pirólise não catalítica, apresentada anteriormente, a composição do bio-óleo é altamente complexa, contendo uma mistura de compostos oxigenados, como ácidos, fenóis e cetonas, que impactam, de alguma forma, negativamente em suas propriedades. A presença de ácidos contribui para a instabilidade química devido à sua capacidade às reações secundárias, enquanto os fenóis podem contribuir para aumentar a viscosidade por formarem ligações de hidrogênio entre moléculas, dificultando o fluxo do bio-óleo em condições operacionais (Staš *et al.*, 2020; Seo *et al.*, 2022). A utilização de catalisadores tem se mostrado uma estratégia eficaz para aprimorar a qualidade do bio-óleo, uma vez que influencia de maneira significativa os mecanismos de reação, favorecendo a desoxigenação, o craqueamento e reforma, as quais contribuem para a redução do teor de oxigênio e a melhoria das propriedades do produto final.

Neste trabalho, realizou-se a pirólise catalítica *ex situ*, assistida por micro-ondas, do EPM e foram avaliados cinco catalisadores diferentes (CaO, Resíduo de Mineração de Fosfato, Nb₂O₅ puro, NiONb₂O₅ e Zeólita). Os efeitos destes catalisadores na formação dos principais compostos orgânicos obtidos durante a pirólise do EPM foram avaliados e comparados aos resultados da pirólise não catalítica realizada a 550°C (como o controle), bem como da pirólise

com a espuma de SiC sem catalisador. O objetivo foi identificar como as propriedades químicas e estruturais dos catalisadores afetam a formação de compostos químicos no bio-óleo.

A escolha da temperatura de 550°C para os experimentos de pirólise assistida por micro-ondas foi fundamentada na otimização da conversão térmica da biomassa. Essa temperatura mostrou-se ideal nos ensaios experimentais, resultando no maior rendimento da fração líquida e favorecendo a formação de hidrocarbonetos.

4.4.1.1. Efeito do leito único de catalisador na formação dos produtos de pirólise

A Figura 4.16 apresenta a distribuição dos rendimentos das frações líquida, sólida e gasosa obtidas durante a pirólise catalítica *ex situ* a 550°C em leito único de catalisador suportado por uma espuma de SiC assistida por micro-ondas. No Apêndice E estão listados os compostos identificados durante a pirólise catalítica. Os resultados evidenciam a influência dos diferentes catalisadores no processo de conversão térmica do epicarpo de macaúba, permitindo uma análise abrangente das frações produzidas dos produtos sólido, líquido e gasoso. Dessa forma, foi possível avaliar e comparar os resultados com aqueles obtidos na pirólise não catalítica e na pirólise catalítica com leito único de catalisadores suportado pela espuma de SiC, nesta série de experimentos, bem como identificar as condições adequadas para maximizar o rendimento de condensáveis.

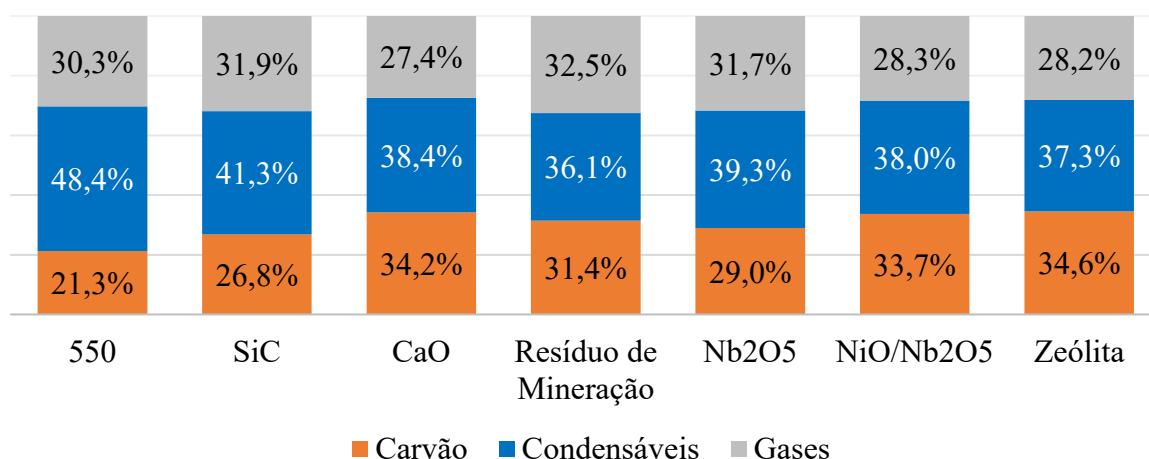


Figura 4.16 Efeito do leito simples de catalisador na formação dos produtos da pirólise a 550°C

No geral, os resultados obtidos mostram que o rendimento de sólidos foi inferior aos rendimentos de líquidos em todos os experimentos. Entretanto, houve um aumento do rendimento dos sólidos na pirólise catalítica, comparado a pirólise não catalítica (550°C). A literatura mostra, que em geral, em processos de pirólise rápida, o rendimento de sólidos geralmente varia entre 12% e 35%, dependendo das condições experimentais, como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência (Bridgwater, 2003; Mohan *et al.*, 2006; Mishra *et al.*, 2023).

Entre os catalisadores testados, o Nb2O5 destacou-se por proporcionar a menor fração sólida (29,0%). No trabalho de Pimenta (2022) com pirólise catalítica *in situ*, de bagaço de malte, assistida por micro-ondas, utilizando CaO como catalisador, os rendimentos de sólidos variaram de 30 a 48% aproximadamente.

Observa-se também que os rendimentos do líquido foram menores na pirólise catalítica comparado a pirólise não catalítica. Entretanto, embora com um rendimento inferior dos condensáveis, espera-se que a qualidade do mesmo seja melhorada com o uso dos catalisadores.

A fração gasosa não foi muito alterada nas diversas condições de pirólise analisadas (com e sem catalisador). Os maiores rendimentos da fração gasosa na pirólise catalítica foram observados com o resíduo de mineração (32,5%) e Nb_2O_5 (31,7%). Esse aumento sugere que esses catalisadores intensificam reações secundárias, como a descarboxilação — processo que remove grupos carboxila, liberando dióxido de carbono (CO_2) — contribuindo para a elevação do teor de gases. Resultados semelhantes foram reportados por Liu *et al.* (2019), que observaram aumento da desoxigenação via descarboxilação com Nb_2O_5 . O CaO (27,4%), NiONb_2O_5 (28,3%) e a zeólita (28,2%) apresentaram os menores valores do produto gasoso, sugerindo uma ligeira menor seletividade para a formação de gases com estes catalisadores.

O uso da espuma de SiC como suporte para os catalisadores pode ter influenciado os rendimentos dos produtos de pirólise, aumentando a perda de carga dos vapores e favorecendo a condensação dentro do reator.

4.4.1.2. Efeito do leito único de catalisadores na formação de hidrocarbonetos, nitrogenados e oxigenados

Este estudo também avaliou como os diferentes catalisadores suportados isoladamente na espuma de SiC afetaram a composição química do bio-óleo, agrupando os compostos em três grupos: compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos. A Figura 4.17 apresenta a distribuição dos compostos identificados nestes três grupos e no Apêndice C são apresentados detalhadamente os compostos obtidos, que foram aqui classificados nestas classes.

Os resultados demonstram que o tipo de catalisador impacta diretamente no perfil dos produtos obtidos durante a pirólise. Em geral, o uso dos catalisadores favoreceu a formação de hidrocarbonetos (HC), tendo como destaques os efeitos do CaO e do Resíduo de mineração de fosfato. Por outro lado, observa-se também que Nb_2O_5 e NiONb_2O_5 favoreceram a formação de compostos nitrogenados, enquanto a pirólise com a Zeólita não apresentou formação significativa de compostos de nitrogenados.

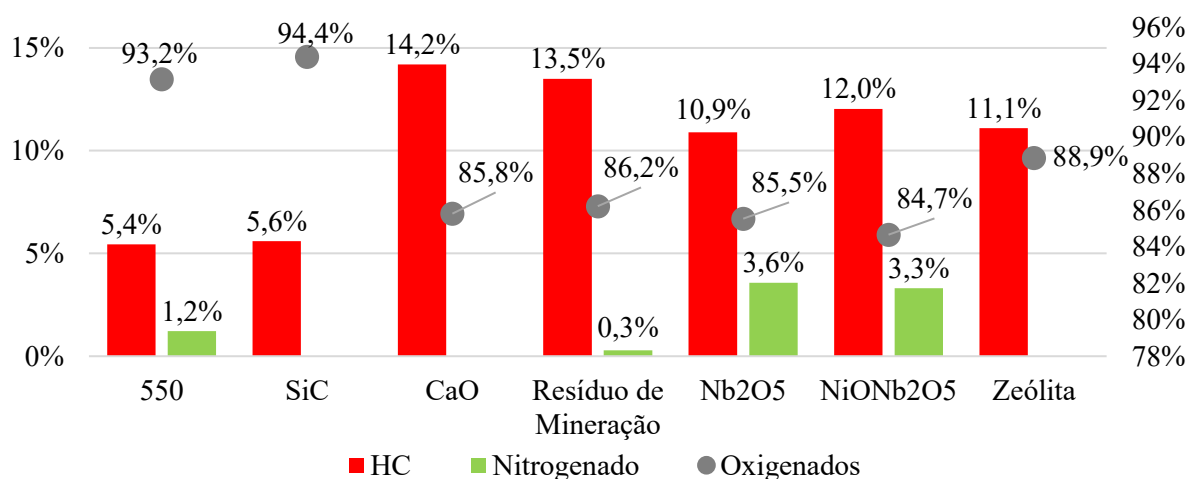


Figura 4.17 Efeito do leito simples de catalisadores na formação de compostos oxigenados, nitrogenados e HC

Observa-se que na ausência de catalisadores (550 e SiC), ou seja, nos experimentos controles observou-se as maiores proporções de compostos oxigenados (93,2% e 94,4%), com baixas concentrações de HC (5,4% e 5,6%).

O aumento significativo na formação de hidrocarbonetos e a redução dos compostos oxigenados durante a pirólise catalítica podem ser atribuídos a processos de desoxigenação, como a descarboxilação, descarbonilação e desidratação, bem como à aromatização por meio de reações envolvendo radicais livres e à quebra seletiva de ligações C–O, C–C e C–H, promovidas pelos catalisadores utilizados (Zhang *et al.*, 2007). O CaO e o Resíduo de Mineração, composto predominantemente por minerais silicatados e carbonáticos, favoreceram reações de descarboxilação e descarbonação, que são fundamentais para a formação de HC. Além disso, o NiONb_2O_5 apresentou um desempenho intermediário, com o níquel potencializando a hidrogenação e a redução de compostos oxigenados. O níquel, devido à sua capacidade de ativar o hidrogênio molecular, pode promover reações de hidrogenação e subsequente desoxigenação de grupos funcionais oxigenados presentes nos vapores de pirólise, favorecendo a conversão desses compostos em hidrocarbonetos (Mortensen *et al.*, 2011). De acordo com Wang *et al.* (2010) o uso do CaO na pirólise de biomassas potencializa as reações de desoxigenação do vapor de pirólise. Isso pode ser atribuído às reações de neutralização entre ácidos promovidas por esse catalisador.

A influência do Nb_2O_5 na presença dos compostos nitrogenados no bio-óleo produzido pode ser devido ao fato que este catalisador não desempenha um papel significativo em facilitar reações de desnitração, nestas condições de temperatura (550°C). Em contrapartida, catalisadores como CaO e zeólita não promoveram a formação de compostos nitrogenados, sugerindo que esses materiais possuem propriedades que limitam a reação com nitrogênio. O CaO, por exemplo, é um catalisador básico que pode neutralizar ácidos presentes nos vapores, resultando em uma menor formação de compostos nitrogenados (Caeiro *et al.*, 2006; Arpia *et al.*, 2021).

Os compostos oxigenados foram predominantes em todos os testes realizados, refletindo a natureza oxigenada da biomassa. Por outro lado, todos os catalisadores demonstraram capacidade de desoxigenação, reduzindo a proporção dos grupos oxigenados, em comparação com os grupos controle (pirólise não catalítica).

4.4.1.3. Efeito do leito único de catalisadores na formação dos compostos funcionais

O presente estudo investigou a influência dos diferentes catalisadores selecionados na formação dos compostos químicos presentes no bio-óleo produzido pela pirólise catalítica *ex situ* com leito simples utilizando espuma de SiC como suporte dos catalisadores. A análise da composição química do bio-óleo foi realizada com base na classificação funcional dos compostos, incluindo ácidos, álcoois, aldeídos, aminas, cetonas, ésteres, fenóis, furanos e hidrocarbonetos, e os respectivos resultados estão apresentados na Figura 4.18.

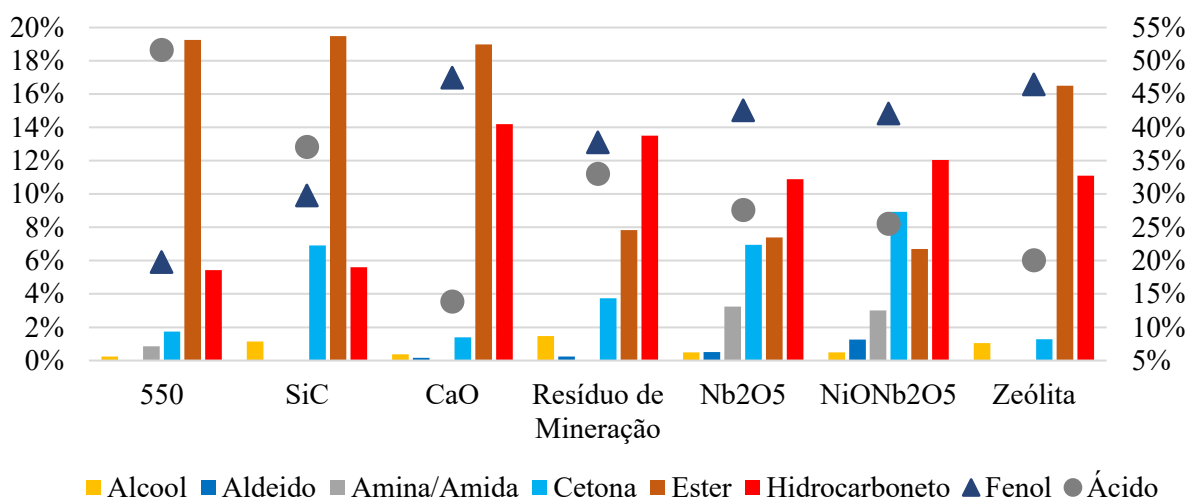


Figura 4.18 Efeito do leito único de catalisadores na formação de compostos funcionais

Os resultados obtidos mostram um perfil químico bastante variado do bio-óleo em função do catalisador utilizado, quando comparado com a pirólise não catalítica (550). O CaO foi eficaz na redução de ácidos e na produção de fenóis (Chen *et al.*, 2017). Essa redução pode ser atribuída à capacidade dos catalisadores de promover reações de descarboxilação. Já o Nb₂O₅ e o NiONb₂O₅ se destacaram na geração de compostos nitrogenados. A Zeólita foi eficiente na formação de fenóis, enquanto o resíduo de mineração apresentou um comportamento mais equilibrados na formação dos compostos.

O CaO suportado foi o catalisador que apresentou melhor eficiência na redução de compostos ácidos, diminuindo de (51,6%) para (13,9%) e na formação de hidrocarbonetos aumentando de (5,4%) para (14,2%), melhorando assim, as propriedades químicas do bio-óleo (Santos *et al.*, 2025). Essa eficiência pode ser atribuída à presença de sítios básicos no catalisador CaO, que promovem a neutralização de grupos carboxílicos e reações como descarboxilação e desidratação, resultando na remoção de compostos ácidos e contribuindo para a melhoria das propriedades químicas do bio-óleo (Lu *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2016). Além disso, o CaO apresentou o maior rendimento de fenóis (47,5%), sugerindo que a presença do mesmo favorece a degradação seletiva da lignina por mecanismos que intensificam a clivagem de ligações aromáticas específicas.

O Resíduo de Mineração apresentou redução em relação ao controle na formação de ácidos passando de (51,6%) para (33,1%), embora inferior ao desempenho do CaO com 13,9%. A elevada produção de fenóis (37,8%) sugere que o PO favorece reações que aumentam a formação de compostos aromáticos estáveis. O aumento na formação de hidrocarbonetos (13,5%), em relação controle com 5,4%, destaca sua capacidade de promover a desoxigenação parcial, enquanto a menor formação de ésteres (7,8%) indica que o Resíduo de Mineração pode estar contribuindo para a fragmentação de ligações ésteres, convertendo-as em compostos mais simples e potencialmente mais úteis para aplicações químicas (Kiprono *et al.*, 2022).

O uso do óxido de nióbio (Nb₂O₅) na pirólise reduziu os ácidos para 27,6%, enquanto aumentou a formação de fenóis (42,6%) e hidrocarbonetos (10,9%), comparado aos testes controle com 51,6%, 19,8% e 5,4% respectivamente. Também promoveu uma significativa produção de cetonas (7,0%) e compostos nitrogenados como aminas e amidas (3,2%). Esse

comportamento indica que o Nb_2O_5 atua como catalisador multifuncional, favorecendo reações de desoxigenação seletiva e craqueamento controlado (Santana Jr *et al.*, 2018b). A geração de hidrocarbonetos e cetonas aponta para uma desoxigenação eficiente, o que pode melhorar significativamente a qualidade do bio-óleo ao diminuir sua viscosidade e facilitar o uso em aplicações industriais (Zhang *et al.*, 2017). A presença de compostos nitrogenados, embora em pequena quantidade (3,6%) em forma de aminas/amidas, pode indicar uma possível aplicação de intermediários químicos.

O uso de óxido de níquel suportado em nióbio (NiONb_2O_5) na pirólise apresentou bom rendimento na formação de hidrocarbonetos (12,0%), resultado superior ao obtido com o óxido de nióbio, acompanhado de uma redução nos compostos ácidos (25,5%). A produção de cetonas também foi elevada (8,9%), e compostos nitrogenados como aminas e amidas (3,0%) estiveram presentes em quantidade relevante (Zhang *et al.*, 2017). Os aldeídos caracterizados pela presença do grupo funcional carbonila ($-\text{CHO}$) apresentou teor de 1,3%. A adição de níquel ao Nb_2O_5 demonstrou promover reações de hidrogenação e desoxigenação, resultando na conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos e outros intermediários químicos valiosos (Liu *et al.*, 2020; Tong *et al.*, 2021).

A Zeólita reduziu os ácidos para 20,1% e promoveu a formação de fenóis (46,5%), enquanto ésteres (16,5%) também tiveram um rendimento elevado. No entanto, a formação de hidrocarbonetos (11,1%) foi inferior a maioria daquelas obtidas com os outros catalisadores. Sua estrutura microporosa favorece reações seletivas que aumentam a produção de compostos oxigenados específicos, como fenóis e ésteres, enquanto restringiu a geração de produtos alifáticos. Os fenóis, por sua vez, podem contribuir para a estabilidade química do bio-óleo devido à sua natureza aromática, que reduz a reatividade global. Os ésteres formados durante o tratamento do bio-óleo, embora possam aumentar o teor de oxigênio, contribuem para a redução da acidez e, em muitos casos, para a melhoria da viscosidade, promovendo maior fluidez e comportamento mais adequado para aplicações industriais ou como insumos químicos (Mohan *et al.*, 2006; Bridgwater, 2012).

4.4.1.4. Efeito dos catalisadores leito único na formação dos tipos de hidrocarbonetos

Catalisadores como óxidos metálicos, zeólitas e materiais suportados por metais de transição têm mostrado grande eficiência em direcionar as reações para a formação de hidrocarbonetos de interesse, ao mesmo tempo em que reduzem o teor de oxigenados no bio-óleo.

Esta análise busca explorar os efeitos dos diferentes catalisadores suportados em espuma de SiC como afetam o perfil químico do bio-óleo produzido durante pirólise catalítica do EPM, com foco na formação de hidrocarbonetos, em comparação ao bio-óleo produzido durante a pirólise não catalítica (550). A análise dos resultados permitiu compreender como cada catalisador influenciou a composição final do bio-óleo. Na Figura 4.19 são apresentados os resultados da pirólise não catalítica e catalítica com leito único de catalisador suportado em espuma de SiC.

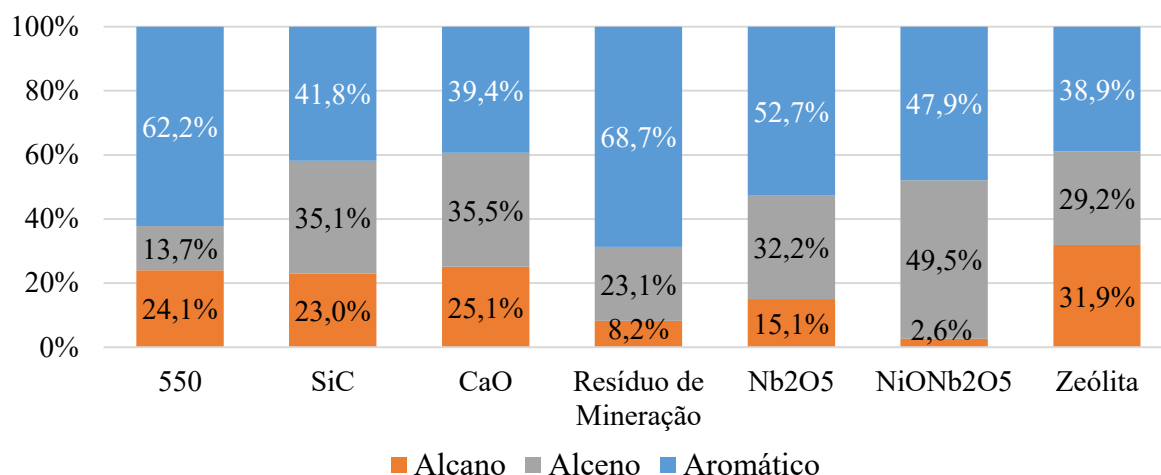


Figura 4.19 Efeito dos catalisadores leito único suportados em espuma de SiC na formação dos tipos de HC

Os resultados demonstram que a acidez, a basicidade e a atividade metálica dos catalisadores desempenharam importantes mudanças na rota das reações de pirólise. Catalisadores com propriedades ácidas favoreceram a formação de aromáticos, proporcionados pelas reações de ciclização e desidrogenação. Por outro lado, catalisadores básicos, como CaO, limitaram a aromatização e favoreceram a formação de alcenos (olefinas). A presença de metais, como no caso do NiONb₂O₅, promoveu reações de hidrogenação e desidrogenação seletivas, direcionando as reações para uma maior proporção de alcenos. Enquanto a zeólita destacou-se pela capacidade de promover, de forma equilibrada, reações de craqueamento e aromatização de maneira equilibrada.

Os resultados obtidos com o uso do suporte de espuma de SiC (sem catalisador impregnado), em comparação com a pirólise não catalítica sem o suporte (ambas a 550°C) indicaram uma redução no teor de aromáticos (41,8%) e um aumento significativo de alcenos (35,1%). Esse comportamento sugere que na presença deste suporte o craqueamento resultou na quebra seletiva de ligações C–C e na formação de compostos insaturados, como os alcenos, enquanto a aromatização não foi favorecida (Kulkarni *et al.*, 2023).

O catalisador CaO apresentou distribuição equilibrada entre alcenos (35,5%) e aromáticos (39,4%), além de demonstrar seletividade na formação de alcanos (25,1%). A basicidade do CaO, que possui sítios ativos capazes de doar pares de elétrons ou aceitar prótons (H⁺), parece ter desempenhado um papel essencial na promoção de reações de desidrogenação seletiva, inibindo parcialmente as reações de ciclização que levam à formação de compostos aromáticos (Arnaut *et al.*, 2007). Além disso, o caráter básico pode ter contribuído para a estabilização de produtos intermediários, o que explica a elevada proporção de alcenos na mistura final (Vichaphund *et al.*, 2017; Pimenta *et al.*, 2023).

Quanto ao uso do Resíduo de Mineração (PO), observou-se a maior seletividade para hidrocarbonetos aromáticos (68,7%), com proporções muito menores de alcanos (8,2%) e alcenos (23,1%). A composição química desse catalisador, rica em óxidos metálicos (Fe₂O₃, CaO, SiO₂, TiO₂), pode ter contribuído para a promoção de reações de ciclização e desidrogenação, favorecendo a formação de compostos aromáticos. A composição química desse catalisador, rica em óxidos metálicos (Fe₂O₃, CaO, SiO₂, TiO₂), pode ter contribuído para a promoção de reações de ciclização e desidrogenação, favorecendo a formação de compostos

aromáticos (Shao *et al.*, 2010). Esses resultados evidenciam que o resíduo de mineração possui características catalíticas robustas, comparáveis às de catalisadores com características ácidas convencionais.

O Nb₂O₅ mostrou boa seletividade para hidrocarbonetos aromáticos (52,7%) e também um alto percentual de alcenos (32,2%). A acidez moderada do Nb₂O₅ favoreceu tanto reações de desidrogenação quanto de ciclização, mas sem alcançar a completa aromatização observada no Resíduo de Mineração. Esse comportamento destaca o equilíbrio entre as propriedades ácidas e a capacidade de formação de produtos intermediários, como os alcenos (Kiprono *et al.*, 2022; Gonçalves *et al.*, 2024).

O catalisador NiONb₂O₅ apresentou o maior teor de alcenos (49,5%) e o menor de alcanos (2,6%). A presença de níquel, com sua alta atividade metálica, favoreceu reações de hidrogenação e desidrogenação seletivas, limitando a aromatização (Søndergaard, 2009; Fuji *et al.*, 2018; Kiprono *et al.*, 2022). Embora o suporte Nb₂O₅ contribua com alguma acidez, a dominância do níquel direcionou as reações para a formação de produtos intermediários de interesse, reforçando o papel dos metais na modulação da seletividade.

Por fim, a zeólita demonstrou um perfil equilibrado de formação de alcanos (31,9%), alcenos (29,2%) e aromáticos (38,9%). Sua estrutura microporosa e seus sítios ácidos facilitaram tanto o craqueamento quanto a aromatização. Contudo, a limitação difusional de grandes moléculas através de seus poros pode ter restringido a formação de compostos aromáticos mais complexos, resultando em uma distribuição mais diversificada de produtos.

4.4.2. Leito duplo de catalisador (*ex situ*)

Nesta seção, são apresentados os resultados dos experimentos de pirólise assistida por micro-ondas utilizando um leito duplo de catalisadores impregnados em espuma de carbeto de silício (SiC). O uso desta configuração foi empregado para explorar a interação entre diferentes catalisadores e avaliar seu impacto nos produtos da pirólise.

Os resultados obtidos foram analisados considerando os rendimentos dos produtos e as características físico-químicas do bio-óleo. Também foram investigadas as variações na eficiência catalítica em função dos diferentes pares de catalisadores e das condições operacionais aplicadas.

4.4.2.1 Formação dos produtos de pirólise

A Figura 4.20 apresenta os rendimentos dos produtos da pirólise *ex situ* (carvão, bio-óleo e gases) com diferentes catalisadores em leito duplo. Os compostos obtidos durante a pirólise estão listados no Apêndice F. Os resultados permitem avaliar a influência do leito duplo de catalisadores suportados por espuma de SiC na distribuição dos produtos da pirólise assistida por micro-ondas do EPM.

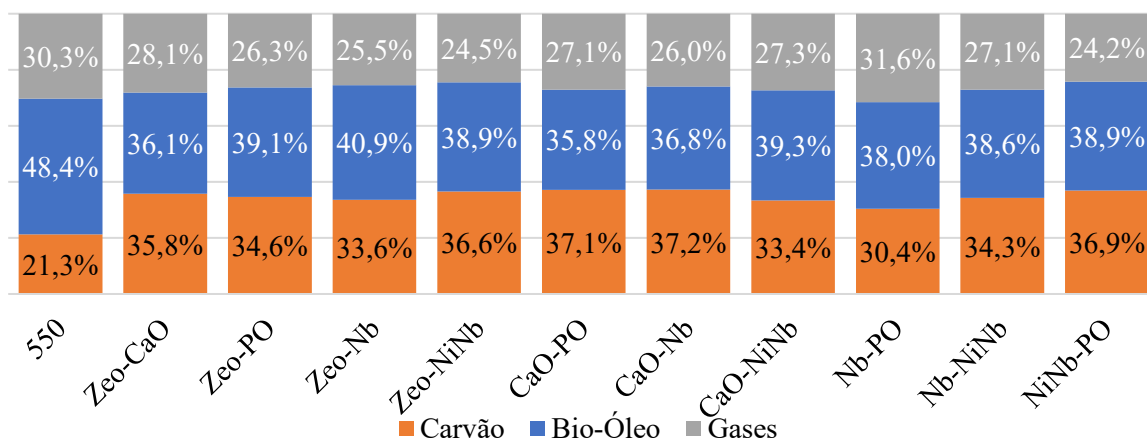


Figura 4.20 Efeito do leito duplo de catalisadores na formação dos produtos da pirólise

Os rendimentos de carvão e bio-óleo apresentaram comportamento semelhante ao observado na pirólise com leito único de catalisador suportado por espuma de SiC. Esse padrão, com pequenas variações, era esperado devido às características intrínsecas do sistema, o uso de mesmo modelo de espuma de SiC e mesma proporção em massa de catalisador em relação a biomassa.

4.4.2.2 Efeito do leito duplo na formação de compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos

A avaliação da influência de diferentes combinações de catalisadores na pirólise realizada *ex situ* revelou variações significativas nos rendimentos de hidrocarbonetos (HC), compostos nitrogenados e oxigenados presentes no bio-óleo. Os resultados obtidos destacam como as propriedades físico-químicas dos catalisadores e suas combinações afetaram a distribuição dos produtos e as reações predominantes durante o processo.

A Figura 4.21 apresenta a distribuição dos compostos identificados e agrupados nestas três classes durante a pirólise catalítica com leito duplo de catalisadores. Nessa figura não estão sendo apresentados os resultados da pirólise com espuma de SiC sem catalisador, que já foram discutidos anteriormente, mas serão citados nessa seção.

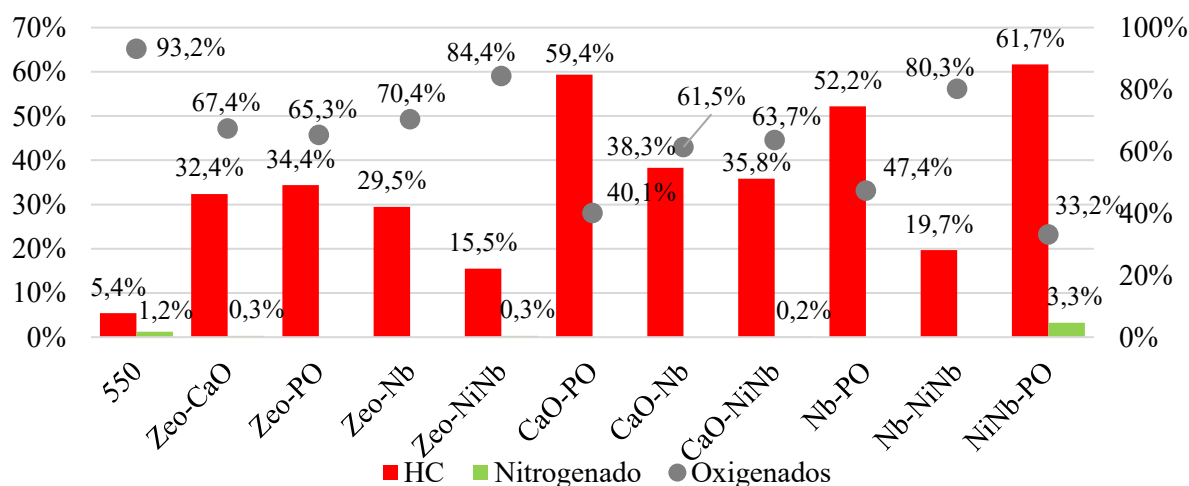


Figura 4.21 Efeito do leito duplo de catalisadores na formação de oxigenados, nitrogenados e HC no bio-óleo

De modo geral, observa-se que a percentagem de hidrocarbonetos presentes no bio-óleo variou de 5,4% a 61,7%, sendo que os catalisadores NiNb-PO apresentaram o maior rendimento (61,7%), enquanto Zeo-NiONb₂O₅ teve o menor (15,5%). Este resultado é bem superior ao observado com o leito único de catalisadores, que ficou entre 10,9% e 14,2%. O aumento da percentagem de hidrocarbonetos também foi observado por Rossi *et al.* (2023) em seu trabalho de pirólise catalítica de microalgas utilizando micro-ondas com leito duplo de catalisadores *ex situ*. Os compostos nitrogenados tiveram concentrações muito baixas em todas as duplas de catalisadores, com variação entre 0,0% e 0,3%. Embora os compostos oxigenados tenham apresentado, na maioria dos casos, as maiores concentrações, esses valores foram inferiores aos observados com o leito único de catalisador, que variaram de 84,7% a 88,9%. As maiores concentrações de compostos oxigenados ocorreram quando se utilizou os catalisadores Zeo-NiONb₂O₅ (84,4%), e a menor com o NiNb-PO (33,2%). Além disso, a formação de hidrocarbonetos foi notadamente maior do que na pirólise não catalítica dos grupos controles (550°C e SiC), que apresentou um valor em torno de 5,5%.

Os rendimentos de hidrocarbonetos evidenciam que o tipo de catalisador utilizado e a combinação entre eles influencia diretamente as reações de desoxigenação e a quebra de ligações C-O. A combinação NiNb-PO apresentou o maior rendimento de HC, resultado atribuído à alta basicidade do CaO, que favoreceu a remoção de oxigênio das moléculas presentes nos voláteis, por meio de reações de decarboxilação e desidratação. Enquanto que, a presença de PO (Resíduo de Mineração) na combinação potencializou a adsorção das moléculas oxigenadas, promovendo reações de desoxigenação adicionais e reduzindo a formação de compostos oxigenados. Isso pode ser justificado pelas características químicas do PO que contém óxidos metálicos (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ entre outros) conforme análise no FRX, Apêndice C. Por outro lado, combinações que incluem zeólitas, como Zeo-NiONb₂O₅, mostraram os menores rendimentos de hidrocarbonetos (Chen *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2020). Isso pode ser justificado pelo caráter ácido das zeólitas, combinado com a acidez do Nb₂O₅, que favorece reações de craqueamento secundário e a formação de produtos oxigenados. Além disso, a elevada acidez pode promover reações que mantêm grupos oxigenados nos intermediários, especialmente quando há limitação de hidrogênio disponível ou baixa atividade catalítica para reações de hidrogenação, dificultando a desoxigenação completa (Chen *et al.*, 2017)

Os compostos nitrogenados apresentaram concentrações residuais em algumas das combinações, variando de 0,0% a 3,3% na combinação NiNb-PO, que foi o único valor expressivo observado nessa série de testes. Isso pode ser explicado pela decomposição térmica de compostos nitrogenados presentes na biomassa, como proteínas e alcaloides, que, sob alta temperatura, são convertidos predominantemente em produtos gasosos, como NH₃ e N₂, em vez de serem incorporados ao bio-óleo. A eficiência desses catalisadores na decomposição térmica e a alta reatividade dos intermediários nitrogenados provavelmente contribuíram para a baixa formação de compostos nitrogenados.

Os compostos oxigenados foram os produtos predominantes em muitas das combinações de catalisadores estudadas, com teores de compostos oxigenados que variaram de 33,2% (NiNb-PO) a 84,4% (Zeo-NiONb₂O₅), no entanto, com menor intensidade do que na pirólise com leito único de catalisador. As duplas catalíticas contendo zeólitas apresentaram os maiores teores de oxigenados, especialmente Zeo-NiONb₂O₅, que favoreceu a formação desses compostos. Esse comportamento é justificado pela capacidade das zeólitas de modular a seletividade das reações, favorecendo a formação de compostos parcialmente oxigenados, devido à sua alta área superficial e ao caráter ácido. A presença de níquel em Zeo-NiONb₂O₅

intensificou esse efeito, uma vez que o metal pode influenciar a seletividade das reações, promovendo rotas que passam por intermediários oxigenados, como álcoois, cetonas e ésteres, especialmente em condições com limitação de hidrogênio ou baixa atividade de desoxigenação completa (Resende *et al.*, 2020). Por outro lado, a combinação NiNb-PO (33,2%) e CaO-PO (40,1%) apresentaram os menores teores de oxigenados, reforçando o papel do PO como catalisador básico, capaz de promover reações de desoxigenação mais efetivas.

4.4.2.3. Efeito do leito duplo na formação dos compostos oxigenados no bio-óleo

Os resultados obtidos na pirólise com leito duplo utilizando diferentes combinações de catalisadores foram analisados em relação à formação de compostos funcionais. Os compostos identificados incluem ácidos, álcoois, aminas, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis, furanos e hidrocarbonetos. Observou-se que as combinações de catalisadores, exerceu influência significativa na distribuição desses compostos, promovendo mudanças expressivas na composição química do bio-óleo. Na Figura 4.22 são apresentados os resultados dos grupos funcionais identificados e no Apêndice D são apresentados os compostos obtidos durante a pirólise catalítica assistida por micro-ondas com leito duplo de catalisadores.

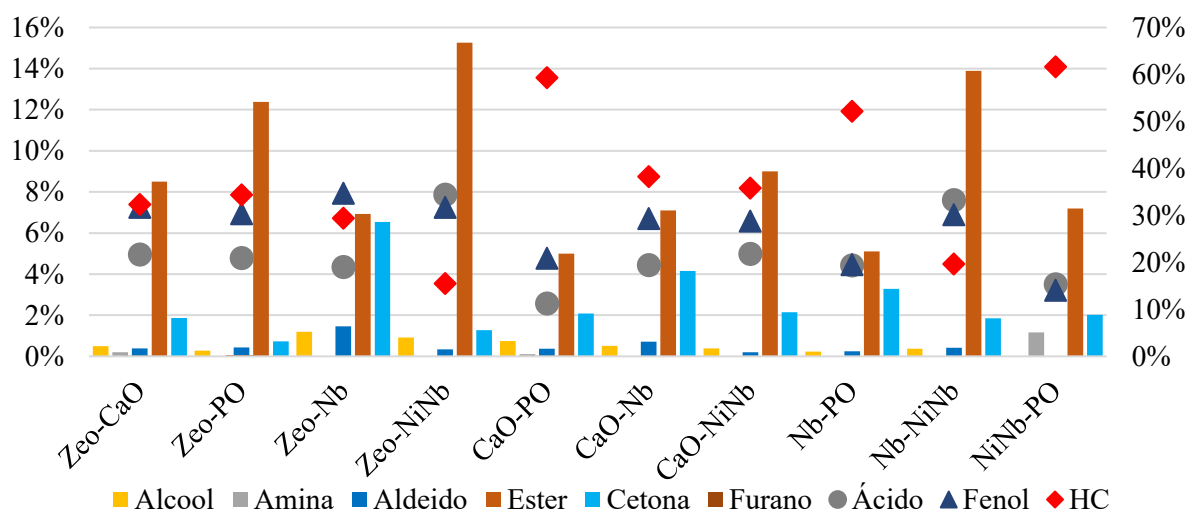


Figura 4.22 Efeito do leito duplo de catalisadores na formação dos grupos funcionais no bio-óleo

Os pares de catalisadores contendo CaO e PO mostraram ser mais eficientes na desoxigenação e na formação de hidrocarbonetos, enquanto os pares de zeólitas (Zeo-Nb, Zeo-CaO) favoreceram a preservação de fenóis caracterizados por ter um ou mais grupos hidroxila (-OH) ligados a um anel aromático. As combinações de catalisadores (Zeo-Nb, Zeo-NiNb e Nb-NiNb) mostraram uma menor eficiência na formação de hidrocarbonetos, possivelmente devido às limitações nas reações de craqueamento e a forte combinação de catalisadores ácidos.

Quanto aos compostos ácidos, no experimento de pirólise não catalítica (550), estes representaram 51,7% dos produtos formados e na pirólise com espuma de SiC foram de 37,1%. Já as reações com leito duplo, combinando diferentes catalisadores, observou-se uma redução considerável no teor de ácidos, destacando-se a combinação CaO-PO, que atingiu a menor fração (11,3%). Essa diminuição pode ser justificada por mecanismos de desoxigenação promovidos pela presença do CaO. Como observado na pirólise catalítica com leito único, esse catalisador também foi o que mais contribuiu para redução dos ácidos. No leito duplo, a associação do CaO com Resíduo de Mineração (PO) desempenhou um papel ainda mais relevante, considerando que os catalisadores associados ao PO e ao CaO foram os mais

eficientes na redução dos compostos ácidos presentes no bio-óleo (Chen *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2020; Santos *et al.*, 2025).

Os álcoois, apesar de leve aumento em relação a pirólise do experimento controle (550) em que os valores foram de 0,3% e a pirólise com espuma de SiC com 1,1%, de modo geral apresentaram baixos teores em todas as condições com máximo de 1,2% no par Zeo-PO. Esse comportamento indica que a associação dos catalisadores reproduziu a tendência observada na pirólise realizada com um único leito catalítico.

A presença de aminas seguiu a tendência dos álcoois e foi praticamente insignificante em todas as condições, com valores máximos de 1,2% observados apenas na combinação NiNb-PO. Esses resultados sugerem que a formação de aminas não é favorecida no processo catalítico analisado, apresentando um comportamento distinto do observado com o leito único de catalisadores, que registrou valores maiores de aminas nos sistemas com Nb₂O₅ e NiONb₂O₅ com 3,2% e 3,0%, respectivamente.

Os aldeídos também apresentaram baixas concentrações nos experimentos com leito duplo, variando entre 0,0% e 1,5%, comportamento semelhante ao observado na pirólise com leito único de catalisador NiONb₂O₅, que levou a um resultado de 1,3% de aldeídos. O maior teor foi registrado na condição Zeo-NiNb (1,5%), enquanto no experimento controle não foram detectados aldeídos. Esse resultado sugere que a presença de Nb₂O₅ favoreceu a formação desses compostos, validando os dados da pirólise com leito único de catalisadores, na qual os sistemas contendo nióbio também apresentaram a presença de aldeídos.

Os ésteres apresentaram comportamento diversificado entre as condições estudadas, com diminuição em relação ao controle (19,6%), principalmente quando o PO foi um dos catalisadores, exceto na combinação com a zeólita.

No bio-óleo do experimento de pirólise não catalítica (550), as cetonas representaram 1,8% do total, enquanto que nos experimentos com leito duplo de catalisadores tiveram variação de 0,7% com Zeo-PO e 6,5% com Zeo-Nb, sendo que a maioria das conversões estiveram acima do controle. Este comportamento também foi observado na pirólise com leito único de catalisador. Catalisadores contendo nióbio, como Zeo-Nb e CaO-Nb, provavelmente promovem a ativação de hidrogênio, favorecendo essas reações. Esse comportamento sugere que alguns pares de catalisadores aceleram reações que convertem ácidos e álcoois em cetonas. As cetonas em geral são formadas como produtos intermediários de reações de condensação aldólica catalisadas por sítios ácidos (Ouellette & Rawn, 2015). Estudos na literatura mostram que catalisadores bifuncionais podem acelerar a hidrogenação de cetonas através de sítios metálicos e ácidos, resultando em produtos de menor oxigenação (Liu *et al.*, 2019; Mabate *et al.*, 2023).

Os fenóis apresentaram alta estabilidade nas diversas condições, com valores variando entre 14,1% (NiNb-PO) e 34,7% (Zeo-NiNb), sendo em sua maioria maiores que o controle (~20%). A presença da Zeólita na combinação, em geral, levou aos maiores teores de fenóis, fato também observado no leito único, quando este catalisador foi utilizado. A estrutura microporosa das Zeólitas favorece reações seletivas que aumentam a produção de compostos oxigenados específicos, como fenóis e ésteres. As reações para formação de fenóis são favorecidas pela quebra da lignina em fragmentos menores, liberando compostos fenólicos monoméricos.

A formação de furanos foi praticamente ausente em todas as condições, com teores máximos de 0,3% (Zeo-PO), seguindo a tendência das pirólises catalítica com leito único e não catalítica (550). Isso indica que os furanos não são produtos predominantes nas condições analisadas.

Os hidrocarbonetos no bio-óleo da pirólise com leito duplo apresentaram aumento significativo em relação aos experimentos controle (550 e SiC), que apresentaram teores em torno de 5,5%. Foram maiores também que aqueles obtidos com a pirólise catalítica com leito único de catalisador, na qual a maior concentração foi observada com NiONb₂O₅ (12,0%). Na

pirólise com leito duplo de catalisadores, valores expressivos foram registrados nas condições Nb-PO (52,2%), CaO-PO (59,4%) e NiNb-PO (61,7%). A elevação nos teores de hidrocarbonetos está alinhada com estudos prévios, como os de Yang *et al.* (2019b) e de Rossi *et al.* (2023), que demonstraram que a aplicação de catalisadores duplos favorece a desoxigenação por mecanismos de hidrogenação e quebra de ligações C–C e C–O. A presença de PO nestas combinações sugerem que a combinação com um catalisador básico como CaO-PO potencializa a formação de hidrocarbonetos.

4.4.2.4. Efeito do leito duplo de catalisadores na formação de hidrocarbonetos

Neste estudo, investigou-se o impacto dos diferentes pares de catalisadores na formação dos tipos de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, alcinos, compostos aromáticos, ciclanos e ciclenos). Na Figura 4.23 são apresentados os resultados dos tipos de hidrocarbonetos identificados.

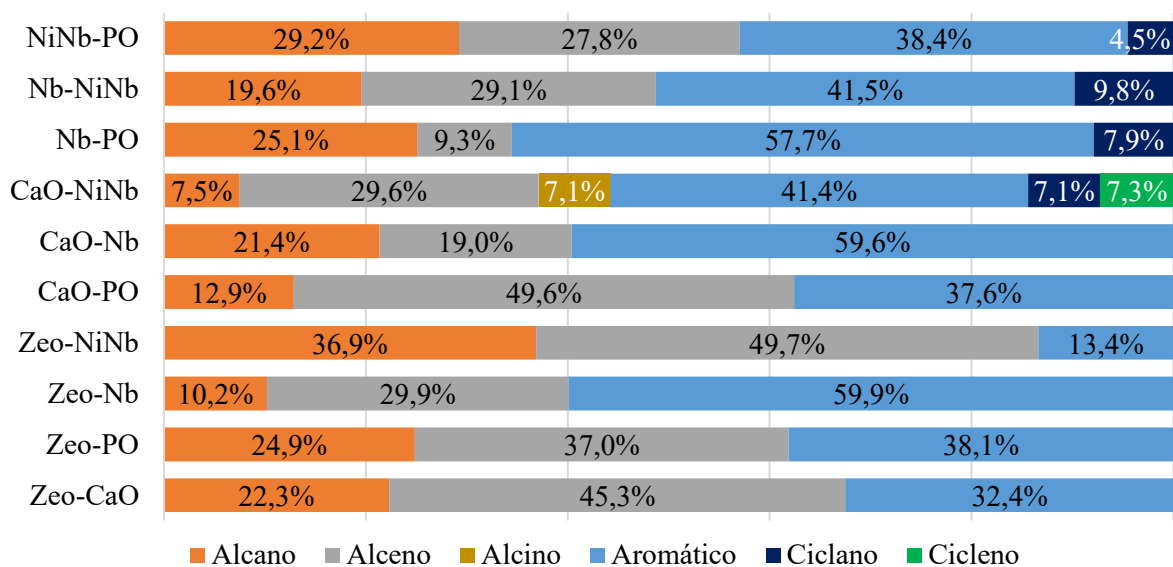


Figura 4.23 Efeito do leito duplo de catalisadores na formação dos tipos de HC

De maneira geral, verificou-se uma predominância de compostos aromáticos, seguidos por alcenos (olefinas) e alcanos, comportamento semelhante encontrado na pirólise com leito único de catalisador. A interação entre os componentes catalíticos foi importante para direcionar reações específicas, permitindo a maximização de produtos de interesse (Søndergaard, 2009; Kiprono *et al.*, 2022).

A pirólise não catalítica (550) apresentou 23,8% de alcanos, enquanto catalisadores como Zeo-NiNb (36,9%), Nb-PO (25,1%), NiNb-PO (29,2%) e Nb-PO (25,%) demonstraram maior eficiência na formação desses hidrocarbonetos. Em geral, a formação de alcanos, que são compostos de cadeia simples, acontece pelo craqueamento de moléculas maiores, ou por hidrogenação catalítica que convertem compostos insaturados, em alcanos saturados isso acontece principalmente pela ação de catalisadores ácidos como zeólita ou nióbio. Embora, ainda pode acontecer por descarboxilação promovida por catalisadores básicos como o CaO (Patai & Rappoport, 1992).

A produção de alcenos (olefinas) foi significativamente ampliada pelos catalisadores Zeo-NiNb (49,7%), CaO-PO (49,6%), seguido do Zeo-CaO (45,3%) em comparação com o

experimento controle (13,3%) (sem uso de catalisadores). A elevada proporção de alcenos pode ser atribuída à desidrogenação catalítica promovida por esses pares. A presença de óxido de cálcio em CaO-PO e em Zeo-CaO proporcionou propriedades básicas que facilitaram a quebra seletiva de ligações (C-H), enquanto a combinação com a zeólita em Zeo-NiNb favoreceu a desidrogenação e a estabilização de moléculas insaturadas, resultando em altos rendimentos de alcenos, como observado.

A formação de alcinos, que têm por característica pelo menos uma ligação tripla ($C \equiv C$) e consistem em uma ligação sigma (α) e duas ligações pi (π), foi identificado somente no par CaO-NiNb (7,1%), indicando uma interação única entre esses componentes catalíticos. O níquel, amplamente reconhecido por sua habilidade em mediar reações de remoção de hidrogênio, pode ter desempenhado um papel crucial na formação de alcinos, quando associado a um catalisador básico como o CaO. Além disso, o óxido de cálcio, com suas propriedades básicas, pode ter contribuído para a estabilização de intermediários carbônicos necessários para a geração desses compostos altamente insaturados.

O experimento controle (550) apresentou a maior proporção de compostos aromáticos (63,0%), e na pirólise com leito duplo de catalisadores os pares Zeo-Nb (59,9%) e CaO-Nb (59,6%) foram os que tiveram melhor rendimento dessa classe de catalisador. Esses resultados sugerem que o controle, sem a interferência de reações catalíticas secundárias, favorece a formação e preservação de anéis aromáticos, ou mesmo a aromatização de alcanos leves (Wu *et al.*, 2024). Por outro lado, catalisadores contendo nióbio demonstraram uma elevada capacidade de promover reações de ciclização e aromatização, o que pode ser associado à presença de sítios ácidos e sua habilidade em estabilizar intermediários reativos durante a conversão térmica da biomassa (Fuji *et al.*, 2018; Kiprono *et al.*, 2022).

A formação de ciclanos foi observada nos pares Nb-PO (7,9%) e Nb-NiNb (9,8%), enquanto a produção de ciclenos foi exclusiva do par Nb-PO (7,3%) e não tiveram ocorrências na pirólise com leito único de catalisador. Esses resultados evidenciam que o nióbio, particularmente quando combinado com fosfatos, desempenha um papel na estabilização de compostos cíclicos, promovendo a hidrogenação parcial ou mantendo a insaturação em estruturas cíclicas (Guo *et al.*, 2022).

4.5. Comparação da eficiência de desoxigenação na pirólise catalítica e não catalítica por micro-ondas

A análise detalhada dos resultados demonstra a importância da seleção do catalisador como um fator determinante na distribuição dos produtos de interesse obtidos durante a pirólise. A Figura 4.24 ilustra a comparação entre os compostos formados, classificados em oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos (HC), considerando tanto as condições ideais da pirólise não catalítica (550°C) quanto os catalisadores de leito único que tiveram os melhores desempenhos (CaO e PO) observados na pirólise catalítica, bem como também os melhores resultados dos pares de catalisadores em um leito duplo (CaO-PO e NiNb-PO).

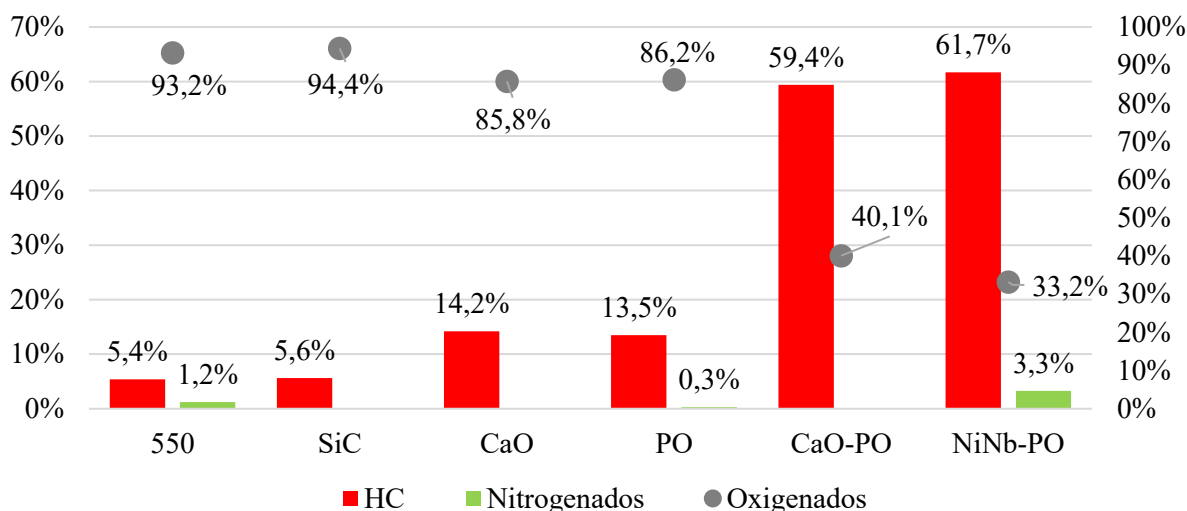


Figura 4.24 Comparação produtos da pirólise catalítica e não catalítica com micro-ondas

Os resultados obtidos demonstram a influência dos catalisadores na distribuição dos produtos da pirólise *ex situ*, evidenciando o direcionamento das reações de pirólise e na definição das características dos compostos formados. As duplas de catalisadores formados por NiNb-PO e CaO-PO se destacam por promover maior formação de hidrocarbonetos e por serem mais promissoras na redução dos compostos oxigenados, tornando-os mais indicados para aplicações que demandam produtos com maior teor de HC. Por outro lado, a pirólise não catalítica favoreceu a formação dos oxigenados, consequentemente foram menos efetivos para processos de desoxigenação.

O catalisador NiNb-PO apresentou o maior teor de hidrocarbonetos (61,7%), seguido por CaO-PO (59,4%), indicando que ambos promovem reações mais efetivas de desoxigenação. Esse comportamento pode ser atribuído à presença de sítios ativos bifuncionais (NiNb-PO), capazes de atuar simultaneamente em reações de craqueamento térmico e descarboxilação. O nióbio, em particular, conhecido por suas propriedades redox e sua elevada acidez, favorecem a quebra de ligações C-O e a formação de hidrocarbonetos leves e aromáticos, como evidenciado (Guo *et al.*, 2022). Já o cálcio, presente nos catalisadores do par CaO-PO, pode ter contribuído para reações de neutralização de ácidos carboxílicos, reduzindo a formação de compostos oxigenados e direcionando os produtos para hidrocarbonetos (Pighinelli *et al.*, 2018).

Quanto aos compostos oxigenados assim, foi observado que o uso de um leito duplo de NiNb-PO (33,2%) e CaO-PO (40,1%) foram os catalisadores mais promissores na redução desses compostos no bio-óleo obtido por pirólise assistida por micro-ondas do EPM. Esse comportamento pode ser justificado pela capacidade desses catalisadores de promover reações de desoxigenação, como desidratação, descarboxilação e descarbonilação. Em contraste, as condições não catalíticas (550 e SiC) apresentaram altos teores de oxigenados (93,2% e 94,4%, respectivamente), indicando que a ausência de sítios catalíticos ativos limita a ocorrência de reações que removem grupos funcionais contendo oxigênio. Os catalisadores CaO (85,8%) e PO (86,2%), embora tenham promovido certa redução dos oxigenados, foram menos eficazes que os catalisadores bifuncionais, sugerindo que suas propriedades químicas individuais não foram suficientes para reações de desoxigenação mais promissoras.

Os compostos nitrogenados, de maneira geral, apresentaram baixa formação na maioria dos casos, com exceção das condições não catalíticas (1,2%) e do par de catalisadores NiNb-PO (3,3%). O leve aumento nos compostos nitrogenados observado com NiNb-PO pode estar relacionado à interação dos sítios catalíticos com compostos nitrogenados oriundos da biomassa, promovendo a formação de produtos intermediários estáveis.

A análise geral dos dados sugere que o desempenho dos catalisadores está intimamente relacionado às suas propriedades químicas e texturais. Catalisadores bifuncionais, como NiNb-PO e CaO-PO, destacam-se por sua capacidade de promover reações simultâneas, como craqueamento térmico, desoxigenação e importante formação de hidrocarbonetos, resultando em uma maior eficiência na conversão da biomassa. Os resultados obtidos sugerem que a combinação de catalisadores com diferentes propriedades pode ser promissora para melhorar a obtenção de produtos de interesse, como os hidrocarbonetos. Sendo que a melhor combinação dentre os catalisadores estudados foram as duplas NiNb-PO e CaO-PO.

4.6. Caracterização do biocarvão da pirólise do epicarpo de macaúba

Embora a caracterização e análise imediata do biocarvão de pirólise assistida por micro-ondas não tenha sido o foco principal deste trabalho, ela desempenha um papel importante em outras finalidades que contribuem significativamente para o entendimento e a aplicação dos resultados.

As caracterizações apresentadas a seguir se referem ao biocarvão obtido na pirólise assistida por micro-ondas não catalítica do EPM, nas diversas temperaturas em que foram realizados os experimentos, isto é 479, 500, 550, 600 e 621°C. A escolha do biocarvão obtido na pirólise não catalítica foi porque os experimentos de pirólise catalítica foram realizados de forma *ex-situ*, o que afetaria apenas os produtos líquidos e gasosos.

4.6.1 Análise imediata do biocarvão da pirólise

Os resultados da análise imediata do carvão de pirólise assistida por micro-ondas do epicarpo de macaúba obtido em diferentes temperaturas (479°C a 621°C) estão apresentados na Tabela 4.8. Observa-se que ocorreu mudanças significativas na composição química do material, em comparação a análise imediata da biomassa *in natura*, evidenciando a influência da temperatura na degradação térmica da biomassa durante a pirólise e consequentemente nas características do produto sólido. O comportamento dos parâmetros analisados segue o padrão esperado para processos de pirólise, nos quais a remoção de umidade, a liberação de compostos voláteis e o enriquecimento do material em carbono fixo ocorrem progressivamente com o aumento da temperatura (Demirbas, 2004; Bridgwater, 2012).

O teor de umidade indica a estabilidade do material, enquanto os voláteis mostram sua reatividade. O carbono fixo está ligado ao poder calorífico, e as cinzas revelam impurezas que podem impactar seu uso.

Tabela 4.8 Análise imediata do biocarvão de pirólise do EPM

Análise Imediata	EPM <i>in natura</i>	479°C	500°C	550°C	600°C	621°C
Teor de Umidade – U% (b.u.)	6,5%	5,1%	5,7%	5,7%	5,8%	5,7%
Cinzas Totais – CT%	1,3%	12,7%	13,5%	11,5%	11,8%	11,9%
Voláteis Totais – VT%	79,6%	50,0%	45,8%	49,4%	50,5%	45,6%
Carbono Fixo – CF%	18,9%	37,3%	40,7%	39,1%	37,8%	42,5%

A principal diferença química entre o biocarvão e outras formas de matéria orgânica é a sua elevada proporção de carbono e estruturas aromáticas condensadas. Essa característica o distingue de outras estruturas aromáticas presentes na matéria orgânica do solo, como a lignina (Schmidt & Noack, 2000; Tomczyk *et al.*, 2020). O biocarvão sendo um material com alto teor de carbono, assim como visto anteriormente, pode ser aplicado tanto como combustível quanto como aditivo para a melhoria da qualidade do solo, por exemplo, graças a sua elevada estabilidade que está diretamente relacionada à natureza de suas estruturas de carbono (Lehmann *et al.*, 2011; Tomczyk *et al.*, 2020), ou ainda como adsorvente no tratamento de rejeitos líquidos. Segundo Keiluweit *et al.* (2010), as estruturas aromáticas condensadas do biocarvão podem se apresentar como carbono amorfo em temperaturas mais baixas, carbono turbostrático em temperaturas mais altas e carbono grafítico em condições mais severas.

O teor de cinzas aumentou expressivamente após a pirólise, passando de 1,3% (EPM *in natura*) para valores entre 11,5% e 13,5%. Esse comportamento era esperado, pois a degradação térmica remove a fração orgânica volátil, concentrando os resíduos inorgânicos (Jayaraman *et al.*, 2015). A maior quantidade de cinzas foi observada a 500°C (13,5%), enquanto a redução leve em temperaturas superiores a 600°C pode estar associada à volatilização de alguns compostos minerais.

O teor de voláteis diminuiu substancialmente após a pirólise, indicando uma remoção significativa de compostos orgânicos instáveis. Enquanto o EPM *in natura* apresentou 79,6% de voláteis, os biocarvões da pirólise apresentaram valores mais baixos (45,6%) na maior temperatura de pirólise (621°C). A redução contínua dos voláteis com o aumento da temperatura sugere que a degradação térmica promoveu maior liberação de gases e vapores, levando à formação de um carvão mais estável e rico em carbono (Zhang *et al.*, 2017a). O teor de voláteis é um parâmetro fundamental na caracterização do carvão, pois influencia diretamente seu comportamento na combustão, gaseificação e pirólise. Carvões com teores de voláteis >35%, em geral, são aplicados para geração de energia, carvões com teores 20-35%, em geral, aplicados em siderurgia ou como carvão ativado, enquanto carvões com teores abaixo de 20% como biocarvão para solo (van Krevelen, 1993; Bridgwater, 2012; Manyà, 2012).

Por consequência, o teor de carbono fixo em todas as temperaturas avaliadas foi bem superior a biomassa *in natura* (EPM), refletindo a conversão da biomassa em um material carbonizado com boa estabilidade térmica. O EPM *in natura* apresentava 18,9% de carbono fixo, enquanto os carvões da pirólise variaram de 37,3% (479°C) a 42,5% (621°C). O aumento do carbono fixo está diretamente relacionado à remoção dos voláteis e à concentração do carbono remanescente na matriz sólida. A maior fração de carbono fixo obtida a 621°C sugere que essa temperatura favoreceu a produção de um biocarvão mais energético e resistente à degradação térmica. O carbono fixo tem uma correlação direta com o poder calorífico do

carvão, já que quanto maior o teor de carbono fixo, maior será a quantidade de energia liberada na combustão (Anshariah *et al.*, 2020).

4.6.2. Composição de van Krevelen do biocarvão do EPM

Os resultados da das razões atômicas H/C e O/C para o biocarvão do EPM obtidos em diferentes temperaturas (479 a 621°C) estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Razão atômica para o biocarvão em do EPM em diversas temperaturas

Elemento	EPM <i>in natura</i>	479°C	500°C	550°C	600°C	621°C	Método
H/C	1,45	0,78	0,70	0,75	0,78	0,68	Klasson
O/C	0,65	0,29	0,25	0,27	0,29	0,24	Klasson

Os resultados da Tabela 4.12 foram usados na construção do diagrama de van Krevelen da Figura 4.25 e foram obtidos a partir das razões atômicas H/C e O/C, calculadas mediante as Equações 3.8 e 3.9.

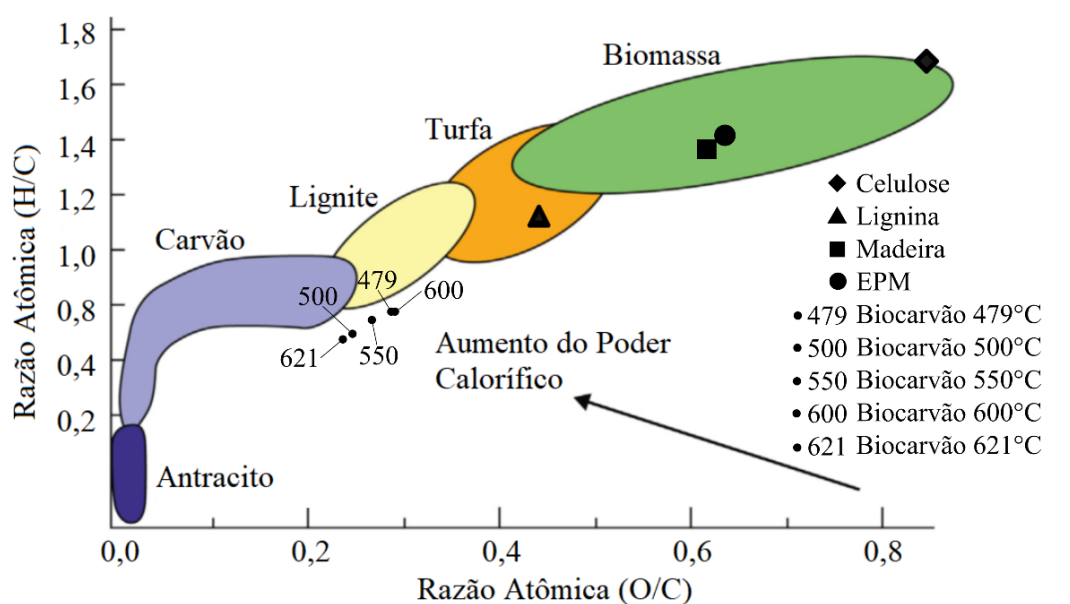


Figura 4.25 Classificação do carvão a várias temperaturas no diagrama de van Krevelen

A análise das razões H/C e O/C no diagrama de van Krevelen indica que o biocarvão obtido por pirólise em diferentes temperaturas apresenta características compatíveis com os dados reportados na literatura. Esse resultado sugere que a evolução da composição química do biocarvão segue tendências previamente documentadas, reforçando a confiabilidade do processo adotado neste estudo.

4.6.3. Poder calorífico superior (PCS) e densidade do biocarvão

Neste estudo, o poder calorífico superior (PCS) do biocarvão foi determinado por meio da Equação 3.4, utilizando o modelo de Parikh com dados da Tabela 4.10. A densidade (ρ_{real})

foi medida pelo método de picnometria gasosa em um picnômetro a gás hélio. Os valores obtidos para cada temperatura de pirólise estão listados na Tabela 4.10, a seguir.

Tabela 4.10 Poder calorífico superior e inferior do biocarvão de pirólise do EPM

	EPM <i>in natura</i>	479°C	500°C	550°C	600°C	621°C
PCS (MJ/kg)	18,25	20,34	20,91	20,89	20,57	21,55
ρ_{real} (g/cm ³)	1,3168	1,4887	1,5377	1,4375	1,5127	1,5368

Comparando com valores reportados na literatura, os biocarvões produzidos neste estudo exibiram PCS compatíveis com os obtidos a partir de diversas biomassas lignocelulósicas. Por exemplo, Santos *et al.* (2024) relataram que biocarvões derivados de bagaço de malte apresentaram PCS de 24,2 MJ/kg para temperaturas 570°C. Di Blasi *et al.* (1999) investigaram a pirólise de palha de trigo e casca de arroz e observaram valores de PCS 22,66 e 18,73 MJ/kg, respectivamente, para biocarvões produzidos em temperaturas similares às analisadas neste estudo. Além disso, Vamvuka *et al.* (2023) indicaram que biocarvões obtidos a partir de resíduos florestais podem atingir valores próximos de 22 MJ/kg quando processados acima de 450°C, o que está de acordo com os resultados obtidos aqui.

4.6.4 Espectroscopia de infravermelho da biomassa EPM e do biocarvão

Na Figura 4.26 são apresentados os resultados obtidos por meio da análise de espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da biomassa epicarpo de macaúba *in natura* e do biocarvão obtido nas diversas temperaturas de pirólise. Essa técnica analítica se mostra fundamental para a identificação dos grupos funcionais presentes na biomassa, permitindo uma compreensão detalhada da composição química e estrutural dos componentes, como lipídios, proteínas e carboidratos. A interpretação dos espectros de FTIR possibilita correlacionar os picos observados às vibrações específicas das ligações químicas presentes na amostra, evidenciando, por exemplo, as interações dos grupos O–H, C–H, C=O, entre outros.

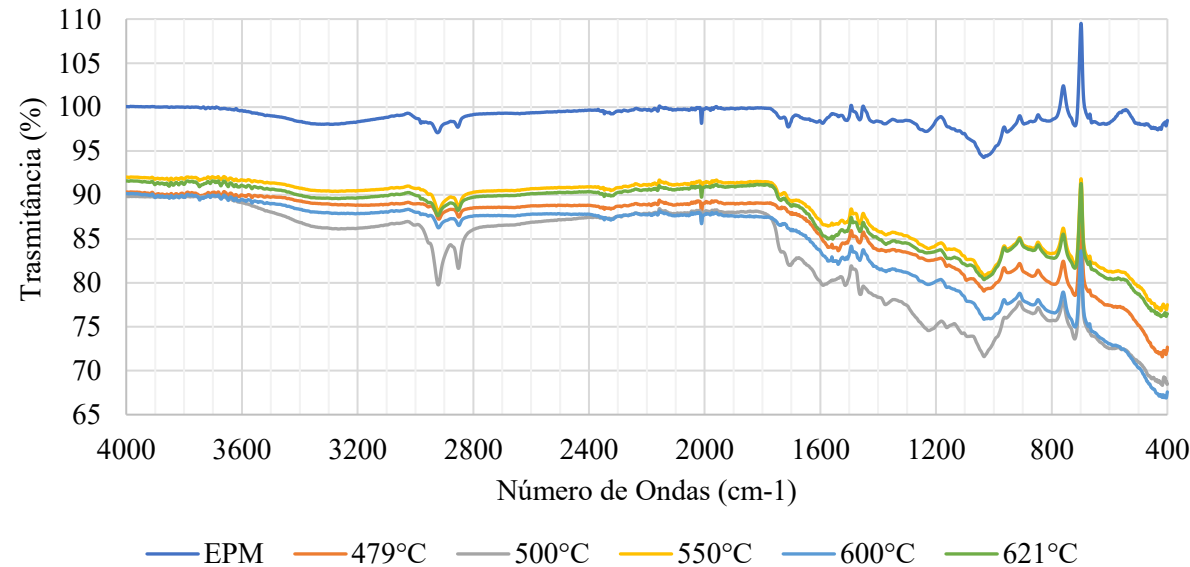


Figura 4.26 Espectrometria de infravermelho da biomassa e do biocarvão

A análise do biocarvão mostra a presença de grupos funcionais que indicam uma superfície química rica e heterogênea, tanto da biomassa *in natura* quanto do biocarvão obtido em várias temperaturas de pirólise. O estudo de Lopes & Fascio (2004) apresenta um esquema para interpretar espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho, facilitando a identificação de grupos funcionais por suas frequências de absorção. Os autores propõem uma abordagem didática para correlacionar bandas espectrais com estruturas químicas, destacando a importância da técnica na caracterização de compostos orgânicos em pesquisa e aplicações industriais.

A extensa banda observada entre 3200 e 3500 cm^{-1} apresentou intensidade elevada, sugerindo a presença de ligações (O-H) com fortes interações de hidrogênio, reforça a hipótese de que há uma elevada concentração de grupos hidroxila presentes em álcoois e ácidos carboxílicos, conforme sugerido por Aboulkas *et al.* (2017). Esses grupos são fundamentais para as propriedades adsorventes e catalíticas do biocarvão, sendo essenciais em aplicações ambientais, como a remoção de contaminantes aquosos (Tan *et al.*, 2015).

Adicionalmente, as bandas na região de 2850 a 3000 cm^{-1} estão associadas a ligações (C-H), o que confirmam a presença de cadeias alquílicas residuais, que podem contribuir para a estabilidade térmica e estrutural do biocarvão, além de influenciar sua interação com moléculas orgânicas e inorgânicas. A banda na região de 2050 a 2000 cm^{-1} apresenta um estiramento, provavelmente, associado a ligações C=N (Pretsch *et al.*, 2020).

A presença de um pico em torno de 1700 a 1720 cm^{-1} característico do estiramento da ligação C=O, indica a formação de funções carbonílicas, associadas a produtos de oxidação durante o processo de pirólise, como cetonas, ácidos carboxílicos e aminas. A intensidade dessa banda pode estar correlacionada com as condições de processamento, evidenciando a conversão de matéria orgânica em grupos funcionais que melhoram a reatividade do material (Pretsch *et al.*, 2020). Essa funcionalização da superfície é um ponto crítico para o aumento da atividade química do biocarvão em processos de adsorção e catálise. A presença desse grupo influencia propriedades como reatividade química, polaridade e capacidade de formar interações intermoleculares.

As bandas associadas a ligações C=C podem ser observadas na região de 1600 a 1500 cm^{-1} , embora menos evidentes, apontam para a existência de estruturas aromáticas, o que é compatível com a formação de um sistema carbonáceo altamente conjugado, conforme descrito por Sierra-Jimenez *et al.* (20124).

Outras faixas observadas entre 404–422 cm^{-1} estão geralmente associados a vibrações de deformação de ligações metal-oxigênio, indicando a possível presença de compostos contendo Si-O (silicatos) ou M-O (óxidos metálicos). Outro ponto a ser observado é a banda entre 1000 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , que corresponde a vibração de ligação S=O, do grupo dos sulfóxidos de estrutura >S=O (Socrates, 2004). Ainda, ocorre um estiramento na banda 730-720 cm^{-1} que pode ser devido à vibração de alongamento C-H, mais evidente nos biocarvões, o que pode ser justificado por provável contaminação por polietileno ou polipropileno utilizado durante a manipulação.

A temperatura de pirólise foi determinante nas características finais dos biocarvões produzidos a partir do Epicarpo de Macaúba. Enquanto processos comuns ocorrem em todas as temperaturas, como a formação de estruturas aromáticas e a desoxigenação parcial, as diferenças são marcantes no grau em que esses processos acontecem. Em temperaturas mais

baixas (479°C – 500°C), os biocarvões retêm uma quantidade maior de grupos funcionais oxigenados e cadeias alifáticas, resultando em materiais mais reativos e com propriedades químicas semelhantes à biomassa original (Lataf *et al.*, 2022; Kloss *et al.*, 2012). Nas temperaturas mais altas (600°C – 621°C), os biocarvões apresentaram maior carbonização, com predominância de estruturas aromáticas condensadas, maior estabilidade e menor reatividade química devido à diminuição dos grupos funcionais oxigenados. Por outro lado, a temperatura de 550°C proporciona um equilíbrio entre a grupos funcionais oxigenados e o início significativo da aromatização (Fu *et al.*, 2009).

4.6.5. Espectrometria de fluorescência de raio X (FRX) do biocarvão

A análise elementar realizada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) nos carvões obtidos por pirólise do EPM nas diferentes temperaturas mostrou alterações significativas na composição química desses materiais em relação à biomassa *in natura*. Essas mudanças podem ser atribuídas à volatilização seletiva de elementos, à formação de fases minerais mais estáveis e à decomposição térmica dos compostos presentes na biomassa.

Com o objetivo de avaliar essas modificações, bem como identificar e quantificar os elementos químicos presentes no biocarvão, realizou-se análises por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). A Tabela 4.11 apresenta os resultados obtidos nestas análises.

Tabela 4.11 Composição elementar de C, H, O do biocarvão do EPM

Elemento	EPM <i>in natura</i>	479°C	500°C	550°C	600°C	621°C
K	2,61%	2,18%	1,73%	2,24%	2,10%	2,10%
Si	0,32%	0,46%	0,38%	0,50%	0,68%	0,57%
Ca	0,92%	0,38%	0,31%	0,46%	0,45%	0,41%
Mg	0,16%	0,36%	0,25%	0,36%	0,40%	0,35%
Al	0,14%	0,30%	0,24%	0,32%	0,42%	0,36%
P	0,21%	0,28%	0,21%	0,29%	0,30%	0,27%
Fe	0,68%	0,14%	0,11%	0,15%	0,21%	0,18%
S	0,24%	0,06%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%
Cl	0,09%	0,06%	0,04%	0,06%	0,05%	0,05%
Ti	0,05%	0,02%	0,01%	0,02%	0,03%	0,02%
Rb	0,03%	38 PPM	28 PPM	41 PPM	38 PPM	39 PPM
Zn	0,03%	38 PPM	30 PPM	35 PPM	33 PPM	33 PPM
Cu	0,03%	37 PPM	27 PPM	34 PPM	35 PPM	31 PPM
Sr	0,04%	28 PPM	22 PPM	31 PPM	32 PPM	26 PPM
Mn	0,01%	25 PPM	19 PPM	--	24 PPM	23 PPM
Cr	--	20 PPM	20 PPM	21 PPM	21 PPM	18 PPM
Mo	0,07%	10 PPM	--	12 PPM	--	--
Zr	--	7 PPM	--	7 PPM	12 PPM	10 PPM
V	--	--	13 PPM	--	--	--
Ru	0,06%	--	24 PPM	--	--	--
Ni	--	--	--	9 PPM	--	--
Nb	--	--	--	--	5 PPM	17 PPM

Nota: "--" refere-se a elemento não detectado.

Em geral, observou-se que a presença de potássio (K) nos biocarvões teve uma ligeira diminuição com o aumento da temperatura de pirólise. Esse comportamento é coerente com estudos anteriores que indicam a alta volatilidade do potássio em processos de pirólise, principalmente na forma de cloretos e carbonatos (Deng *et al.*, 2018; Fan *et al.*, 2021). A redução acentuada de enxofre (S) e cloro (Cl) também foi observada mesmo nas temperaturas de pirólise mais baixas, com teores caindo de 0,24% e 0,09% no EPM *in natura* para aproximadamente 0,05% e 0,03% a 650°C, respectivamente. A literatura aponta que a eliminação desses elementos ocorre na forma de gases como SO₂ e HCl em temperaturas superiores a 400°C (Fatehi *et al.*, 2017).

Elementos como silício (Si), alumínio (Al) e fósforo (P) apresentaram um aumento relativo na composição dos biocarvões à medida que a temperatura foi elevada. Esse comportamento é comumente relatado na literatura e atribui-se à carbonização da biomassa, que reduz a fração orgânica e concentra os minerais residuais (Xu & Bhattacharya, 2019). O teor de Si variou de 0,32% no EPM *in natura* para 0,68% a 600°C, enquanto o Al passou de 0,14% para 0,42% na mesma faixa de temperatura. A estabilidade desses elementos é indicativa da presença de compostos refratários, como óxidos e silicatos.

O cálcio (Ca) apresentou uma tendência de redução após a pirólise, sugerindo possível participação em reações de formação de compostos menos detectáveis por FRX ou perda parcial na fase gasosa. Para o Ca, a variação foi de 0,92% no EPM *in natura* para aproximadamente 0,39% a 650°C. (Xu & Bhattacharya, 2019).

Os metais de menores teores apresentaram comportamentos variados. Ferro (Fe), que estava presente a 0,68% no material *in natura*, apresentou uma significativa redução, alcançando apenas 0,14% a 650°C, o que pode estar relacionado à formação de compostos voláteis ou interações com óxidos. Elementos como cobre (Cu), zinco (Zn) e estrôncio (Sr) mostraram flutuações na sua concentração, provavelmente devido à presença de fases mineralógicas instáveis que se modificam com a temperatura (Thy *et al.*, 2017).

Dessa forma, os resultados obtidos demonstram que o processo de pirólise altera significativamente a composição química do biocarvão, reduzindo os elementos voláteis e promovendo a concentração de compostos mais estáveis, o que é esperado para processos de pirólise. Ainda, os elementos presentes no biocarvão são essenciais para suas propriedades e aplicações distintas, influenciando desde a adsorção de contaminantes até a fertilização do solo. Elementos como K, Ca, Mg e P são benéficos para a fertilidade do solo, pois atuam como nutrientes essenciais para plantas. Já elementos como Si e Al contribuem para a resistência estrutural do biocarvão, afetando sua estabilidade térmica e mecânica. Além disso, a presença de metais de transição como Fe, Zn e Cu pode influenciar a capacidade catalítica do biocarvão em processos químicos e ambientais (Trazzi *et al.*, 2018; Oliveira & Pinto Junior, 2021).

4.6.6. Microscopia eletrônica de varredura do epicarpo de macaúba (*in natura*) e do biocarvão à 550°C

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar as características morfológicas da superfície do Epicarpo de Macaúba *in natura*, e do biocarvão de pirólise à 550°C. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.27. O biocarvão dessa temperatura foi escolhido por ter apresentado os melhores resultados da pirólise.

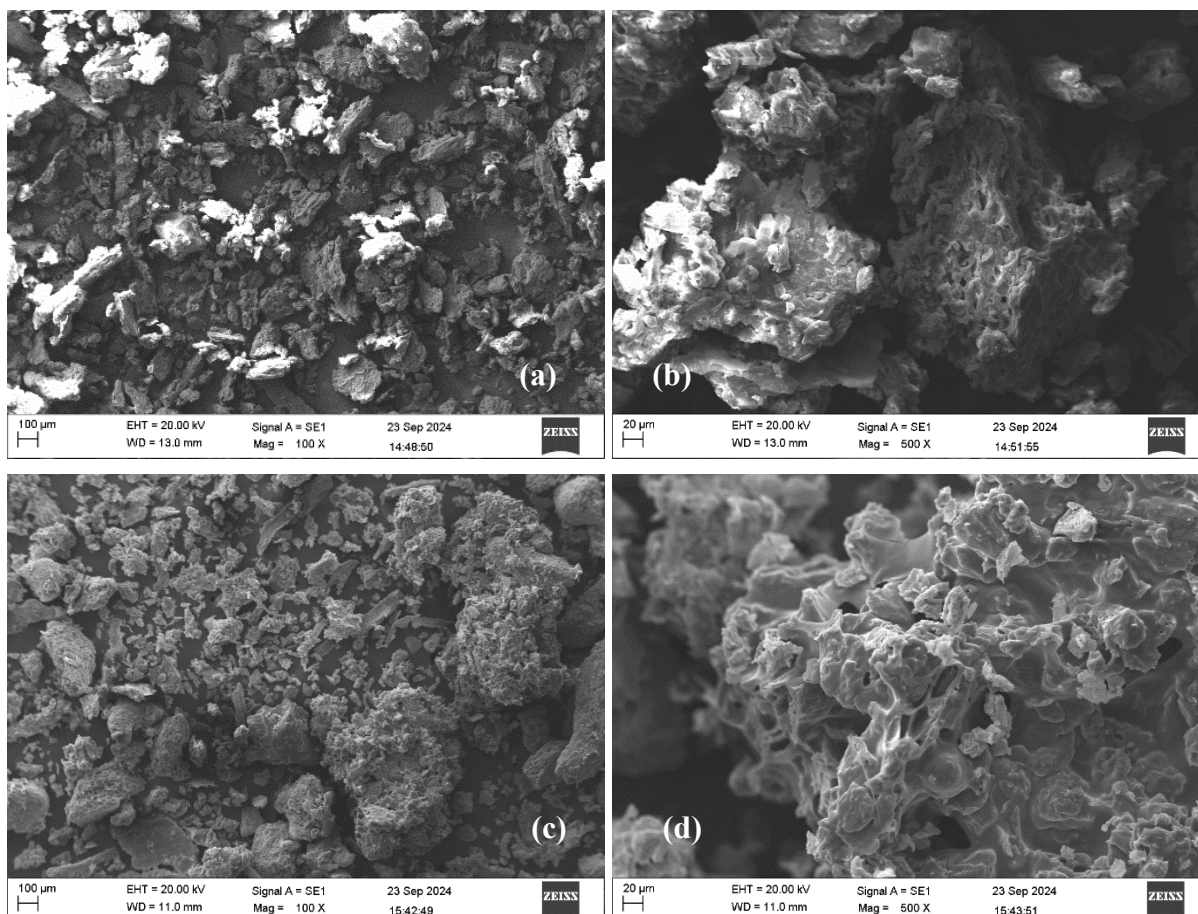


Figura 4.27 MEV do EPM (*in natura*) ampliada: (a) 100x e (b) 500x, e do biocarvão ampliado (c) 100x e (d) 500x

Comparando as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da biomassa (*in natura*) e do biocarvão, observa-se superfícies composta por regiões com texturas distintas. As áreas microporosas, indicam uma maior capacidade de adsorção. Existem também poros abertos na biomassa, características que influenciam significativamente as propriedades do material.

A análise morfológica evidencia superfícies heterogêneas, predominantemente porosas, com micro poros distribuídos de maneira irregular. Não são observadas áreas lisas e regiões compactas significativas. Quanto ao tamanho e à distribuição dos poros, as imagens (b) e (d) revelam uma superfície densa de poros, com diâmetros equivalentes inferiores a 10 μm , interconectados e acompanhados por algumas cavidades maiores. Não foram observadas evidências de linhas ou orientações relacionadas a fibras.

5 CONCLUSÃO

Esta seção tem o objetivo de sintetizar os principais achados e contribuições deste estudo, que investigou a aplicação da pirólise assistida por micro-ondas na conversão de diversas biomassas em produtos de alto valor agregado. Ao longo do trabalho, foram analisados os efeitos da temperatura e do uso de catalisadores em processos não catalíticos e catalíticos, proporcionando uma compreensão aprofundada dos mecanismos de degradação térmica e das interações entre a biomassa e os catalisadores. Os resultados obtidos evidenciam não apenas a viabilidade técnica do processo, mas também seu potencial para a geração de biocombustíveis renováveis e outras aplicações industriais, contribuindo para o avanço do conhecimento na área de conversão termoquímica. A seguir, as conclusões sintetizam as descobertas mais relevantes e apontam caminhos para futuras otimizações e pesquisas.

Quanto ao Epicarpo de Macaúba

O Epicarpo da Macaúba (EPM), se posiciona como uma biomassa promissora para conversão termoquímica. Sua composição elementar equilibrada permite o uso em diversas aplicações energéticas, com potencial para gerar bio-óleo de qualidade intermediária a alta e biocarvão com propriedades estruturais estáveis. A análise comparativa realizada por micro pirólise, sintetizada a seguir, mostrou o desempenho superior as demais biomassas testadas. O Epicarpo combina características de materiais lignocelulósicos e oleaginosos, ampliando sua versatilidade.

O teor de cinzas totais de aproximadamente 1,35% é relativamente baixo em comparação com outras biomassas, e de carbono fixo de aproximadamente 18,99%, torna seu poder calorífico na faixa de 18,25 MJ/kg.

A razão atômica $H/C = 1,45$ posiciona o EPM como uma biomassa com excelente disponibilidade de hidrogênio e com potencial para a formação de produtos leves, como hidrocarbonetos e gases ricos em hidrogênio. Por outro lado, a razão de $O/C = 0,65$ coloca o epicarpo da macaúba em um nível moderado, o que sugere a produção de um bio-óleo com teor também moderado de compostos oxigenados.

Quanto a micro pirólise analítica das biomassas

Os resultados da pirólise não catalítica do endocarpo de baru (ENB), do endocarpo de macaúba (ENM) e do epicarpo de macaúba (EPM), da casca de café e das embalagens cartonadas demonstraram que, entre os compostos identificados, os ácidos se destacam em maior quantidade nas biomassas. A presença desses compostos pode contribuir para um aumento indesejado da acidez do bio-óleo. O aumento da temperatura favoreceu a formação de hidrocarbonetos insaturados e aromáticos, ao mesmo tempo em que reduziu ligeiramente a concentração de compostos oxigenados.

A pirólise catalítica do epicarpo de macaúba (EPM) utilizando os catalisadores CaO , Nb_2O_5 , $NiNb_2O_5$ e resíduo da mineração de fosfato (PO) apresentou resultados promissores em relação à produção de hidrocarbonetos e compostos voláteis de interesse. Os dados demonstraram que o uso de CaO , particularmente em temperaturas elevadas (acima de $750^{\circ}C$), promoveu uma desoxigenação eficiente, resultando em um aumento da produção de hidrocarbonetos em até 60%.

O catalisador NiNb_2O_5 demonstrou notável eficácia na geração de hidrocarbonetos aromáticos cíclicos, com um aumento de 40% na produção em comparação à micro pirólise não catalítica. O resíduo da mineração de fosfato, apesar de apresentar um desempenho intermediário, mostrou-se eficaz na produção de alcanos e hidrocarbonetos aromáticos cíclicos, com um rendimento de até 30% em temperaturas superiores a 700°C. Entre as biomassas testadas, o epicarpo de macaúba (EPM) apresentou o maior potencial para a produção de hidrocarbonetos, atingindo um rendimento de até 70% nas melhores condições experimentais.

Quanto a pirólise não catalítica do EPM com uso de Micro-ondas

Na pirólise não catalítica do EPM utilizando micro-ondas, a temperatura 550°C é a que melhor favoreceu a formação de bio-óleo (48,4%). Esse comportamento é consistente com a literatura. Temperaturas intermediárias favoreceram a formação de bio-óleo, enquanto temperaturas mais elevadas promoveram um aumento da fração gasosa.

A predominância de compostos oxigenados no bio-óleo obtido sem catalisadores evidencia a necessidade de processos adicionais para sua aplicação como biocombustível.

A pirólise assistida por micro ondas do EPM, sem o uso de catalisador, demonstrou que a temperatura exerceu um papel fundamental na composição dos hidrocarbonetos formados. Em temperaturas mais baixas (479°C), ocorreu uma maior diversidade de compostos, com predominância de alcanos e alcenos. Conforme a temperatura aumenta, observa-se uma intensificação das reações de hidrogenação, levando à formação muito elevada de alcanos em 621°C. Além disso, a transição entre hidrocarbonetos insaturados e aromáticos indica mudanças significativas nas vias de reação, influenciadas pela energia térmica disponível.

Quanto a pirólise catalítica do EPM com leito único de catalisador com uso de micro-ondas

O uso de catalisadores *ex situ* em um leito de espuma de SiC aumentou os rendimentos de biocarvão e diminuiu o do bio-óleo, em comparação com a pirólise não catalítica. Entretanto o uso de catalisadores suportados na espuma de SiC favoreceu a formação de hidrocarbonetos passando de 5,4% obtido na pirólise sem catalisador, para 14,2% com catalisador de CaO.

Catalisadores ácidos favoreceram a aromatização e a formação de compostos aromáticos, enquanto catalisadores básicos, como o CaO, limitam essa formação, promovendo a produção de alcenos. A presença de metais, como no NiONb_2O_5 , direcionou as reações para a hidrogenação e desidrogenação seletivas, resultando em uma maior proporção de alcenos, enquanto a zeólita promoveu tanto o craqueamento quanto a aromatização, porém com uma distribuição mais equilibrada de produtos.

Além disso, o Resíduo de Mineração e o Nb_2O_5 mostraram-se eficientes na formação de aromáticos, com o Resíduo de Mineração exibindo características catalíticas robustas comparáveis aos catalisadores ácidos convencionais.

Quanto a pirólise catalítica do EPM com leito duplo de catalisadores com uso de micro-ondas

O uso de espuma de SiC com leito duplo de catalisadores apresentou comportamento semelhante ao leito único, no rendimento dos produtos da pirólise. Por outro lado, a formação de hidrocarbonetos se mostrou muito superior a aquelas obtidas com um leito único, passando

de 5,4% sem catalisador, para até 61,7% com uso de catalisador duplo NiONb_2O_5 com resíduo de mineração suportado pela espuma de SiC. O que confirma que o uso de dois catalisadores ajuda a promover uma melhor desoxigenação do bio-óleo.

De maneira geral, a pirólise com diferentes catalisadores favoreceu a formação de compostos aromáticos, seguidos por alcenos e alcanos, com um comportamento semelhante ao observado na pirólise com leito único de catalisador. A interação entre os componentes catalíticos foi crucial para direcionar reações específicas, permitindo a maximização de produtos de interesse. A predominância de aromáticos em alguns pares de catalisador pode ser atribuída à presença de sítios ácidos que favorecem reações de ciclização e aromatização, enquanto a maior formação de alcenos em outros sugere que reações de desidrogenação foram favorecidas, especialmente em catalisadores com propriedades básicas, como o CaO, que estabilizam intermediários insaturados.

A eficiência na formação de alcanos foi aumentada por catalisadores como Zeo-NiNb, Nb-PO e NiNb-PO, sendo o craqueamento e a hidrogenação catalítica os principais mecanismos para a conversão de compostos insaturados em alcanos saturados. A combinação de óxido de cálcio com zeólita, como em Zeo-NiNb e Zeo-CaO, favoreceu a formação de alcenos, devido à desidrogenação catalítica e à estabilização de moléculas insaturadas.

Além disso, observou-se que o uso de catalisadores duplos favoreceu significativamente a diminuição dos compostos oxigenados no bio-óleo, especialmente os ácidos carboxílicos, que são responsáveis por propriedades indesejáveis, como alta acidez e instabilidade. A redução desses compostos contribuiu para a melhoria da qualidade do bio-óleo, tornando-o um produto com características mais adequadas para aplicações energéticas e como matéria-prima em processos de refino.

Quanto ao bio-carvão da pirólise com uso de Micro-ondas

O biocarvão obtido a partir da pirólise assistida por micro-ondas apresentou alta estabilidade térmica, elevado teor de carbono fixo e baixo teor de cinzas, tornando-o um material promissor para diversas aplicações, como condicionamento de solo, adsorção de poluentes e geração de energia.

O rendimento e as propriedades do biocarvão variaram significativamente com a temperatura de pirólise. Temperaturas mais baixas favoreceram um maior rendimento sólido, enquanto temperaturas mais elevadas promoveram um maior teor de carbono fixo. .

Devido à sua elevada estabilidade química e capacidade de adsorção, o biocarvão produzido tem grande potencial para ser utilizado como adsorvente de contaminantes em efluentes líquidos e gasosos, além de poder ser empregado como corretivo de solo, aumentando a retenção de nutrientes e a capacidade de troca catiônica em sistemas agrícolas.

A análise do poder calorífico indicou que o biocarvão possui características adequadas para ser utilizado como biocombustível sólido, representando uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis. Sua elevada proporção de carbono fixo contribui para uma combustão mais eficiente e de menor impacto ambiental.

Conclusão Final

Os resultados obtidos demonstram que o epicarpo de macaúba (EPM) é uma biomassa promissora para conversão termoquímica, apresentando propriedades físico-químicas favoráveis para a geração de produtos de valor agregado. A pirólise, tanto catalítica quanto não catalítica, revelou que o EPM possui alto potencial para a produção de hidrocarbonetos e biocarvão com características adequadas para diversas aplicações energéticas e ambientais.

A aplicação de micro-ondas como fonte de aquecimento, aliada ao uso de catalisadores, em especial em leitos duplos, foi determinante para intensificar os processos de desoxigenação e conversão seletiva de compostos oxigenados em hidrocarbonetos. O uso combinado de catalisadores, como NiNb_2O_5 e resíduos da mineração de fosfato, promoveu uma redução significativa dos ácidos carboxílicos no bio-óleo, melhorando suas propriedades físico-químicas e aumentando sua viabilidade como biocombustível ou insumo industrial.

Além disso, o biocarvão gerado apresentou excelente estabilidade térmica, alto teor de carbono fixo e baixo teor de cinzas, conferindo-lhe potencial para uso como bioenergia sólida, adsorvente e condicionador de solo. Dessa forma, o estudo comprova a viabilidade técnica do EPM como matéria-prima versátil e sustentável para processos de conversão termoquímica, alinhando-se às demandas por alternativas renováveis e ambientalmente mais seguras aos combustíveis fósseis.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste estudo contribuem significativamente para a compreensão dos processos de pirólise assistida por micro-ondas e da influência de diferentes catalisadores na conversão da biomassa Epicarpo de Macaúba. No entanto, dada a complexidade dos fenômenos envolvidos e as inúmeras variáveis que afetam a eficiência do processo, ainda existem diversas oportunidades para aprofundamento e expansão da pesquisa.

Estudos futuros podem explorar otimizações nos parâmetros operacionais, desenvolvimento de novos catalisadores e melhoria da qualidade dos produtos gerados. Além disso, a modelagem computacional e a aplicação de novas técnicas analíticas podem auxiliar na compreensão mais detalhada dos mecanismos de reação e no aprimoramento das condições do processo. A seguir, são apresentadas algumas sugestões de continuidade para esta linha de pesquisa:

1) Otimização das Condições da Pirólise por Micro-ondas

- Investigar a influência de diferentes atmosferas reacionais (como utilização de CO_2 em substituição ao nitrogênio) e pirólise oxidativa sem uso de gás inerte.
- Modificar a configuração do reator.
- Avaliar o efeito de pré-tratamentos térmicos ou químicos da biomassa na conversão térmica e rendimento dos produtos.
- Avaliar o uso de uma cama de absorvedores de micro-ondas (SiC) para o reator, a fim de manter estável a temperatura de pirólise e possivelmente diminuir o tempo de aquecimento.
- Utilizar um líquido refrigerante misturado à água do banho termostático para melhorar a eficiência dos condensadores e diminuir a troca térmica com o ambiente.
- Avaliar a instalação um filtro de condensação na linha de pirólise, antes da bomba de vácuo, para melhorar a recuperação do bio-óleo e proteger a bomba.
- Instalar um inversor de frequência para controle do micro-ondas, comandado pelo PID, a fim de manter o equipamento sempre em funcionamento durante a pirólise evitando os constantes liga/desliga.

2) Desenvolvimento de Catalisadores

- Avaliar diferentes proporções de catalisadores (leito duplo) suportados em espuma de SiC.

3) Qualidade e Aplicação do Bio-Óleo

- Avaliar a estabilidade do bio-óleo produzido (meia vida) e tempo de degradação.
- Processos de refinamento do bio-óleo para reduzir a acidez e aumentar a estabilidade térmica.

- Estudo de extração líquido-líquido ou destilação fracionada para isolar frações com maior valor agregado.
- Avaliar a extração de compostos fenólicos, ácidos carboxílicos e furanos para uso na indústria química e farmacêutica.
- Avaliação da viabilidade técnica e ambiental da queima do bio-óleo em mistura com diesel ou óleo combustível em motores e caldeiras.
- Estudar a conversão térmica do bio-óleo em gás de síntese (H_2 , CO) para uso em processos de produção de energia e produtos químicos.
- Estudo do desempenho do bio-óleo em motores de combustão interna, considerando ajustes nos sistemas de injeção e combustão.

4) Produção e Aplicação do Biocarvão (Biochar)

- Estudar o biocarvão como adsorvente para remoção de poluentes em efluentes industriais.
- Estudar a aplicação do biocarvão na agricultura como condicionador de solo para melhorar a retenção de nutrientes.
- Estudo da estabilidade do biocarvão a longo prazo em diferentes condições ambientais.
- Estudar a composição dos gases e sua viabilidade como gás de síntese
- Avaliar composição e rendimento do extrato ácido e bio-óleo.

5) Modelagem e Simulação da Pirólise

- Desenvolvimento de modelos cinéticos para descrever a decomposição térmica da biomassa.
- Estudo do valor econômico dos produtos de pirólise.
- Investigar as eficiências energética e exergética do processo de conversão do bio-óleo.

6) Outras Sugestões

- Investigar sobre como diferentes configurações do campo eletromagnético afetam a conversão térmica e a seletividade dos produtos. Influência da Potência e Frequência das Micro-ondas.
- Estudo da viabilidade de combinar biomassas lignocelulósicas com outros resíduos industriais para melhorar a composição e rendimento dos produtos, ou seja, estudar a co-pirólise.

7 REFERÊNCIAS

- Abdelouahdi, K., Bouaid, A., Barakat, A., & Solhy, A. (2022). Natural phosphates and their catalytic applications. Em D. Pham Minh (Org.), *Design and Applications of Hydroxyapatite-Based Catalysts* (1^o ed, p. 481–531). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527830190.ch14>.
- Aboulkas, A., Hammani, H., El Achaby, M., Bilal, E., Barakat, A., & El Harfi, K. (2017). Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Bioresource Technology*, 243, 400–408. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.098>.
- Abreu, M. (2003). *Recycling of Tetra Pak aseptic cartons*.
- Abukari, A., Abukari Imoro, Z., Zarouk Imoro, A., & Ballu Duwiejuah, A. (2021). Sustainable use of biochar in environmental management. Em T. Otsuki (Org.), *Environmental Health*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.96510>.
- Agrawal, M., Prasad, V., Nijhawan, G., Jalal, S. S., Rajalakshmi, B., & Dwivedi, S. P. (2024). A comprehensive review of electron microscopy in materials science: Technological advances and applications. *E3S Web of Conferences*, 505, 01029. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202450501029>.
- Ajorloo, M., Ghodrati, M., Scott, J., & Strezov, V. (2022). Recent advances in thermodynamic analysis of biomass gasification: A review on numerical modelling and simulation. *Journal of the Energy Institute*, 102, 395–419. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.05.003>.
- Akhtar, J., & Saidina Amin, N. (2012). A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 5101–5109. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>.
- Ali Shah, T., Zhihe, L., Zhiyu, L., & Andong, Z. (2023). Composition and role of lignin in biochemicals. Em A. Sand & J. Tuteja (Orgs.), *Lignin—Chemistry, Structure, and Application*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.106527>.
- Ali, A., Zhang, N., & Santos, R. M. (2023). Mineral characterization using scanning electron microscopy (Sem): A review of the fundamentals, advancements, and research directions. *Applied Sciences*, 13(23), 12600. <https://doi.org/10.3390/app132312600>.
- Almeida, B. P. (2021). A relevância da educação ambiental no contexto atual / The relevance of environmental education in the current context. *Brazilian Journal of Development*, 7(11), 107570–107581. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n11-404>.
- Altay, K., Hayaloglu, A. A., & Dirim, S. N. (2019). Determination of the drying kinetics and energy efficiency of purple basil (*Ocimum basilicum* L.) leaves using different drying methods. *Heat and Mass Transfer*, 55(8), 2173–2184. <https://doi.org/10.1007/s00231-019-02570-9>.
- Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J.-J., & Gaspard, S. (2009). Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1–3), 1029–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.133>.
- Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2014). Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 128, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.07>.

- Alves, A. M., Mendonça, A. L., Caliari, M., & Cardoso-Santiago, R. de A. (2010). Avaliação química e física de componentes do baru (*Dipteryx alata* Vog.) para estudo da vida de prateleira. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, 266–273. <https://revistas.ufg.br/pat/article/view/6343>.
- Amaral, A. F. C. Marafon, A. C., & Santiago, A. D. (2016). *Uso da Biomassa para a Geração de Energia*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.29341.51687>.
- Amenomiya, Y., & Cvetanovic, R. J. (1963). Application of flash-desorption method to catalyst studies. I. Ethylene—Alumina system. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(1), 144–147. <https://doi.org/10.1021/j100795a035>.
- Amulani, A., Nandanwar, T., Baskaran, K., Prakash, R., & Mohan, C. G. (2023). Characterization of tamarind biomass to substantiate the feasibility towards alternative fuel. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 56, 103056. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103056>.
- Andrade, F. W. C., Tomazello Filho, M., & Moutinho, V. H. P. (2018a). Influence of wood physical properties on charcoal from eucalyptus spp. *Floresta e Ambiente*, 25(3). <https://doi.org/10.1590/2179-8087.017615>.
- Andrade, L. A. (2015). Aproveitamento do caroço de manga: Um estudo de viabilidade da pirólise usando energia solar. Dissertação de Mestrado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2015.57>.
- Andrade, L. A. (2018b). Pirólise solar catalítica de microalgas. Tese de Doutorado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2018.792>.
- Andrade, L. A., Barrozo, M. A. S., & Vieira, L. G. M. (2018d). Catalytic solar pyrolysis of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Solar Energy*, 173, 928–938. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.08.035>.
- Andrade, L. A., Batista, F. R. X., Lira, T. S., Barrozo, M. A. S., & Vieira, L. G. M. (2018c). Characterization and product formation during the catalytic and non-catalytic pyrolysis of the green microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Renewable Energy*, 119, 731–740. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.056>.
- Anekwe, I. M. S., Oboirien, B., & Isa, Y. M. (2024). Effects of transition metal doping on the properties and catalytic performance of ZSM-5 zeolite catalyst on ethanol-to-hydrocarbons conversion. *Fuel Communications*, 18, 100101. <https://doi.org/10.1016/j.fueco.2023.100101>.
- Annal, U. N., Natarajan, A., Gurunathan, B., & Sahadevan, R. (2022). Lipid-derived biofuel: Production methodologies. Em *Biofuels and Bioenergy* (p. 409–434). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90040-9.00032-1>.
- Anshariah, Imran, A., Widodo, S., & Irvan, U. R. (2020). Correlation of fixed carbon content and calorific value of South Sulawesi Coal, Indonesia. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 473(1), 012106. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/473/1/012106>.
- Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619–1640. <https://doi.org/10.1021/ie0207919>.
- Arnaut, L., Formosinho, S., & Burrows, H. (2007). Acid-base catalysis and proton-transfer reactions. Em *Chemical Kinetics* (p. 321–359). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044452186-6/50013-4>.

- Arpia, A. A., Chen, W.-H., Ubando, A. T., Tabatabaei, M., Lam, S. S., Culaba, A. B., & De Luna, M. D. G. (2021). Catalytic microwave-assisted torrefaction of sugarcane bagasse with calcium oxide optimized via Taguchi approach: Product characterization and energy analysis. *Fuel*, 305, 121543. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121543>.
- Attfield, J. P. (2001). Phosphates. Em *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (p. 6896–6901). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01222-5>.
- Bakari, R., Kivevele, T., Huang, X., & Jande, Y. A. C. (2021). Sub- and supercritical water gasification of rice husk: Parametric optimization using the i-optimality criterion. *ACS Omega*, 6(19), 12480–12499. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06318>.
- Balk, M., Sofia, P., Neffe, A. T., & Tirelli, N. (2023). Lignin, the lignification process, and advanced, lignin-based materials. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(14), 11668. <https://doi.org/10.3390/ijms241411668>.
- Baloch, H. A., Nizamuddin, S., Siddiqui, M. T. H., Riaz, S., Jatoi, A. S., Dumbre, D. K., Mubarak, N. M., Srinivasan, M. P., & Griffin, G. J. (2018). Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5101–5118. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.050>.
- Barbosa, B. M., Siqueira, H. F., Cabral, C. P. T., Cândido, W. L., Silva, C. M. S., Carneiro, A. C. O., & Aguiar, A. R. (2021). Qualidade de briquetes produzidos a partir do mix de resíduo agroindustrial com eucalipto. Em R. J. Oliveira & R. C. Moreira, *Recursos Naturais: Energia de Biomassa Florestal* (1o ed, p. 185–196). Editora Científica Digital. <https://doi.org/10.37885/201202494>.
- Barbosa, J. M. (2020). Pirólise solar catalítica ex situ da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.217>.
- Basu, P. (2010). Biomass characteristics. *Biomass Gasification Design Handbook* (p. 27–63). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00002-7>.
- Bellote, A. F. J., Andrade, G. C., Molinari, H. B. C., Rocha, J. D., Silva, M. L. B., Steinmetz, R. L. R., & Favaro, S. P. (2018). *Biomassa e sua participação na matriz energética brasileira*. <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/1090875>.
- Bertram, B., & Gerhardt, R. (2011). Properties and applications of ceramic composites containing silicon carbide whiskers. Em R. Gerhardt (Org.), *Properties and Applications of Silicon Carbide*. InTech. <https://doi.org/10.5772/14889>.
- Bhatia, S. K., Jagtap, S. S., Bedekar, A. A., Bhatia, R. K., Rajendran, K., Pugazhendhi, A., Rao, C. V., Atabani, A. E., Kumar, G., & Yang, Y.-H. (2021). Renewable biohydrogen production from lignocellulosic biomass using fermentation and integration of systems with other energy generation technologies. *Science of The Total Environment*, 765, 144429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144429>.
- Bilgili, M., Bilirgen, H., Ozbek, A., Ekinci, F., & Demirdelen, T. (2018). The role of hydropower installations for sustainable energy development in Turkey and the world. *Renewable Energy*, 126, 755–764. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.089>.
- Bizerra, A. M. C., Queiroz, J. L. A. D., & Coutinho, D. A. M. (2018). O impacto ambiental dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis: As concepções de estudantes do ensino médio sobre o tema. *Revista Brasileira de Educação Ambiental (RevBEA)*, 13(3), 299–315. <https://doi.org/10.34024/revbea.2018.v13.2502>.

- Boehm, H. P. (1966). Chemical identification of surface groups. Em *Advances in Catalysis* (Vol. 16, p. 179–274). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60354-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60354-5).
- Boehm, H. -P., Diehl, E., Heck, W., & Sappok, R. (1964). Surface oxides of carbon. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3(10), 669–677. <https://doi.org/10.1002/anie.196406691>.
- Bogner, J., Pipatti, R., Hashimoto, S., Diaz, C., Mareckova, K., Diaz, L., Kjeldsen, P., Monni, S., Faaij, A., Qingxian Gao, Tianzhu Zhang, Mohammed Abdelrafie Ahmed, Sutamihardja, R. T. M., & Gregory, R. (2008). Mitigation of global greenhouse gas emissions from waste: Conclusions and strategies from the intergovernmental panel on climate change (Ipcc) fourth assessment report. Working group iii(Mitigation). Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy, 26(1), 11–32. <https://doi.org/10.1177/0734242X07088433>.
- Borél, L. D. M. S. (2018a). Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais. Tese de Doutorado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2018.502>.
- Borel, L. D. M. S., Lira, T. S., Ataíde, C. H., & Barrozo, M. A. S. (2021). Thermochemical conversion of coconut waste: Material characterization and identification of pyrolysis products. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 143(1), 637–646. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09281-y>.
- Borel, L. D. M. S., Lira, T. S., Ribeiro, J. A., Ataíde, C. H., & Barrozo, M. A. S. (2018). Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. *Industrial Crops and Products*, 121, 388–395. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.051>.
- Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Tarrès, Q., Pèlach, M. À., & Mutjé, P. (2016). Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. *Carbohydrate Polymers*, 154, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.117>.
- BRASIL (2022). Empresa de Pesquisa Energética, Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis 2020. <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/analise-de-conjuntura-dos-biocombustiveis-2020>, 2021 (acessado em 28/10/2022).
- Brebu, M., & Vasile, C. (2010). Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology*, 44(9), 353.
- Bridgeman, T. G., Darvell, L. I., Jones, J. M., Williams, P. T., Fahmi, R., Bridgwater, A. V., Barraclough, T., Shield, I., Yates, N., Thain, S. C., & Donnison, I. S. (2007). Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops. *Fuel*, 86(1–2), 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.06.022>.
- Bridgwater, A. V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2–3), 87–102. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0).
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.
- Caeiro, G., Magnoux, P., Ayrault, P., Lopes, J., & Ribeiro, F. (2006). Deactivating effect of coke and basic nitrogen compounds during the methylcyclohexane transformation over H-MFI zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 120(1–2), 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.03.036>.
- Calvani, C. C., Goncalves, A.-M. B., Silva, M. J., Oliveira, S. L., Marangoni, B. S., Reis, D. D. D., & Cena, C. (2020). Portland cement/acrocomia aculeata endocarp bricks: Thermal

- insulation and mechanical properties. *Materials*, 13(9), 2081. <https://doi.org/10.3390/ma13092081>.
- Campbell, A., Peterson, P. W., & Alabugin, I. V. (2021). Cycloaromatization reactions. Em *Aromaticity* (p. 339–375). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822723-7.00011-X>.
- Cardoso, C. R. (2012). Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco. Tese de Doutorado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2012.68>.
- Cardoso, C. R., Miranda, M. R., Santos, K. G., & Ataíde, C. H. (2011). Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(2), 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.013>.
- Cardoso, C. R., Oliveira, T. J. P., Santana Junior, J. A., & Ataíde, C. H. (2013). Physical characterization of sweet sorghum bagasse, tobacco residue, soy hull and fiber sorghum bagasse particles: Density, particle size and shape distributions. *Powder Technology*, 245, 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.029>.
- Carniti, P., Gervasini, A., Bossola, F., & Dal Santo, V. (2016). Cooperative action of Brønsted and Lewis acid sites of niobium phosphate catalysts for cellobiose conversion in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 193, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.012>.
- Carraza, L.R.; Ávila, J.C.C.E. Full use of the baru fruit (*Dipteryx alata*). 2nd ed. Brasília: ISPN, 2010. p. 56.
- Carvalho, W. S. (2016). Pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino: Influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores. Tese de Doutorado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2016.30>.
- Carvalho, W. S., Santana Júnior, J. A., Oliveira, T. J. P., & Ataíde, C. H. (2017). Fast pyrolysis of sweet sorghum bagasse in a fluidized bed reactor: Product characterization and comparison with vapors generated in analytical pyrolysis. *Energy*, 131, 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.058>.
- CEMPRE, 2025. *Embalagens longa vida*. Acessado em 3 de janeiro de 2025, de <https://cempre.org.br/embalagens-longa-vida/>
- Cerqueira, S., Santos, L., Gois, A., Soares, C., Silveira Neto, B., & Freitas, L. (2023). Use of ionic liquid-based ultrasound assisted liquid-liquid extraction of phenols from aqueous fractions of seed bio-oil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220143>.
- César, A. S., Almeida, F. A., Souza, R. P., Silva, G. C., & Atabani, A. E. (2015). The prospects of using *Acrocomia aculeata* (Macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 1213–1220. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.125>.
- Cha, J. S., Park, S. H., Jung, S.-C., Ryu, C., Jeon, J.-K., Shin, M.-C., & Park, Y.-K. (2016). Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>.
- Channiwala, S. A., & Parikh, P. P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8), 1051–1063. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4).

- Chen, D., Cen, K., Zhuang, X., Gan, Z., Zhou, J., Zhang, Y., & Zhang, H. (2022). Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil. *Combustion and Flame*, 242, 112142. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112142>.
- Chen, L., Liao, Y., Guo, Z., Cao, Y., & Ma, X. (2019). Products distribution and generation pathway of cellulose pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*, 232, 1309–1320. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.026>.
- Chen, X., Chen, Y., Yang, H., Chen, W., Wang, X., & Chen, H. (2017). Fast pyrolysis of cotton stalk biomass using calcium oxide. *Bioresource Technology*, 233, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.070>.
- Cheng, H. (2020). Future earth and sustainable developments. *The Innovation*, 1(3), 100055. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2020.100055>.
- Chhabra, R. P., & Richardson, J. F. (2011). *Non-newtonian flow and applied rheology: Engineering applications* (2^o ed). Butterworth-Heinemann.
- Chhiti, Y., Salvador, S., Commandré, J.-M., & Broust, F. (2012). Thermal decomposition of bio-oil: Focus on the products yields under different pyrolysis conditions. *Fuel*, 102, 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.098>.
- Colpani, D., Santos, V. O., Araujo, R. O., Lima, V. M. R., Tenório, J. A. S., Coleti, J., Chaar, J. S., & De Souza, L. K. C. (2022). Bioenergy potential analysis of Brazil nut biomass residues through pyrolysis: Gas emission, kinetics, and thermodynamic parameters. *Cleaner Chemical Engineering*, 1, 100002. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100002>.
- Coralli, I., Fabbri, D., Facchin, A., Torri, C., Stevens, L. A., & Snape, C. E. (2023). Analytical pyrolysis of polyethyleneimines. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 169, 105838. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105838>.
- Cortez, L. A. B., Lora, E. E. S., & Gómez, E. O. (2008) Biomassa para energia. Campinas: Ed. Unicamp. 732 p.
- Costa, G. C. C. (2022). Estudo da carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola (*Malphigia emarginata*) com o uso de pré-tratamentos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.5053>.
- Costa, G. C. C., Altino, H. O. N., Duarte, C. R., Hori, C. E., & Barrozo, M. A. S. (2024). Hydrothermal carbonization of acerola (*Malphigia emarginata*. D. C.) waste pretreated with supercritical CO₂ and zinc chlorine as an additive. *The Journal of Supercritical Fluids*, 209, 106234. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2024.106234>.
- Cusenza, M. A., Longo, S., Cellura, M., Guarino, F., Messineo, A., Mistretta, M., & Volpe, M. (2021). Environmental assessment of a waste-to-energy practice: The pyrolysis of agro-industrial biomass residues. *Sustainable Production and Consumption*, 28, 866–876. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.07.015>.
- Dai, S., Finkelman, R. B., Hower, J. C., French, D., Graham, I. T., & Zhao, L. (2023). Minerals in coal as the hosts of chemical elements. Em *Inorganic Geochemistry of Coal* (p. 159–185). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95634-5.00014-5>.
- Das, K., & Kumar, A. (2019). Alkane dehydrogenation reactions catalyzed by pincer-metal complexes. Em *Advances in Organometallic Chemistry* (Vol. 72, p. 1–57). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/bs.adomc.2019.02.004>.

- David, A. M. T. F. S., & Lopes, J. M. (2021). O potencial bioenergético dos resíduos provenientes do beneficiamento da biomassa cafeeira. *Research, Society and Development*, 10(3), e0110313175–e0110313175. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i3.13175>.
- Debdoubi, A., El Amarti, A., Colacio, E., Blesa, M. J., & Hajjaj, L. H. (2006). The effect of heating rate on yields and compositions of oil products from esparto pyrolysis. *International Journal of Energy Research*, 30(15), 1243–1250. <https://doi.org/10.1002/er.1215>.
- Demirbaş, A. (2001). Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products. *Energy Conversion and Management*, 42(10), 1229–1238. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00110-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00110-2).
- Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30(2), 219–230. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.10.004>.
- Demirbas, A. (2009). Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*, 50 (11), 2782–2801. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.035>.
- Deng, L., Ye, J., Jin, X., & Che, D. (2018). Transformation and release of potassium during fixed-bed pyrolysis of biomass. *Journal of the Energy Institute*, 91(4), 630–637. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.02.009>.
- Denmark, S. E., & Fan, Y. (2005). Catalytic, Enantioselective α -Additions of Isocyanides: Lewis Base Catalyzed Passerini-Type Reactions. *Journal of Organic Chemistry*, 70(24), 9667–9676. <https://doi.org/10.1021/jo050549m>.
- Denmark, S. E., & Beutner, G. L. (2008). Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(9), 1560–1638. <https://doi.org/10.1002/anie.200604943>.
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, 695–716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>.
- Di Blasi, C., Signorelli, G., Di Russo, C., & Rea, G. (1999). Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(6), 2216–2224. <https://doi.org/10.1021/ie980711u>.
- Dibben, David. Electromagnetics: Fundamental aspects and numerical modeling. In *Handbook of Microwave Technology for Food Applications*; Datta, A.K., Anantheswaran, R.C., Eds.; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 2001; pp. 1–32.
- Ding, H., Wang, C., & Zhu, X. (2019). Estimation of the kinematic viscosities of bio-oil/alcohol blends: Kinematic viscosity-temperature formula and mixing rules. *Fuel*, 254, 115687. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115687>.
- Dominguez, A., Menendez, J., Inganzo, M., Bernad, P., & Pis, J. (2003). Gas chromatographic–mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. *Journal of Chromatography A*, 1012(2), 193–206. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)01176-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)01176-2).
- Dourado, D. C., Tavares, E. L., Stroparo, E. C., Souza, K. V., Hilling, É., & Schirmer, W. N. (2017). Avaliação das propriedades físico-químicas de resíduos lignocelulósicos provenientes da produção do biodiesel. *Revista ESPACIOS*, 38(26).
- Du, X., Wu, S., & Li, P. (2023). Catalytic hydrogenolysis lignin to obtain phenols: A review of selective cleavage of ether bonds. *BioResources*, 18(2). <https://doi.org/10.15376/biores.18.2.Du>.

- Du, Z., Hu, B., Ma, X., Cheng, Y., Liu, Y., Lin, X., Wan, Y., Lei, H., Chen, P., & Ruan, R. (2013). Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: Carbohydrates, proteins, and lipids. *Bioresource Technology*, 130, 777–782. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.115>.
- El Abdellaoui, F., Roethlisberger, R. P., & Ez-Zahraouy, H. (2023). Oxidative pyrolysis of pellets from lignocellulosic anaerobic digestion residues and wood chips for biochar and syngas production. *Fuel*, 350, 128824. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128824>.
- EMBRAPA (2014) <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2329636/macaba-e-materia-prima-promissora-para-biodiesel#:~:text=para%20os%20animais,-Com%20uma%20produtividade%20m%C3%A9dia%20geral%20de%20114%2C1%20kg%2Fplanta,cultivo%20de%20400%20plantas%2Fhectare>.
- EMBRAPA (2022) [https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/64724803/arvore-do-baru-e-excelente-alternativa-para-cultivo-em-ilpf#:~:text=a%20do%20Brasil,-Segundo%20o%20Instituto%20Brasileiro%20de%20Geografia%20e%20Estat%C3%ADstica%20\(IBGE\)%2C,69%2C3%20toneladas%20em%202019](https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/64724803/arvore-do-baru-e-excelente-alternativa-para-cultivo-em-ilpf#:~:text=a%20do%20Brasil,-Segundo%20o%20Instituto%20Brasileiro%20de%20Geografia%20e%20Estat%C3%ADstica%20(IBGE)%2C,69%2C3%20toneladas%20em%202019). Acessado em 17/11/2022.
- Engrakul, C., Mukarakate, C., Starace, A. K., Magrini, K. A., Rogers, A. K., & Yung, M. M. (2016). Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors. *Catalysis Today*, 269, 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.032>.
- EPE – Empresa de Pesquisa Energéticas (2024). Matriz energética. ([s.d.]). Acessado em 29 de fevereiro de 2024, de <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>.
- Epsztein, B., Leroy, Y., Vindevoghel, J., & Constant, E. (1994). Industrial, scientific and medical (Ism) applications of microwaves present and prospective. Em B. L. Smith & M.-H. Carpentier (Orgs.), *The Microwave Engineering Handbook* (p. 471–509). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2506-6_7.
- Erans, M., Manovic, V., & Anthony, E. J. (2016). Calcium looping sorbents for CO₂ capture. *Applied Energy*, 180, 722–742. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.074>.
- Escalante, J., Chen, W.-H., Tabatabaei, M., Hoang, A. T., Kwon, E. E., Andrew Lin, K.-Y., & Saravanakumar, A. (2022). Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (Tga) approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169, 112914. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112914>.
- Evaristo, A. B., Grossi, J. A. S., Carneiro, A. C. O., Pimentel, L. D., Motoike, S. Y., & Kuki, K. N. (2016). Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. *Biomass and Bioenergy*, 85, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.024>.
- Evaristo, A. B., Grossi, J. A. S., Carneiro, A. C. O., Pimentel, L. D., Motoike, S. Y., & Kuki, K. N. (2016). Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. *Biomass and Bioenergy*, 85, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.024>.
- Eyring, H., & Leu, A.-L. (1975). Fall-off from extrapolated values of all chemical reactions at very high temperatures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 72(5), 1717–1719. <https://doi.org/10.1073/pnas.72.5.1717>.
- Fan, H., Gu, J., Wang, Y., Yuan, H., Chen, Y., & Luo, B. (2021a). Effect of potassium on the pyrolysis of biomass components: Pyrolysis behaviors, product distribution and kinetic

- characteristics. *Waste Management*, 121, 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.12.023>
- Fan, L., Zhang, Y., Liu, S., Zhou, N., Chen, P., Liu, Y., Wang, Y., Peng, P., Cheng, Y., Addy, M., Lei, H., & Ruan, R. (2017). Ex-situ catalytic upgrading of vapors from microwave-assisted pyrolysis of low-density polyethylene with MgO. *Energy Conversion and Management*, 149, 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.039>.
- Farias, O. M. F. (2012). Caracterização de biomassas brasileiras para fins de aproveitamento energético. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, *Universidade Estadual de Campinas*. <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2012.854097>.
- Fatehi, H., Li, Z. S., Bai, X. S., & Aldén, M. (2017). Modeling of alkali metal release during biomass pyrolysis. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(2), 2243–2251. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.079>.
- Fávaro, S. P., & Rocha, J. D. (2022). *A nova cadeia produtiva da macaúba para bioprodutos e descarbonização*. <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/1149154>.
- Favaro, S. P., Smidt, M. A., Miranda, C. H. B., Leal, W. G. D. O., Carvalho, F. B. D. P., & Rivaldi, J. D. (2022). Aqueous extraction to high yield and quality of macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil. *Applied Food Research*, 2(1), 100060. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100060>.
- Félix, C. R. D. O., Azevedo Júnior, A. F. D., Freitas, C. C., Pires, C. A. D. M., Teixeira, V., Frety, R., & Brandão, S. T. (2018). Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. *Matéria* (Rio de Janeiro), 22 (suppl 1). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0251>.
- Feng, Y., & Meier, D. (2015). Extraction of value-added chemicals from pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.009>.
- Fengel, D. & Wegener, G. (1989). *Wood—Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. 2nd Edition, Walter de Gruyter, Berlin.
- Ferreira, R. A. R. (2012). Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria. Dissertação de Mestrado, *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15194>.
- Ferreira, W. P. M. (2022). *Boas práticas agrícolas aplicadas à lavoura cafeeira para o estado de Minas Gerais*. <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/1148365>.
- Fraga, M. M. C., Campos, B. L. O., Hendrawidjaja, H., Schmitt, C. C., Raffelt, K., & Dahmen, N. (2022). Fast pyrolysis oil upgrading via h₂O with Fe-promoted Nb₂O₅-supported Pd-based catalysts. *Energies*, 15(13), 4762. <https://doi.org/10.3390/en15134762>.
- Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 6(1), 183–195. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>.
- Fu, P., Hu, S., Xinag, J., Sun, L., Yang, T., Zhang, A., Wang, Y., & Chen, G. (2009). Effects of pyrolysis temperature on characteristics of porosity in biomass chars. *2009 International Conference on Energy and Environment Technology*, 1, 109–112. <https://doi.org/10.1109/ICEET.2009.33>.

- Fuji, M., Chiwata, J., Ozaki, M., Aratani, S., & Obora, Y. (2018). In situ-generated niobium-catalyzed synthesis of 3-pyrroline derivatives via ring-closing metathesis reactions. *ACS Omega*, 3(8), 8865–8873. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01642>.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*, 103(1), 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.004>.
- GBS – Global Bioenergy Statistics (2020). World Bioenergy Association. <https://worldbioenergy.org/uploads/201210%20WBA%20GBS%202020.pdf>.
- Ghodake, G. S., Shinde, S. K., Kadam, A. A., Saratale, R. G., Saratale, G. D., Kumar, M., Palem, R. R., AL-Shwaiman, H. A., Elgorban, A. M., Syed, A., & Kim, D.-Y. (2021). Review on biomass feedstocks, pyrolysis mechanism and physicochemical properties of biochar: State-of-the-art framework to speed up vision of circular bioeconomy. *Journal of Cleaner Production*, 297, 126645. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126645>.
- Gholizadeh, M., Hu, X., & Liu, Q. (2019). A mini review of the specialties of the bio-oils produced from pyrolysis of 20 different biomasses. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114, 109313. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109313>.
- Gold, V. (Org.). (2019). *The iupac compendium of chemical terminology: The gold book* (4^o ed). International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1378–1392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>.
- Gonçalves, I. M., Chaves, D. M., Da Silva, V. L., Peternelli, L. A., Barbosa, M. H. P., & Teófilo, R. F. (2024). Use and reuse of niobium phosphate catalyst for the removal of hemicellulose and production of furfural from raw bagasse, straw, and energy sugarcane. *Biomass and Bioenergy*, 188, 107330. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107330H>.
- Grams, J., & Ruppert, A. M. (2021). Catalyst stability—Bottleneck of efficient catalytic pyrolysis. *Catalysts*, 11(2), 265. <https://doi.org/10.3390/catal11020265>.
- Guedes, R. E., Luna, A. S., & Torres, A. R. (2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134–149. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019>.
- Guo, Y., Jing, Y., Xia, Q., & Wang, Y. (2022). NbO_x-based catalysts for the activation of C–O and C–C bonds in the valorization of waste carbon resources. *Accounts of Chemical Research*, 55(9), 1301–1312. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00097>.
- Gusevskaya, E. V. (2003). Organometallic catalysis: Some contributions to organic synthesis. *Química Nova*, 26(2), 242–248. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000200017>.
- Hanna, S. B., Awaad, M., & Ajiba, N. A. (2018). Optimization of a novel process for preparation of silicon carbide foams. *Materials Chemistry and Physics*, 218, 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.07.015>.
- Haque, K. E. (1999). Microwave energy for mineral treatment processes—A brief review. *International Journal of Mineral Processing*, 57(1), 1–24. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00009-5).
- Heya, M. N., Pournavab, R. F., Parra, A. C., Zelinski, V., & Cruz, L. R. S. (2019). Elemental composition and flue gas emissions of different components from five semi-arid woody

- species in pyrolysed and non-pyrolysed material. *Sustainability*, 11(5), 1245. <https://doi.org/10.3390/su11051245>.
- Hoang, A. T., Ong, H. C., Fattah, I. M. R., Chong, C. T., Cheng, C. K., Sakthivel, R., & Ok, Y. S. (2021). Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. *Fuel Processing Technology*, 223, 106997. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106997>.
- Hoang, T.-D., Liu, Y., & Le, M. T. (2024). Synthesis and characterization of biochars and activated carbons derived from various biomasses. *Sustainability*, 16(13), 5495. <https://doi.org/10.3390/su16135495>.
- Hoseini, M., Cocco, S., Casucci, C., Cardelli, V., & Corti, G. (2021). Coffee by-products derived resources. A review. *Biomass and Bioenergy*, 148, 106009. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106009>.
- Hu, S., Jess, A., & Xu, M. (2007). Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models. *Fuel*, 86(17–18), 2778–2788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.031>.
- IBI – International Biochar Initiative. (2015). Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. *Int. Biochar Initiat*, 23. <https://biochar-international.org/biochar-standards/>.
- ICMBIO — Centro nacional de pesquisa e conservação da biodiversidade do cerrado e caatinga—Biodiversidade. (2024). Acessado em 15 de fevereiro de 2024, de <https://www.icmbio.gov.br/cbc/conservacao-da-biodiversidade/biodiversidade.html#:~:text=O%20Cerrado%20%C3%A9%20uma%20das,50%25%20das%20abelhas%20sejam%20end%C3%AAmicas>.
- Iisa, K., Mukarakate, C., French, R. J., Agblevor, F. A., Santosa, D. M., Wang, H., Wilson, A. N., Christensen, E., Griffin, M. B., & Schaidle, J. A. (2023). From biomass to fuel blendstocks via catalytic fast pyrolysis and hydrotreating: An evaluation of carbon efficiency and fuel properties for three pathways. *Energy & Fuels*, 37(24), 19653–19663. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c03239>.
- Isahak, W. N. R. W., Hisham, M. W. M., Yarmo, M. A., & Yun Hin, T. (2012). A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5910–5923. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>.
- Izydorczyk, G., Skrzypeczak, D., Mironiuk, M., Mikula, K., Samoraj, M., Gil, F., Taf, R., Moustakas, K., & Chojnacka, K. (2024). Lignocellulosic biomass fertilizers: Production, characterization, and agri-applications. *Science of The Total Environment*, 923, 171343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171343>.
- Jayaraman, K., Gokalp, I., & Bostyn, S. (2015). High ash coal pyrolysis at different heating rates to analyze its char structure, kinetics and evolved species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 426–433. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.007>.
- Jones, J. M., Nawaz, M., & Darvell, L. I. (2006). Towards biomass classification for energy applications. Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion. AV Bridgwater, DGB Boocock (Eds.). Vol. 1.
- Junqueira, N. T. V., Conceição, L. D. H. C. S., Antoniassi, R., Braga, M. F., & Malaquias, J. V. (2019). *Caracterização de populações naturais de macaúba e avaliação do potencial produtivo*. Embrapa Cerrados.

- Kaczor, Z., Buliński, Z., & Werle, S. (2020). Modelling approaches to waste biomass pyrolysis: A review. *Renewable Energy*, 159, 427–443. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.110>.
- Kalami, S., Chen, N., Borazjani, H., & Nejad, M. (2018). Comparative analysis of different lignins as phenol replacement in phenolic adhesive formulations. *Industrial Crops and Products*, 125, 520–528. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.09.037>.
- Kang, S., Li, X., Fan, J., & Chang, J. (2013). Hydrothermal conversion of lignin: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 546–558. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.013>.
- Ke, L., Wu, Q., Zhou, N., Xiong, J., Yang, Q., Zhang, L., Wang, Y., Dai, L., Zou, R., Liu, Y., Ruan, R., & Wang, Y. (2022). Lignocellulosic biomass pyrolysis for aromatic hydrocarbons production: Pre and in-process enhancement methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 165, 112607. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112607>.
- Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., & Kleber, M. (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar). *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1247–1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>.
- Khan, S. R., Masood, A., Zeeshan, M., & Qaisar, S. (2023). The influence of dual-catalyst bed system of zeolitic and metal oxide catalysts on the production of valuable hydrocarbons during co-pyrolysis of rice straw and waste tire. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(14), 12935–12946. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02052-1>.
- Kim, S. R., Ko, J. K., Kim, K., Jeon, H.-J., & Lee, S.-E. (2021). Lignins and their close derivatives produced by biorefinery processes for the treatment of human diseases. In *Biomass, Biofuels, Biochemicals* (p. 15–32). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820294-4.00014-4>.
- Kimura, L. M. (2009). Uma contribuição à pirólise de biomassa: Avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. Dissertação de Mestrado, *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15138>.
- Kiprono, J., Rutto, H., & Seodigeng, T. (2022). Production of biodiesel using phosphate rock as a heterogeneous catalyst. An optimized process using surface response methodology. *Environmental and Climate Technologies*, 26(1), 822–835. <https://doi.org/10.2478/rtuct-2022-0062>.
- Klasson, K. T. (2017). Biochar characterization and a method for estimating biochar quality from proximate analysis results. *Biomass and Bioenergy*, 96, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.10.011>.
- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., Schwanninger, M., Gerzabek, M. H., & Soja, G. (2012). Characterization of slow pyrolysis biochars: Effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 990–1000. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0070>.
- Ko, J. K., Enkh-Amgalan, T., Gong, G., Um, Y., & Lee, S. (2020). Improved bioconversion of lignocellulosic biomass by *Saccharomyces cerevisiae* engineered for tolerance to acetic acid. *GCB Bioenergy*, 12(1), 90–100. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12656>.
- Kongto, P., Palamanit, A., Chaiprapat, S., & Tippayawong, N. (2021). Enhancing the fuel properties of rubberwood biomass by moving bed torrefaction process for further applications. *Renewable Energy*, 170, 703–713. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.012>.

- Koniuszy, A., Hawrot-Paw, M., Podsiadło, C., Sędlak, P., & Możdżer, E. (2020). Gasification of cup plant (*Silphium perfoliatum* L.) biomass–energy recovery and environmental impacts. *Energies*, 13(18), 4960. <https://doi.org/10.3390/en13184960>.
- Koppejan, J., & Van Loo, S. (Orgs.). (2012). *The handbook of biomass combustion and co-firing* (0 ed). Routledge. <https://doi.org/10.4324/9781849773041>.
- Korkmaz, A., Yanik, J., Brebu, M., & Vasile, C. (2009). Pyrolysis of the tetra pak. *Waste Management*, 29(11), 2836–2841. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.07.008>.
- Kulkarni, S. R., Velisoju, V. K., Tavares, F., Dikhtiarenko, A., Gascon, J., & Castaño, P. (2023). Silicon carbide in catalysis: From inert bed filler to catalytic support and multifunctional material. *Catalysis Reviews*, 65(1), 174–237. <https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2025670>.
- Kumagai, S., Matsukami, A., Kabashima, F., Sakurai, M., Kanai, M., Kameda, T., Saito, Y., & Yoshioka, T. (2020). Combining pyrolysis–two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry with hierarchical cluster analysis for rapid identification of pyrolytic interactions: Case study of co-pyrolysis of PVC and biomass components. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.06.036>.
- Kumar, A., Biswas, B., Krishna, B. B., & Bhaskar, T. (2021). Potential of petrochemicals from lignin. In *Biomass, Biofuels, Biochemicals* (p. 147–171). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820294-4.00007-7>.
- Kumar, A., Kumar, A., Kumar, J., & Bhaskar, T. (2019). Catalytic pyrolysis of soda lignin over zeolites using pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. *Bioresource Technology*, 291, 121822. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121822>.
- Lachos-Perez, D., Martins-Vieira, J. C., Missau, J., Anshu, K., Siakpebru, O. K., Thengane, S. K., Morais, A. R. C., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. (2023). Review on biomass pyrolysis with a focus on bio-oil upgrading techniques. *Analytica*, 4(2), 182–205. <https://doi.org/10.3390/analytica4020015>.
- Lataf, A., Jozefczak, M., Vandecasteele, B., Viaene, J., Schreurs, S., Carleer, R., Yperman, J., Marchal, W., Cuypers, A., & Vandamme, D. (2022). The effect of pyrolysis temperature and feedstock on biochar agronomic properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 168, 105728. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105728>.
- Lee, D., Nam, H., Seo, M. W., Lee, S. H., Tokmurzin, D., Wang, S., & Park, Y. K. (2022). Recent progress in the catalytic thermochemical conversion process of biomass for biofuels. *Chemical Engineering Journal*, 447, 137501. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137501>.
- Lehmann, D. J., & Joseph, S. (2009). *Biochar for environmental management: Science and technology*. Earthscan.
- Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812–1836. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>.
- Li, B., Song, M., Xie, X., Wei, J., Xu, D., Ding, K., Huang, Y., Zhang, S., Hu, X., Zhang, S., & Liu, D. (2023). Oxidative fast pyrolysis of biomass in a quartz tube fluidized bed reactor: Effect of oxygen equivalence ratio. *Energy*, 270, 126987. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.126987>.

- Li, H., Wang, N., Han, X., Yuan, H., & Xie, J. (2021). Mechanism identification and kinetics analysis of thermal degradation for carbon fiber/epoxy resin. *Polymers*, 13(4), 569. <https://doi.org/10.3390/polym13040569>.
- Li, J., Dai, J., Liu, G., Zhang, H., Gao, Z., Fu, J., He, Y., & Huang, Y. (2016). Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. *Biomass and Bioenergy*, 94, 228–244. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.09.010>.
- Li, T., Su, J., Wang, C., Watanabe, A., Teramae, N., Ohtani, H., & Wang, K. (2022). Advances in the development and application of analytical pyrolysis in biomass research: A review. *Energy Conversion and Management*, 271, 116302. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116302>.
- Lima, D. C., Alves, M. D. R., Nogueira, N. H., & Nascimento, R. D. P. D. (2022). A review on Brazilian baru plant (*Dipteryx alata* Vogel): Morphology, chemical composition, health effects, and technological potential. *Future Foods*, 5, 100146. <https://doi.org/10.1016/j.fufo.2022.100146>.
- Liu, L., Zhao, L., & Sun, H. (2009). Simulation of NH_3 temperature-programmed desorption curves using an ab initio force field. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(36), 16051–16057. <https://doi.org/10.1021/jp811413m>.
- Liu, R., Sarker, M., Rahman, Md. M., Li, C., Chai, M., Nishu, Cotillon, R., & Scott, N. R. (2020). Multi-scale complexities of solid acid catalysts in the catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production – A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 80, 100852. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100852>.
- Liu, S., Xie, Q., Zhang, B., Cheng, Y., Liu, Y., Chen, P., & Ruan, R. (2016). 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.085>.
- Liu, W-J., & Yu, H-Q. (2022). Thermochemical conversion of lignocellulosic biomass into mass-producible fuels: Emerging technology progress and environmental sustainability evaluation. *ACS Environmental Au*, 2(2), 98–114. <https://doi.org/10.1021/acsenvironau.1c00025>.
- Liu, Y., Yue, X., Luo, C., Zhang, L., & Lei, M. (2019). Mechanisms of ketone/imine hydrogenation catalyzed by transition-metal complexes. *Energy & Environmental Materials*, 2(4), 292–312. <https://doi.org/10.1002/eam2.12050>.
- Liu, Z. L., Saha, B. C., & Slininger, P. J. (2014). Lignocellulosic biomass conversion to ethanol by *Saccharomyces*. Em J. D. Wall, C. S. Harwood, & A. Demain (Orgs.), *Bioenergy* (p. 17–36). ASM Press. <https://doi.org/10.1128/9781555815547.ch2>.
- Lopes, C. M. A., & Felisberti, M. I. (2006). Composite of low-density polyethylene and aluminum obtained from the recycling of postconsumer aseptic packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(5), 3183–3191. <https://doi.org/10.1002/app.23406>.
- Lopes, I. O. C. (2021). Pirólise de biomassa lignocelulósica auxiliada por micro-ondas para produção de bio-óleo. Trabalho de Conclusão. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/33846>.
- Lopes, W. A., & Fascio, M. (2004). Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, 27(4), 670–673. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400025>.

- Lorenzi, H., Noblick, L., Kahn, F., & Ferreira, E. J. L. (2010). Brazilian Flora: *Arecaceae* (Palm Trees).
- Lu, Q., Li, W.-Z., & Zhu, X.-F. (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 50(5), 1376–1383. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>.
- Lu, Q., Yang, X., Dong, C., Zhang, Z., Zhang, X., & Zhu, X. (2011). Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(2), 430–438. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006>.
- Lu, Q., Zhang, Z.-F., Dong, C.-Q., & Zhu, X.-F. (2010). Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with nano metal oxides: An analytical py-gc/ms study. *Energies*, 3(11), 1805–1820. <https://doi.org/10.3390/en3111805>.
- Mabate, T. P., Maqunga, N. P., Ntshibongo, S., Maumela, M., & Bingwa, N. (2023). Metal oxides and their roles in heterogeneous catalysis: Special emphasis on synthesis protocols, intrinsic properties, and their influence in transfer hydrogenation reactions. *SN Applied Sciences*, 5(7), 196. <https://doi.org/10.1007/s42452-023-05416-6>.
- Machado, H., Cristino, A. F., Orišková, S., & Galhano Dos Santos, R. (2022). Bio-oil: The next-generation source of chemicals. *Reactions*, 3(1), 118–137. <https://doi.org/10.3390/reactions3010009>.
- Magalhães, L. ([s.d.]). Biomassa. *Toda Matéria*. Acessado em 9 de março de 2024, de <https://www.todamateria.com.br/biomassa/>
- Malkin, A. Ya. (2013). Non-Newtonian viscosity in steady-state shear flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 192, 48–65. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2012.09.015>.
- Mamede, J. S. S., & Pasa, M. C. (2019). Diversidade e uso de plantas do Cerrado na comunidade São Miguel, Várzea Grande, MT, Brasil. *Interações (Campo Grande)*, 1087–1098. <https://doi.org/10.20435/inter.v20i4.2064>.
- Manyà, J. J., & Arauzo, J. (2008). An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 139(3), 549–561. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.09.005>.
- Marafon, A. C., Salomon, K. R., Amorim, E. L. C., & Peiter, F. S. (2020). Use of sugarcane vinasse to biogas, bioenergy, and biofertilizer production. *Sugarcane Biorefinery, Technology and Perspectives* (p. 179–194). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814236-3.00010-X>.
- Marafon, A. C., Santiago, A. D., Amaral, A. F. C., Bierhals, A. N., Paiva, H. L., & Guimaraes, V. S. (2016). *Poder calorífico do capim-elefante para a geração de energia térmica*. <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/1060103>.
- Marcotte, M., Taherian Hoshahili, A. R., & Ramaswamy, H. S. (2001). Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International*, 34(8), 695–703. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(01\)00091-6](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(01)00091-6).
- Marinho, E. R. A., Mandú, V., Campo, J. F., Costa, L. B. L., Borsato, A. V., & Donadon, J. R. (2017). *Dipteryx alata*: Baru. *Compostos bioativos em amêndoas in natura de baru (Dipteryx alata) durante o armazenamento*. II Simpósio de Frutos Nativos e Exóticos.
- Marson, C. M. (2003). Heterocyclic chemistry. Em *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (p. 321–343). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00314-8>.

- Martins, J. P. G. (2021). Utilização de solvente eutético na carbonização hidrotérmica de resíduo de acerola. Dissertação de Mestrado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.668>.
- Martins, M. P. B. (2020). Pirólise solar catalítica com o uso de lentes de Fresnel. Dissertação de Mestrado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.696>.
- Masel, R. I. (1996). *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces* (Vol. 3). John Wiley & Sons.
- Mathimani, T., Baldinelli, A., Rajendran, K., Prabakar, D., Matheswaran, M., Pieter Van Leeuwen, R., & Pugazhendhi, A. (2019). Review on cultivation and thermochemical conversion of microalgae to fuels and chemicals: Process evaluation and knowledge gaps. *Journal of Cleaner Production*, 208, 1053–1064. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.096>.
- Matsakas, L., Gao, Q., Jansson, S., Rova, U., & Christakopoulos, P. (2017). Green conversion of municipal solid wastes into fuels and chemicals. *Electronic Journal of Biotechnology*, 26, 69–83. <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2017.01.004>.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3).
- Mendoza-Martinez, C., Sermyagina, E., Saari, J., Ramos, V. F., Vakkilainen, E., Cardoso, M., & Alves Rocha, E. P. (2023). Fast oxidative pyrolysis of eucalyptus wood residues to replace fossil oil in pulp industry. *Energy*, 263, 126076. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.126076>.
- Menezes, A. L. (2022). Efeito catalítico da zeólita HZSM-5 e do ácido nióbbico HY-340 para a pirólise rápida de lignina Kraft torrificada. Tese de Doutorado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.471>.
- Metaxas, A. A., & Meredith, R. J. (1983). *Industrial microwave heating* (No. 4). IET.
- Miranda, M. R. S. (2011). Bagaço do sorgo: Estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica. Dissertação de Mestrado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15157>.
- Miranda, N. T., Motta, I. L., Maciel Filho, R., & Maciel, M. R. W. (2021). Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111394. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111394>.
- Mishra, R. K., & Mohanty, K. (2018). Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 251, 63–74. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029>.
- Mishra, R. K., Kumar, D. J. P., Narula, A., Chistie, S. M., & Naik, S. U. (2023). Production and beneficial impact of biochar for environmental application: A review on types of feedstocks, chemical compositions, operating parameters, techno-economic study, and life cycle assessment. *Fuel*, 343, 127968. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127968>.
- Mishra, R. R., & Sharma, A. K. (2016). Microwave–material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 81, 78–97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.035>.

- Mitra, S., & Kebbekus, B. B. (2018). Environmental chemical analysis (1 ed). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b15740>.
- Miura, M., Kaga, H., Sakurai, A., Kakuchi, T., & Takahashi, K. (2004). Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(1), 187–199. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00087-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00087-1).
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.
- Monteiro, G. M., Carvalho, E. E. N., & Boas, E. V. B. V. (2022). Baru (*Dipteryx alata* Vog.): Fruit or almond? A review on applicability in food science and technology. *Food Chemistry Advances*, 1, 100103. <https://doi.org/10.1016/j.focha.2022.100103>.
- Moraes, C. R. L., Andrade, P. H. E., Lacerda, J. P. C., Santana, A. G., Andrade, P. K. B., & Shinohara, N. K. S. (2023). Conscientização ambiental: Utilização de embalagem cartonada (Tetra pak) para confecção de abrigos para pets. *Research, Society and Development*, 12(13), e89121344218. <https://doi.org/10.33448/rsd-v12i13.44218>.
- Moreira, J. B. D., Rezende, D. B. de, & Pasa, V. M. D. (2020). Deoxygenation of Macauba acid oil over Co-based catalyst supported on activated biochar from Macauba endocarp: A potential and sustainable route for green diesel and biokerosene production. *Fuel*, 269, 117253. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117253>.
- Moreira, K. C. C. S. R., Xavier, T. P., Araújo, J. C. S., Santos, K. G., & Lira, T. S. (2022). Thermokinetic study of macadamia carpel pyrolysis using thermogravimetric analysis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 100(3), 577–587. <https://doi.org/10.1002/cjce.24188>.
- Morf, P., Hasler, P., & Nussbaumer, T. (2002). Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, 81(7), 843–853. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00216-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00216-2).
- Morgan, T. J., George, A., Boulamanti, A. K., Álvarez, P., Adanouj, I., Dean, C., Vassilev, S. V., Baxter, D., & Andersen, L. K. (2015). Quantitative x-ray fluorescence analysis of biomass (Switchgrass, corn stover, eucalyptus, beech, and pine wood) with a typical commercial multi-element method on a wd-xrf spectrometer. *Energy & Fuels*, 29(3), 1669–1685. <https://doi.org/10.1021/ef502380x>.
- Mortensen, P. M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P. A., Knudsen, K. G., & Jensen, A. D. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 407(1–2), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>.
- Moss, G. P., Smith, P. A. S., & Tavernier, D. (1995). Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, 67(8–9), 1307–1375. <https://doi.org/10.1351/pac199567081307>.
- Motghare, K. A., Rathod, A. P., Wasewar, K. L., & Labhsetwar, N. K. (2016). Comparative study of different waste biomass for energy application. *Waste Management*, 47, 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.032>.
- Moura, Maria. (2002). Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de E. globulus. *Silva Lusitana*. 10. 207.
- Mujtaba, M., Fernandes Fraceto, L., Fazeli, M., Mukherjee, S., Savassa, S. M., Araujo De Medeiros, G., Do Espírito Santo Pereira, A., Mancini, S. D., Lipponen, J., & Vilaplana, F. (2023). Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: A review

- with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics. *Journal of Cleaner Production*, 402, 136815. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136815>.
- Nacken, M., Ma, L., Heidenreich, S., Verpoort, F., & Baron, G. V. (2012). Development of a catalytic ceramic foam for efficient tar reforming of a catalytic filter for hot gas cleaning of biomass-derived syngas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.027>.
- Nandhini, R., Berslin, D., Sivaprakash, B., Rajamohan, N., & Vo, D.-V. N. (2022). Thermochemical conversion of municipal solid waste into energy and hydrogen: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(3), 1645–1669. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01410-3>.
- Naqvi, S. R., Tariq, R., Shahbaz, M., Naqvi, M., Aslam, M., Khan, Z., Mackey, H., McKay, G., & Al-Ansari, T. (2021). Recent developments on sewage sludge pyrolysis and its kinetics: Resources recovery, thermogravimetric platforms, and innovative prospects. *Computers & Chemical Engineering*, 150, 107325. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107325>.
- Nardella, F., Bellavia, S., Mattonai, M., & Ribechini, E. (2021). Co-pyrolysis of wood and plastic: Evaluation of synergistic effects and kinetic data by evolved gas analysis-mass spectrometry (Ega-ms). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159, 105308. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105308>.
- Nastase, S. A. F., Cnudde, P., Vanduyfhuys, L., De Wispelaere, K., Van Speybroeck, V., Catlow, C. R. A., & Logsdail, A. J. (2020). Mechanistic insight into the framework methylation of h-zsm-5 for varying methanol loadings and si/al ratios using first-principles molecular dynamics simulations. *ACS Catalysis*, 10(15), 8904–8915. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01454>.
- Navarro, R. M., Guil-Lopez, R., Fierro, J. L. G., Mota, N., Jiménez, S., Pizarro, P., Coronado, J. M., & Serrano, D. P. (2018). Catalytic fast pyrolysis of biomass over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors: Influence of Mg/Al ratio. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 134, 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.07.001>.
- Neikov, O. D., & Yefimov, N. A. (2019). Powder characterization and testing. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders* (p. 3–62). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00001-4>.
- Nemet, Y. K. S., Rambo, M. K. D., Nemet, F. E., & Gregório, S. R. (2021). Obtenção de biocarvões ativados a partir de resíduos de biomassa de baru (*Dipteryx alata* Vog) e sua aplicação como adsorventes. *DESAFIOS - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins*, 8(1), 130–136. <https://doi.org/10.20873/uftv8-9984>.
- Nesterov, N. S., Pakharukova, V. P., Philippov, A. A., Prosvirin, I. P., Shalygin, A. S., & Martyanov, O. N. (2023). Reductive transformation of o-, n-, s-containing aromatic compounds under hydrogen transfer conditions: Effect of the process on the ni-based catalyst. *Molecules*, 28(20), 7041. <https://doi.org/10.3390/molecules28207041>.
- NGB – National Geographic Brasil (2023). *O que é o bioma Cerrado?* (2023, março 30). National Geographic. <https://www.nationalgeographicbrasil.com/meio-ambiente/2023/03/o-que-e-o-bioma-cerrado>.
- Nhuchhen, D. R. (2016). Prediction of carbon, hydrogen, and oxygen compositions of raw and torrefied biomass using proximate analysis. *Fuel*, 180, 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.058>.

- Nishchakova, A. D., Bulusheva, L. G., & Bulushev, D. A. (2023). Supported ni single-atom catalysts: Synthesis, structure, and applications in thermocatalytic reactions. *Catalysts*, 13(5), 845. <https://doi.org/10.3390/catal13050845>.
- Nogueira, G. (2020). Carbonização hidrotérmica de resíduos de acerola (*Malpighia emarginata* d. C.): Estudo de otimização, caracterização do hidrocarvão e aplicação. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.249>.
- Nogueira, G. D. R., Duarte, C. R., & Barrozo, M. A. S. (2019). Hydrothermal carbonization of acerola (*Malpighia emarginata* d. C.) wastes and its application as an adsorbent. *Waste Management*, 95, 466–475. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.039>.
- Nolasco, A., Squillante, J., Velotto, S., D'Auria, G., Ferranti, P., Mamone, G., Errico, M. E., Avolio, R., Castaldo, R., Cirillo, T., & Esposito, F. (2022). Valorization of coffee industry wastes: Comprehensive physicochemical characterization of coffee silverskin and multipurpose recycling applications. *Journal of Cleaner Production*, 370, 133520. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133520>.
- Oh, S., Choi, H. S., Choi, I.-G., & Choi, J. W. (2017). Evaluation of hydrodeoxygenation reactivity of pyrolysis bio-oil with various Ni-based catalysts for improvement of fuel properties. *RSC Advances*, 7(25), 15116–15126. <https://doi.org/10.1039/C7RA01166K>.
- Oliveira, E. B., & Pinto Junior, J. E. (2021). *O eucalipto e a Embrapa: Quatro décadas de pesquisa e desenvolvimento*. Brasília, DF: Embrapa, 2021. <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/1131510>.
- Oliveira, F. C., Srinivas, K., Helms, G. L., Isern, N. G., Cort, J. R., Gonçalves, A. R., & Ahring, B. K. (2018). Characterization of coffee (*Coffea arabica*) husk lignin and degradation products obtained after oxygen and alkali addition. *Bioresource Technology*, 257, 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.041>.
- Oliveira, T. J. P. (2015). Pirólise rápida de casca de soja: Desenvolvimento do reator de leito fluidizado, análise do bio-óleo produzido e do vapor obtido na pirólise analítica. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2015.120>.
- Onokwai, A. O., Ajisegiri, E. S. A., Okokpuije, I. P., Ibikunle, R. A., Oki, M., & Dirisu, J. O. (2022). Characterization of lignocellulose biomass based on proximate, ultimate, structural composition, and thermal analysis. *Materials Today: Proceedings*, 65, 2156–2162. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.313>.
- Osatiashtiani, A., Zhang, J., Stefanidis, S. D., Zhang, X., & Bridgwater, A. V. (2022). The mechanism for catalytic fast pyrolysis of levoglucosan, furfural and furan over HZSM-5: An experimental and theoretical investigation. *Fuel*, 328, 125279. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125279>.
- Osman, A. I., Farghali, M., Ihara, I., Elgarahy, A. M., Ayyad, A., Mehta, N., Ng, K. H., Abd El-Monaem, E. M., Eltaweil, A. S., Hosny, M., Hamed, S. M., Fawzy, S., Yap, P.-S., & Rooney, D. W. (2023). Materials, fuels, upgrading, economy, and life cycle assessment of the pyrolysis of algal and lignocellulosic biomass: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 21(3), 1419–1476. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01573-7>.
- Otero Areán, C., Turnes Palomino, G., Geobaldo, F., & Zecchina, A. (1996). Characterization of gallosilicate mfi-type zeolites by ir spectroscopy of adsorbed probe molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(16), 6678–6690. <https://doi.org/10.1021/jp952952a>.
- Ou, X., Wu, C., Shi, K., Hardacre, C., Zhang, J., Jiao, Y., & Fan, X. (2020). Structured ZSM-5/SiC foam catalysts for bio-oils upgrading. *Applied Catalysis A: General*, 599, 117626. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117626>.

- Ouellette, R. J., & Rawn, J. D. (2015). Alkanes and cycloalkanes. Em *Principles of Organic Chemistry* (p. 65–94). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802444-7.00003-3>.
- Ozbay, N., Pütün, A. E., & Pütün, E. (2006). Bio-oil production from rapid pyrolysis of cottonseed cake: Product yields and compositions. *International Journal of Energy Research*, 30(7), 501–510. <https://doi.org/10.1002/er.1165>.
- Pahnila, M., Koskela, A., Sulasalmi, P., & Fabritius, T. (2023). A review of pyrolysis technologies and the effect of process parameters on biocarbon properties. *Energies*, 16(19), 6936. <https://doi.org/10.3390/en16196936>.
- Parikh, J., Channiwala, S. A., & Ghosal, G. K. (2005). A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, 84(5), 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>.
- Parikh, J., Channiwala, S. A., & Ghosal, G. K. (2007). A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. *Fuel*, 86(12–13), 1710–1719. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.029>.
- Partata, A. R. (2007). Construção e estudo das condições de operação de uma unidade de pirólise para pneumáticos inservíveis. Dissertação de Mestrado. *Universidade federal de Uberlândia*. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15106>.
- Patai, S., & Rappoport, Z. (Orgs.). (1992). *Alkanes and cycloalkanes*(1992). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470034378>.
- Paula, L. E. R., Trugilho, P. F., Napoli, A., & Bianchi, M. L. (2011). Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. *CERNE*, 17(2), 237–246. <https://doi.org/10.1590/S0104-77602011000200012>.
- Pereira, B. L. C., Carneiro, A. C. O., Carvalho, A. M. M. L., Colodette, J. L., Oliveira, A. C., & Fontes, M. P. F. (2013). Influence of chemical composition of eucalyptus wood on gravimetric yield and charcoal properties. *BioResources*, 8(3), 4574–4592. <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.4574-4592>.
- Pighinelli, A. L. M. T., Nakai, D. K., Schultz, E. L., Damaso, M. C. T., & Gambetta, R. (2018). Processos termoquímicos aplicados à biomassa florestal. *EMBRAPA*, 1ª edição, 38.
- Pimenta, F. S. (2022). Pirólise de bagaço de malte assistida por micro-ondas. Dissertação de Mestrado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.77>.
- Pimenta, F., Filho, E., Diniz, Â., & Barrozo, M. A. S. (2023). Catalytic microwave-assisted pyrolysis of the main residue of the brewing industry. *Catalysts*, 13(8), 1170. <https://doi.org/10.3390/catal13081170>.
- Pinto, M. B., Soares, A. L., Mella Orellana, A., Duarte, H. A., & de Abreu, H. A. (2017). Structural, electronic, and thermodynamic properties of the t and b phases of niobia: First-principle calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(12), 2399–2409. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b11383>.
- Pollard, A. S., Rover, M. R., & Brown, R. C. (2012). Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.10.007>.
- Poletto, M., Zattera, A. J., Forte, M. M. C., & Santana, R. M. C. (2012). Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology*, 109, 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.122>.

- Portal da Macauba (2020). Macauba is a palm tree used from its fruits to its wood. Accessed on 10/24/2023, <http://www.portalmacauba.com.br/2020/05/macauba-e-uma-palmeira-aproveitada.html>.
- Prabhakara, H. M., Bramer, E. A., & Brem, G. (2022). Hydrotalcite as a deoxygenation catalyst in fast pyrolysis of biomass for the production of high-quality bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 161, 105431. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105431>.
- Pretsch, E., Bühlmann, P., & Badertscher, M. (2020). *Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-62439-5>.
- Promsampo, N., Chollacoop, N., & Pattiya, A. (2022). Effect of low-temperature hydrothermal treatment of HZSM-5 extrudates on the production of deeply-deoxygenated bio-oil via ex-situ catalytic fast pyrolysis of biomass. *Fuel*, 324, 124627. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124627>.
- Proskurina, S., Junginger, M., Heinimö, J., Tekinel, B., & Vakkilainen, E. (2019). Global biomass trade for energy— Part 2: Production and trade streams of wood pellets, liquid biofuels, charcoal, industrial roundwood and emerging energy biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 13(2), 371–387. <https://doi.org/10.1002/bbb.1858>.
- Ptáček, P. (2016). *Apatites and their synthetic analogues—Synthesis, structure, properties and applications*. InTech. <https://doi.org/10.5772/59882>.
- Qiu, B., Tao, X., Wang, J., Liu, Y., Li, S., & Chu, H. (2022). Research progress in the preparation of high-quality liquid fuels and chemicals by catalytic pyrolysis of biomass: A review. *Energy Conversion and Management*, 261, 115647. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115647>.
- Quantum Analytics. (2024). <https://www.lqa.com/resource/what-is-pyrolysis-and-how-do-pyrolyzers-work/>. Acessado em 06-04-2024.
- Quartey, G. A. (2015). Anatomical properties of three lesser utilised ghanaiian hardwood species. *Materials Sciences and Applications*, 6(12), 1111–1120. <https://doi.org/10.4236/msa.2015.612110>.
- Queneau, Y., & Han, B. (2022). Biomass: Renewable carbon resource for chemical and energy industry. *The Innovation*, 3(1), 100184. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100184>.
- Rade, L. L., Lemos, C. O. T., Barrozo, M. A. S., Ribas, R. M., Monteiro, R. D. S., & Hori, C. E. (2019). Optimization of esterification reaction over niobium phosphate in a packed bed tubular reactor. *Renewable Energy*, 131, 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.041>.
- Ram, M., & Mondal, M. K. (2022). Biomass gasification. *Biofuels and Bioenergy* (p. 253–276). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85269-2.00008-3>.
- Rambo, M., Rambo, M., Melo, P., De Oliveira, N., Nemet, Y., Scapin, E., Viana, G., & Bertuol, D. (2020). Sustainability of biorefinery processes based on baru biomass waste. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190169>.
- Rangel, M. C., Mayer, F. M., Carvalho, M. S., Saboia, G., & Andrade, A. M. (2023). Selecting catalysts for pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Biomass*, 3(1), 31–63. <https://doi.org/10.3390/biomass3010003>.
- Ratter, J. (1997). The brazilian cerrado vegetation and threats to its biodiversity. *Annals of Botany*, 80(3), 223–230. <https://doi.org/10.1006/anbo.1997.0469>.

- Raveendran, K., Ganesh, A., & Khilar, K. C. (1996). Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75(8), 987–998. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00030-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00030-0).
- Reis Filho, A. M. (2020). Pirólise rápida de bagaço de malte em leito de jorro: otimização, caracterização dos produtos e melhoramento do bio-óleo. Dissertação de Mestrado. *Universidade Federal de Uberlândia*.
- Rencoret, J., Kim, H., Evaristo, A. B., Gutiérrez, A., Ralph, J., & Del Río, J. C. (2018). Variability in lignin composition and structure in cell walls of different parts of macaúba (*acrocomia aculeata*) palm fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(1), 138–153. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04638>.
- Resende, K. A., Noronha, F. B., & Hori, C. E. (2020). Hydrodeoxygenation of phenol over metal supported niobia catalysts. *Renewable Energy*, 149, 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.061>.
- Reza, M., Iskakova, Z., Afroze, S., Kuterbekov, K., Kabyshev, A., Bekmyrza, K., Kubenova, M., Bakar, M., Azad, A., Roy, H., & Islam, M. (2023). Influence of catalyst on the yield and quality of bio-oil for the catalytic pyrolysis of biomass: A comprehensive review. *Energies*, 16(14), 5547. <https://doi.org/10.3390/en16145547>.
- Rezania, S., Oryani, B., Park, J., Hashemi, B., Yadav, K. K., Kwon, E. E., Hur, J., & Cho, J. (2019). Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications. *Energy Conversion and Management*, 201, 112155. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112155>.
- Ries, L. A. S., Gasparin, F. P., Silveira, J. H., Dorneles, R. H. T., & Sebben, V. H. A. (2021). Caracterização da biomassa residual da colheita de *eucalyptus saligna* para processos de conversão térmica. Em R. J. Oliveira, Recursos Naturais: Energia de biomassa florestal—Volume 2 (1o ed, p. 12–31). Editora Científica Digital. <https://doi.org/10.37885/211006428>.
- Robertson, G. (2021). Recycling of aseptic beverage cartons: A review. *Recycling*, 6(1), 20. <https://doi.org/10.3390/recycling6010020>.
- Rossi, A. S. (2017). Cinética de aquecimento e secagem, propriedades dielétricas e simulação computacional aplicado ao tratamento de cascalho de perfuração por microondas. Tese de Doutorado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2017.169>.
- Rossi, R. A. S. (2020). Hidropirólise solar da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* combinada com o precursor catalítico tipo Hidrotalcita. Dissertação de Mestrado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2008>.
- Rossi, R. A. S. (2024a). Microalgae *Schizochytrium Limacinum* pyrolysis in a tandem catalytic bed composed by hydrotalcite precursor and HZSM-5 zeolite in three different process configurations: Analytical, solar and microwave. Tese de Doutorado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2024.17>.
- Rossi, R. A. S., Barbosa, J. M., Barrozo, M. A. D. S., & Vieira, L. G. M. (2021). Catalytic solar hydrolysis of the *Chlamydomonas reinhardtii* microalgae. *Biomass and Bioenergy*, 152, 106183. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106183>.
- Rossi, R. A. S., Vieira, L. G. M., Hori, C. E., & Barrozo, M. A. S. (2024). Hydrocarbon generation through pyrolysis of high-lipid-content microalgae within a dual-catalyst bed. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 182, 106682. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106682>.

- Rossi, R. A. S., Dai, L., Barrozo, M. A. de S., Vieira, L. G. M., Hori, C. E., Cobb, K., Chen, P., & Ruan, R. (2023). Bio-fuel production from catalytic microwave-assisted pyrolysis of the microalgae *Schizochytrium limacinum* in a tandem catalytic bed. *Chemical Engineering Journal*, 478, 147223. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147223>.
- Rusu, A., Moga, I.-M., Uncu, L., & Hancu, G. (2023). The role of five-membered heterocycles in the molecular structure of antibacterial drugs used in therapy. *Pharmaceutics*, 15(11), 2554. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15112554>.
- Rutiaga-Quiñones, J. G., Pintor-Ibarra, L. F., Orihuela-Equihua, R., González-Ortega, N., Ramírez-Ramírez, M. A., Carillo-Parra, A., Carrillo-Ávila, N., Navarrete-García, M. A., Ruíz-Aquino, F., Rangel-Méndez, J. R., Hernández-Solís, J. J., & Luján-Álvarez, C. (2020). Characterization of Mexican waste biomass relative to energy generation. *BioResources*, 15(4), 8529–8553. <https://doi.org/10.15376/biores.15.4.8529-8553>.
- Rutkowski, P. (2013). Characteristics of bio-oil obtained by catalytic pyrolysis of beverage carton packaging waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 609–617. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.006>.
- Sá, S., Conceição, L. D., Rinaldi, M. M., Braga, M., & Junqueira, N. (2019). Caracterização físico-oleífera de frutos de genótipos de macaúba conservados em banco de germoplasma. *Agrotrópica (Itabuna)*, 31(1), 37–44. <https://doi.org/10.21757/0103-3816.2019v31n1p37-44>.
- Sadeghbeigi, R. (2012). Chemistry of fcc reactions. Em *Fluid Catalytic Cracking Handbook* (p. 125–135). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386965-4.00006-9>.
- Salema, A. A., Ting, R. M. W., & Shang, Y. K. (2019). Pyrolysis of blend (Oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. *Bioresource Technology*, 274, 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.014>.
- Saltiel, C., & Datta, A. K. (1999). Heat and mass transfer in microwave processing. Em *Advances in Heat Transfer* (Vol. 33, p. 1–94). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0065-2717\(08\)70303-4](https://doi.org/10.1016/S0065-2717(08)70303-4).
- Sano, S. M., Ribeiro, J. F., & Brito, M. A. de. (2004). *Baru: Biologia e uso*. <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/566595>.
- Santana Jr, A. (2018a). Efeito catalítico de zeólita ZSM-5 e ácido nióbio HY-340 na pirólise e hidropirólise de ligninas kraft industriais. Tese de Doutorado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2018.768>.
- Santana Jr, A., Carvalho, W. S., & Ataíde, C. H. (2018b). Catalytic effect of ZSM-5 zeolite and HY-340 niobic acid on the pyrolysis of industrial kraft lignins. *Industrial Crops and Products*, 111, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.023>.
- Santana Jr, A., Menezes, A. L., & Ataíde, C. H. (2019). Catalytic upgrading of fast hydropyrolysis vapors from industrial Kraft lignins using ZSM-5 zeolite and HY-340 niobic acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 144, 104720. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104720>.
- Santiago, G. D. L., Oliveira, I. G. D., Horst, M. A., Naves, M. M. V., & Silva, M. R. (2018). Peel and pulp of baru (*Dipteryx alata* vog.) provide high fiber, phenolic content and antioxidant capacity. *Food Science and Technology*, 38(2), 244–249. <https://doi.org/10.1590/1678-457x.36416>.

- Santos, G. E. S. (2023). Estudo da pirólise catalítica do bagaço de malte via micropirólise e leito de jorro: Caracterização dos produtos e otimização do rendimento e da qualidade do bio-óleo. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.99>.
- Santos, G. E. S., Duarte, C. R., Hori, C. E., & Barrozo, M. A. S. (2024). Catalytic pyrolysis of brewer's spent grain in spouted bed reactor using calcium oxide for upgrading oil. *Journal of the Energy Institute*, 114, 101586. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101586>.
- Santos, G. E. S., Oliveira, C. C., Moura, L. G., Hori, C. E., & Barrozo, M. A. S. (2025). From brewers' waste to fuel precursors: Catalytic pyrolysis of BSG using CaO and Nb₂O₅-based catalysts for enhanced hydrocarbon production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 185, 106882. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106882>.
- Santos, K. G. (2011). Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: Fluidodinâmica e cinética do processo. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2011.41>.
- Santos, K. G., Campos, A. V. P., Ferreira, L. V., Santana, R. C., & Barrozo, M. A. S. (2013). Fluid dynamics of a sand-biomass mixture in a spouted-bed reactor for fast pyrolysis. *Chemical Engineering & Technology*, 36(12), 2148–2154. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300356>.
- Santos, K. G., Lira, T. S., Murata, V. V., Giancesella, M., & Barrozo, M. A. S. (2010). Pyrolysis of sugarcane bagasse: A consecutive reactions kinetic model from tga experiments. *Materials Science Forum*, 660–661, 593–598. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.593>.
- Saravanan, A., Hemavathy, R. V., Sundararaman, T. R., Jeevanantham, S., Kumar, P. S., & Yaashikaa, P. R. (2020). Solid waste biorefineries. Em *Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts* (p. 3–17). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818996-2.00001-6>.
- Schmitt, C. C., Fonseca, F. G., Fraga, M. M. C., Wisniewski, A., Karp, S., Mello José, Á. H., Rodrigues, R. C. L. B., Moreira, R., Hirayama, D. E., Raffelt, K., & Dahmen, N. (2021). Thermochemical and catalytic conversion technologies for the development of brazilian biomass utilization. *Catalysts*, 11(12), 1549. <https://doi.org/10.3390/catal11121549>.
- Schönherr, J., Buchheim, J., Scholz, P., & Adelhelm, P. (2018). Boehm titration revisited (Part i): Practical aspects for achieving a high precision in quantifying oxygen-containing surface groups on carbon materials. *C*, 4(2), 21. <https://doi.org/10.3390/c4020021>.
- Seo, M. W., Lee, S. H., Nam, H., Lee, D., Tokmurzin, D., Wang, S., & Park, Y.-K. (2022). Recent advances of thermochemical conversion processes for biorefinery. *Bioresource Technology*, 343, 126109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126109>.
- Shcherban, N. D. (2017). Review on synthesis, structure, physical and chemical properties and functional characteristics of porous silicon carbide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 50, 15–28. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.02.002>.
- Shen, J., Zhu, S., Liu, X., Zhang, H., & Tan, J. (2010). The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. *Energy Conversion and Management*, 51(5), 983–987. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.039>.
- Shi, W., Lian, W., Tian, S., Gong, X., Yu, Q., Guo, Z., Zhang, X., Ma, B., Bian, R., Zheng, J., Cheng, K., & Pan, G. (2023). A review of agronomic and environmental properties of inorganic compounds in biochars. *Current Research in Environmental Sustainability*, 5, 100226. <https://doi.org/10.1016/j.crsust.2023.100226>.

- Shao, J., Yan, R., Chen, H., Yang, H., & Lee, D. H. (2010). Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Processing Technology*, 91(9), 1113–1118. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.03.023>.
- Siddiqui, M. Z., Han, T. U., Park, Y.-K., Kim, Y.-M., & Kim, S. (2020). Catalytic pyrolysis of tetra pak over acidic catalysts. *Catalysts*, 10(6), 602. <https://doi.org/10.3390/catal10060602>.
- Sierra-Jimenez, V., Mathews, J. P., Yoo, P., Budai, A., Chejne, F., Dufour, A., & Garcia-Perez, M. (2024). Biochar data into structure: A methodology for generating large-scale atomistic representations. *Carbon*, 228, 119391. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119391>.
- Sikarwar, V. S., Zhao, M., Fennell, P. S., Shah, N., & Anthony, E. J. (2017). Progress in biofuel production from gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 61, 189–248. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.001>.
- Silva, A. C. R. (2020b). Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho: Seletividade dos catalisadores HZSM-5 e H β para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.293>.
- Silva, F. T. M. (2019). Valorização da madeira *Eucalyptus sp.* via pirólise: Caracterização e rendimentos dos produtos. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2019.323>.
- Silva, O. M. D. C., Hernández, M. M., Araujo, G. D. C. R., Cunha, F. L., Evangelista, D. V. D. P., Leles, P. S. D. S., & Melo, L. A. D. (2020a). Potencial uso da casca de café como constituinte de substrato para produção de mudas de espécies florestais. *Ciência Florestal*, 30(4), 1161–1175. <https://doi.org/10.5902/1980509842500>.
- Silva, M. T., Silva, D. P. S., Silva, J. G., Resende, M. M., Cardoso, V. L., & Ma, W. (2025). Extraction of lithium and manganese ions from spent coin batteries: A new environmentally friendly approach. *Journal of Cleaner Production*, 495, 145015. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145015>.
- Simão, B. L. (2017). Pirólise de *Spirulina maxima*: Valores de energia de ativação e catálise in-situ aumentando a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2018.89>.
- Simão, B. L., Santana Júnior, J. A., Chagas, B. M. E., Cardoso, C. R., & Ataíde, C. H. (2018). Pyrolysis of *Spirulina maxima*: Kinetic modeling and selectivity for aromatic hydrocarbons. *Algal Research*, 32, 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.04.007>.
- Singh, R. K., Patil, T., & Sawarkar, A. N. (2020). Pyrolysis of garlic husk biomass: Physico-chemical characterization, thermodynamic and kinetic analyses. *Bioresource Technology Reports*, 12, 100558. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100558>.
- Soares Júnior, M. S., Caliari, M., Torres, M. C. L., Vera, R., Teixeira, J. de S., & Alves, L. C. (2007). Qualidade de biscoitos formulados com diferentes teores de farinha de amêndoa de baru(*Dipteryx alata* Vog.). *Pesquisa Agropecuária Tropical*, 51–56. <https://revistas.ufg.br/pat/article/view/1869>.
- Socrates, G. (2004). *Infrared and raman characteristic group frequencies: Tables and charts*. John Wiley & Sons.
- Søndergaard, M. (2009). Redox potential. Em *Encyclopedia of Inland Waters* (p. 852–859). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00115-0>.
- Speight, J. G. (2015). *Handbook of coal analysis* (1^o ed). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119037699>.

- Staš, M., Auersvald, M., Kejla, L., Vrtiška, D., Kroufek, J., & Kubička, D. (2020). Quantitative analysis of pyrolysis bio-oils: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 126, 115857. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115857>.
- Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Pilavachi, P. A., Fougret, C. M., Jordan, E., & Lappas, A. A. (2016). Catalyst hydrothermal deactivation and metal contamination during the in situ catalytic pyrolysis of biomass. *Catalysis Science & Technology*, 6(8), 2807–2819. <https://doi.org/10.1039/C5CY02239H>.
- Stöcker, M. (2023). Perspectives for thermochemical conversions of lignocellulosic biomass. *Small*, 2302495. <https://doi.org/10.1002/sml.202302495>.
- Sun, T., Chen, Z., Wang, R., Yang, Y., Zhang, L., Li, Y., Liu, P., & Lei, T. (2023). Influences of the reaction temperature and catalysts on the pyrolysis product distribution of lignocellulosic biomass (Aspen wood and rice husk). *Polymers*, 15(14), 3104. <https://doi.org/10.3390/polym15143104>.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>.
- Tanabe, K., & Okazaki, S. (1995). Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. *Applied Catalysis A: General*, 133(2), 191–218. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00205-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00205-7).
- Teixeira, H. M., Santos, S. B., Araujo, N. C. C., Silva, T. A. A., & Alves, N. M. C. (2020). Propriedades energéticas do endocarpo de baru (*Dipteryx alata vog.*)/energy properties of baru endocarp (*Dipteryx alata vog.*). *Brazilian Journal of Development*, 6(9), 72110–72119. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n9-599>.
- Teixeira, V. L., Carneiro, A. D. C. O., Evaristo, A. B., Homem de Faria, B. D. F., Donato, D. B., & De Magalhães, M. A. (2018). Potential of macauba epicarp (*Acrocomia aculeata* (jacq.) Lodd. Ex martius) for briquettes production. *Floresta*, 48(4), 563. <https://doi.org/10.5380/rf.v48i4.57397>.
- Thy, P., Barfod, G. H., Cole, A. M., Brown, E. L., Jenkins, B. M., & Leshner, C. E. (2017). Trace metal release during wood pyrolysis. *Fuel*, 203, 548–556. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.050>.
- Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: Pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19(1), 191–215. <https://doi.org/10.1007/s1157-020-09523-3>.
- Tong, L., Cai, B., Zhang, R., Feng, J., & Pan, H. (2021). In situ hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols with synergistic effect between the bimetal and nb2o5 support. *Frontiers in Energy Research*, 9, 746109. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.746109>.
- Trazzi, P. A., Higa, A. R., Dieckow, J., Mangrich, A. S., & Higa, R. C. V. (2018). Biocarvão: Realidade e potencial de uso no meio florestal. *Ciência Florestal*, 28(2), 875–887. <https://doi.org/10.5902/1980509832128>.
- Tsuge, S. (1995). Analytical pyrolysis—Past, present and future. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 32, 1–6. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(94\)00852-R](https://doi.org/10.1016/0165-2370(94)00852-R).
- UFU – Universidade Federal de Uberlândia. (2022). O Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFU atingiu nota máxima na CAPES. FEQ. Acessado em 13 de setembro de 2022, <http://www.feq.ufu.br/node/1363>.

- Vamvuka, D., Esser, K., & Marinakis, D. (2023). Characterization of pyrolysis products of forest residues and refuse-derived fuel and evaluation of their suitability as bioenergy sources. *Applied Sciences*, 13(3), 1482. <https://doi.org/10.3390/app13031482>.
- van Krevelen, D. W. Coal: Typology, Physics, Chemistry, Constitution. Elsevier, 1993.
- Veloso, C. R. R. (2017). Estudo sobre pirólise de microalgas. Trabalho de Conclusão. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/36514>.
- Vermeire, F. H., Yang, J., Cao, C., Liu, Z., Marin, G. B., & Van Geem, K. M. (2021). Thermal decomposition of furans with oxygenated substituents: A combined experimental and quantum chemical study. *Proceedings of the Combustion Institute*, 38(1), 699–707. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.124>.
- Viana, H. N. A. C., Sganzerla, W. G., Castro, L. E. N., & Veeck, A. P. de L. (2023). Characterization of baru (*Dipteryx alata* Vog.) and application of its agro-industrial by-product in the formulation of cookies. *Journal of Agriculture and Food Research*, 12, 100577. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100577>.
- Viana, J. H. M., Teixeira, W. G., & Donagemma, G. K. (2017). Manual de métodos de análise de solo (3a ed). EMBRAPA. <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1085209/manual-de-metodos-de-analise-de-solo>.
- Vichaphund, S., Sricharoenchaikul, V., & Atong, D. (2017). Industrial waste derived CaO-based catalysts for upgrading volatiles during pyrolysis of Jatropha residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 568–575. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.017>.
- Vilas-Boas, A. C. M., Tarelho, L. A. C., Moura, J. M. O., Gomes, H. G. M. F., Marques, C. C., Pio, D. T., Nunes, M. I. S., & Silvestre, A. J. D. (2025). Methodologies for bio-oil characterization from biomass pyrolysis: A review focused on GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 185, 106850. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106850>.
- Vollmer, M. (2004). Physics of the microwave oven. *Physics Education*, 39(1), 74–81. <https://doi.org/10.1088/0031-9120/39/1/006>.
- Waters, C. L., Janupala, R. R., Mallinson, R. G., & Lobban, L. L. (2017). Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental study of residence time and temperature effects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126, 380–389. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.05.008>.
- Wang, C., Ma, Y., & Zhu, X. (2023a). Effect of quantitative heat transfer performance on the separation and enrichment of bio-oil components during the selective condensation of biomass pyrolysis vapors. *Fuel Processing Technology*, 243, 107671. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107671>.
- Wang, D., Xiao, R., Zhang, H., & He, G. (2010). Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA–FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.008>.
- Wang, Q., Zhang, X., Sun, S., Wang, Z., & Cui, D. (2020). Effect of cao on pyrolysis products and reaction mechanisms of a corn stover. *ACS Omega*, 5(18), 10276–10287. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03945>.
- Wang, W., Gu, Y., Zhou, C., & Hu, C. (2022). Current challenges and perspectives for the catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-value products. *Catalysts*, 12(12), 1524. <https://doi.org/10.3390/catal12121524>.
- Wang, W., Lemaire, R., Bensakhria, A., & Luart, D. (2022a). Review on the catalytic effects of alkali and alkaline earth metals (Aaems) including sodium, potassium, calcium and

- magnesium on the pyrolysis of lignocellulosic biomass and on the co-pyrolysis of coal with biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 163, 105479. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105479>
- Wang, Y., & Wu, J. J. (2023). Thermochemical conversion of biomass: Potential future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 187, 113754. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113754>.
- Wang, J., Shi, F., Liu, C., Lu, Y., Lin, X., Hou, D., Li, J., Wang, D., Zheng, Z., & Zheng, Y. (2023b). Efficient and stable Ni-supported novel porous Ca-Mg-Al complex oxide catalyst for catalytic pyrolysis of oleic acid into gasoline-kerosene rich production using methanol as a hydrogen donor: Synthesis methods and process optimization. *Fuel Processing Technology*, 241, 107623. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107623>.
- Wang, Y., Jiang, L., Dai, L., Yu, Z., Liu, Y., Ruan, R., Fu, G., Zhou, Y., Fan, L., Duan, D., & Zhao, Y. (2018). Microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of soybean straw and soapstock for bio-oil production using SiC ceramic foam catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 133, 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.04.018>.
- Wienhage, G. H., Ramos, E. S., Chiarello, L. M., Botton, V., & Wiggers, V. R. (2021). Acidity reduction of bio-oil by methylic esterification reactions. *Angolan Mineral, Oil & Gas Journal*, 2(2), 21–27. <https://doi.org/10.47444/amogj.v2i2.4>.
- Wilkes, H., & Schwarzbauer, J. (2010). Hydrocarbons: An introduction to structure, physico-chemical properties and natural occurrence. Em K. N. Timmis (Org.), *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology* (p. 1–48). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-77587-4_1.
- Wiśniowski, R., Skrzypaszek, K., & Małachowski, T. (2020). Selection of a suitable rheological model for drilling fluid using applied numerical methods. *Energies*, 13(12), 3192. <https://doi.org/10.3390/en13123192>.
- Wu, Y., Lv, Y., Wang, R., Bao, L., Zhang, Z., Shi, D., Zhang, A., Zhang, Y., Liu, Q., Wu, Q., Shi, D., Chen, K., Jiang, G., & Li, H. (2024). Unraveling the structure–activity–stability relationship over gallium-promoted hzsm-5 nanocrystalline aggregates for propane aromatization. *Langmuir*, 40(23), 11998–12008. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c00544>.
- Xavier, T. P. (2016). Contribuições para a pirólise da casca de macadâmnia em leito de jorro cônico. Tese de Doutorado. *Universidade Federal de Uberlândia*. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2016.80>.
- Xu, T., & Bhattacharya, S. (2019). Mineral transformation and morphological change during pyrolysis and gasification of victorian brown coals in an entrained flow reactor. *Energy & Fuels*, 33(7), 6134–6147. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00924>.
- Yan, L.-J., Bai, Y.-H., Kong, X.-J., & Li, F. (2016). Effects of alkali and alkaline earth metals on the formation of light aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.001>.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- Yang, H., & Chen, H. (2015). Biomass gasification for synthetic liquid fuel production. *Em Gasification for Synthetic Fuel Production* (p. 241–275). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-802-3.00011-4>.

- Yang, J., (Sophia) He, Q., & Yang, L. (2019a). A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass. *Applied Energy*, 250, 926–945. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.033>.
- Yang, M., Shao, J., Yang, H., Zeng, K., Wu, Z., Chen, Y., Bai, X., & Chen, H. (2019b). Enhancing the production of light olefins and aromatics from catalytic fast pyrolysis of cellulose in a dual-catalyst fixed bed reactor. *Bioresource Technology*, 273, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.005>.
- Yang, S., Liang, J., Wang, S., & Wang, H. (2021). High-fidelity investigation of thermochemical conversion of biomass material in a full-loop circulating fluidized bed gasifier. *Energy*, 224, 120093. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120093>.
- Yang, W., Kim, K.-H., & Lee, J. (2022). Upcycling of decommissioned wind turbine blades through pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*, 376, 134292. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134292>.
- Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., Wang, H., Ok, Y. S., Jiang, Y., & Gao, B. (2019). Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 366, 608–621. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>.
- Yin, C.-Y. (2011). Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, 90(3), 1128–1132. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031>.
- Yin, J., Qin, C., Feng, B., Ge, L., Luo, C., Liu, W., & An, H. (2014). Calcium looping for CO₂ capture at a constant high temperature. *Energy & Fuels*, 28(1), 307–318. <https://doi.org/10.1021/ef401399c>.
- Yusuf, A. A., & Inambao, F. L. (2020). Characterization of Ugandan biomass wastes as the potential candidates towards bioenergy production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 117, 109477. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109477>.
- Zainan, N. H., Srivatsa, S. C., Li, F., & Bhattacharya, S. (2018). Quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of microalgae *Chlorella vulgaris*. *Fuel*, 223, 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.166>.
- Zhai, Y., Xia, X., Wang, H., & Lin, H. (2020). Effect of suspended particles with different grain sizes on the bioaccumulation of PAHs by zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*, 242, 125299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125299>.
- Zhang, B., Zhang, L., Yang, Z., & He, Z. (2017b). An experiment study of biomass steam gasification over NiO/Dolomite for hydrogen-rich gas production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1), 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.044>.
- Zhang, H. R., Li, S., Kelly, K. E., & Eddings, E. G. (2017a). Underground in situ coal thermal treatment for synthetic fuels production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 1–32. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.003>.
- Zhang, H., Wu, J., Qin, Z., & Luo, Y. (2022). The effect of bio-oil on high-temperature performance of bio-oil recycled asphalt binders. *Journal of Renewable Materials*, 10(4), 1025–1037. <https://doi.org/10.32604/jrm.2022.017483>.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y. (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, 48(1), 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>.
- Zhang, Q., Hu, J., & Lee, D.-J. (2016). Microbial fuel cells as pollutant treatment units: Research updates. *Bioresource Technology*, 217, 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.006>.

- Zhang, Y., Chen, P., Liu, S., Peng, P., Min, M., Cheng, Y., Anderson, E., Zhou, N., Fan, L., Liu, C., Chen, G., Liu, Y., Lei, H., Li, B., & Ruan, R. (2017a). Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis – A review. *Bioresource Technology*, 230, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.046>.
- Zhang, Y., Cui, H., Yi, W., Song, F., Zhao, P., Wang, L., & Cui, J. (2017). Highly effective decarboxylation of the carboxylic acids in fast pyrolysis oil of rice husk towards ketones using CaCO_3 as a recyclable agent. *Biomass and Bioenergy*, 102, 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.04.004>.
- Zhang, Z., Lahive, C. W., Zijlstra, D. S., Wang, Z., & Deuss, Peter. J. (2019). Sequential catalytic modification of the lignin α -ethoxylated β -o-4 motif to facilitate c–o bond cleavage by ruthenium-xantphos catalyzed hydrogen transfer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, acssuschemeng.9b01193. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01193>.
- Zhao, J., Xiuwen, W., Hu, J., Liu, Q., Shen, D., & Xiao, R. (2014). Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.006>.
- Zheng, Y., Wang, J., Wang, D., & Zheng, Z. (2022). Advanced catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapor to bio-aromatics hydrocarbon: A review. *Applications in Energy and Combustion Science*, 10, 100061. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100061>.
- Zhou, C.-W., Farooq, A., Yang, L., & Mebel, A. M. (2022). Combustion chemistry of alkenes and alkadienes. *Progress in Energy and Combustion Science*, 90, 100983. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100983>.

APÊNDICE A

Efeito das variáveis independentes T(°C) e FC% para cada catalisador estudado na micro pirólise analítica.

Catalisador	Fator		Efeito	<i>p</i>	Coefficiente	R ²
CaO	Média		15,361	0,00435	15,361	0,988
	(1) T°C	L	40,029	0,00011	20,014	
	T°C	Q	27,131	0,00149	13,565	
	(2) FC%	L	13,173	0,00742	6,586	
	FC%	Q	1,882	0,61347	0,941	
	1L by 2L		0,800	0,84088	0,400	
PO	Média		50,933	0,00061	50,933	0,970
	(1) T°C	L	52,795	0,00053	26,398	
	T°C	Q	-10,315	0,20936	-5,157	
	(2) FC%	L	4,995	0,38982	2,498	
	FC%	Q	-33,629	0,00774	-16,815	
	1L by 2L		0,350	0,96439	0,175	
Nb ₂ O ₅	Média		11,810	0,00249	11,810	0,990
	(1) T°C	L	33,070	0,00005	16,535	
	T°C	Q	12,888	0,00507	6,444	
	(2) FC%	L	0,470	0,79991	0,235	
	FC%	Q	-4,335	0,12924	-2,167	
	1L by 2L		-2,550	0,35982	-1,275	
NiNb ₂ O ₅	Média		7,640	0,29197	7,640	0,917
	(1) T°C	L	30,425	0,00846	15,212	
	T°C	Q	13,934	0,17032	6,967	
	(2) FC%	L	22,315	0,02359	11,158	
	FC%	Q	21,254	0,06076	10,627	
	1L by 2L		-9,200	0,36018	-4,600	

APÊNDICE B

Efeito das variáveis independentes T(°C) e FC% para cada catalisador estudado na micro pirólise analítica, sendo que apenas os parâmetros estatisticamente significativos são apresentados.

Catalisador	Fator		Efeito	<i>p</i>	Coefficiente	R ²
CaO	Média		16,453	0,00003	16,453	0,987
	(1) T°C	L	40,025	0,00000	20,013	
	T°C	Q	26,302	0,00006	13,151	
	(2) FC%	L	13,173	0,00106	6,586	
PO	Média		45,031	0,00000	45,031	0,946
	(1) T°C	L	52,858	0,00002	26,429	
	FC%	Q	-29,237	0,00215	-14,619	
Nb ₂ O ₅	Média		9,295	0,00017	9,295	0,979
	(1) T°C	L	33,078	0,00000	16,539	
	T°C	Q	14,796	0,00039	7,398	
NiNb ₂ O ₅	Média		21,805	0,00061	21,805	0,747
	(1) T°C	L	30,356	0,00808	15,178	
	(2) FC%	L	22,315	0,03050	11,158	

APÊNDICE C

Espectrometria de Fluorescência de RX dos catalisadores.

Formula	Z	CaO	Resíduo de Mineração	Nb ₂ O ₅	NiONb ₂ O ₅	Zeólita	Espuma SiC
Na ₂ O	11	--	--	--	--	14,96%	0,02%
MgO	12	1,11%	0,95%	--	--	2,04%	--
Al ₂ O ₃	13	0,16%	1,79%	--	--	24,26%	3,31%
SiO ₂	14	0,55%	10,82%	--	--	43,00%	25,21%
P ₂ O ₅	15	0,13%	17,31%	--	--	0,17%	--
SO ₃	16	--	1,06%	--	--	--	0,03%
Cl	17	0,05%	--	--	--	--	--
K ₂ O	19	--	--	--	--	0,16%	0,01%
CaO	20	79,60%	22,43%	0,06%	0,05%	0,74%	0,14%
TiO ₂	22	--	8,13%	--	--	0,10%	0,03%
V ₂ O ₅	23	--	--	--	--	--	0,04%
Cr ₂ O ₃	24	--	0,08%	--	--	--	--
MnO	25	--	0,59%	--	--	--	0,02%
Fe ₂ O ₃	26	0,09%	29,38%	0,06%	0,07%	0,70%	0,27%
CoO	27	--	--	--	--	--	0,05%
NiO	28	--	0,04%	--	3,98%	--	0,01%
CuO	29	0,02%	0,04%	0,05%	0,04%	0,02%	0,01%
ZnO	30	0,01%	0,07%	0,01%	--	--	--
As ₂ O ₃	33	--	0,01%	--	--	--	--
Br	35	0,60%	0,17%	0,28%	0,18%	--	--
SrO	38	0,22%	0,61%	--	--	--	--
Y ₂ O ₃	39	--	0,03%	0,04%	0,04%	--	--
ZrO ₂	40	0,00%	0,38%	--	0,70%	--	0,02%
Nb ₂ O ₅	41	--	0,42%	99,24%	94,57%	--	--
MoO ₃	42	--	--	0,26%	0,21%	--	--
Ru	44	0,03%	--	--	--	--	--
BaO	56	--	4,19%	--	--	--	--
La ₂ O ₃	57	--	0,37%	--	0,16%	0,15%	--
Pr ₆ O ₁₁	59	--	3 PPM	--	--	--	--
WO ₃	74	--	--	--	--	--	0,70%
ThO ₂	90	--	0,05%	--	--	--	--

APÊNDICE D

Compostos identificados no bio-óleo obtido durante a pirólise não catalítica

Os valores correspondem a percentagem da área do composto

Nota: “--” refere-se a composto não detectado.

Espécie	Composto Identificado	479°C	500°C	550°C	600°C	621°C
Ácido	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-undecyl-	--	--	--	0,46	0,23
Ácido	Hexadecanenitrile	--	--	--	--	0,07
Ácido	n-Decanoic acid	--	--	0,23	--	--
Ácido	n-Hexadecanoic acid	29,45	38,05	24,08	26,22	24,84
Ácido	Oleanitrile	--	0,12	--	0,20	0,43
Ácido	Oleic Acid	31,42	19,23	27,36	21,33	20,10
Ácido	Palmitoyl chloride	--	0,11	--	0,12	0,08
Álcool	1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl-	--	0,09	--	--	--
Álcool	1-Eicosanol	0,23	--	--	--	--
Álcool	1-Heptacosanol	--	0,13	--	--	--
Álcool	1-Heptatriacotanol	--	--	--	0,07	--
Álcool	1-Tetradecanol	--	--	--	--	0,23
Álcool	9,12,15-Octadecatrien-1-ol, (Z,Z,Z)-	--	--	0,25	--	--
Álcool	cis-9-Tetradecen-1-ol	--	--	--	--	0,15
Álcool	E-7-Tetradecenol	0,43	--	--	--	0,20
Álcool	Z-(13,14-Epoxy)tetradec-11-en-1-ol acetate	--	1,09	--	--	--
Álcool	Z,Z-3,13-Octadecadien-1-ol	--	0,14	--	--	--
Álcool	Z-2-Octadecen-1-ol acetate	--	--	--	1,14	--
Aldeído	9-Undecenal, 2,10-dimethyl-	--	--	--	0,27	--
Amida	13-Docosenamide, (Z)-	0,15	--	--	--	--
Amida	Hexadecanamide	0,43	0,29	0,20	0,47	0,35
Amina	2,3,5-Trimethylanizole	--	--	0,66	--	--
Amina	N-Methyldodecanamide	--	0,26	--	0,23	0,24
Amina	Octanamide, N,N-dimethyl-	--	--	--	0,11	0,07
Cetona	2-Heptadecanone	0,37	0,32	0,34	0,12	0,41
Cetona	2-Nonadecanone	0,18	0,37	--	0,72	0,88
Cetona	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	0,14	--	--	--	--
Cetona	4-Heneicosanone, 1-cyclopentyl-	--	--	--	0,10	0,11
Cetona	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	0,48	0,75	0,42	0,23	0,71
Cetona	7-Hexadecanone	--	--	--	0,09	--
Cetona	7-Pentadecanone	0,26	--	--	--	--
Cetona	8-Octadecanone	0,13	--	--	0,07	0,08
Cetona	9-Heptadecanone	0,28	0,21	0,33	0,39	0,36
Cetona	Cyclopentadecanone	--	--	--	0,06	0,07
Cetona	Ethanone, 1-cyclododecyl-	--	--	0,68	--	--
Ester	(E)-9-Octadecenoic acid ethyl ester	4,23	--	--	--	--
Ester	1-Undecanol, acetate	--	--	--	0,23	--
Ester	2- Bromopropionic acid, pentadecyl ester	0,15	0,07	--	--	--
Ester	2,4-Hexadienedioic acid, 3-methyl-4-propyl-, dimethyl ester, (E,E)-	--	--	0,38	--	--

Ester	3-Methylbutyl hexadecanoate	--	0,17	--	0,22	0,13
Ester	6,9-Octadecadienoic acid, methyl ester	0,24	--	--	--	--
Ester	6-Octadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	--	1,91	1,75	2,07	--
Ester	8-Octadecenoic acid, methyl ester	--	7,11	--	--	--
Ester	9,11-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	--	--	0,26	--	--
Ester	9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester, (Z,Z,Z)-	--	--	--	0,06	0,24
Ester	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	--	--	--	0,29	--
Ester	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	0,63	0,79	0,84	0,81	0,72
Ester	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	8,53	--	9,01	10,86	11,95
Ester	Acetic acid, 3,7,11,15-tetramethyl-hexadecyl ester	0,21	--	--	--	0,09
Ester	Butyl citrate	--	--	0,30	--	--
Ester	Carbonic acid, monoamide, N-decyl-, decyl ester	--	--	1,04	--	--
Ester	Carbonic acid, tridecyl 2,2,2-trichloroethyl ester	0,15	--	--	--	--
Ester	cis-9-Hexadecenoic acid, heptyl ester	--	0,23	--	0,30	1,07
Ester	cis-9-Tetradecenoic acid, isobutyl ester	--	--	--	0,88	--
Ester	Decyl oleate	--	1,03	0,26	--	1,69
Ester	Elaidic acid, isopropyl ester	0,14	--	--	--	--
Ester	Ethyl 9-hexadecenoate	0,50	0,94	--	1,44	1,15
Ester	Ethyl Oleate	0,86	10,10	0,64	13,22	12,39
Ester	Glycerol 1-palmitate	--	--	--	--	0,21
Ester	Heneicosanoic acid, methyl ester	--	--	--	--	0,10
Ester	Hexadecanoic acid, 2-methylpropyl ester	--	0,80	--	0,22	0,45
Ester	Hexadecanoic acid, decyl ester	--	0,27	--	--	--
Ester	Hexadecanoic acid, ethyl ester	2,20	3,52	0,26	5,16	4,49
Ester	Hexadecanoic acid, methyl ester	3,19	2,76	3,78	4,36	3,59
Ester	Linoleic acid ethyl ester	--	--	--	--	0,58
Ester	Methyl 9-cis,11-trans-octadecadienoate	--	0,21	--	--	--
Ester	Methyl stearate	1,26	0,74	0,68	0,86	2,46
Ester	Octadecanoic acid, 10-oxo-, methyl ester	--	0,46	--	--	--
Ester	Octadecanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	--	--	--	--	0,21
Ester	Octadecanoic acid, ethyl ester	0,20	0,61	--	0,46	0,92
Ester	Oleic acid, butyl ester	0,13	--	--	--	0,25
Ester	Oxalic acid, butyl 2-isopropylphenyl ester	--	--	0,14	--	--
Ester	Pentacosanoic acid, methyl ester	--	--	--	0,09	--
Ester	Sulfurous acid, 2-propyl tetradecyl ester	0,20	--	--	--	--
Ester	Sulfurous acid, hexyl octyl ester	0,11	--	--	--	--
Ester	Sulfurous acid, octadecyl 2-propyl ester	--	--	--	--	0,25
Ester	Tetradecanoic acid, ethyl ester	--	--	--	0,05	--
Ester	Tridecanoic acid, 4,8,12-trimethyl-, methyl ester	--	--	--	0,06	--
Éter	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	0,55	0,22	--	--	--
Éter	Decyl isopropyl ether	--	0,08	--	--	--
Éter	Isopropyl tetradecyl ether	--	--	--	0,13	--
Éter	Nonyl tetradecyl ether	0,17	--	--	--	--
Fenol	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene	0,71	0,22	0,48	--	--
Fenol	Apocynin	--	--	0,26	--	--
Fenol	Creosol	--	--	0,54	--	--
Fenol	Eugenol	--	--	0,66	--	--
Fenol	p-Cresol	--	--	0,57	--	--
Fenol	Phenol	--	--	3,80	--	--

Fenol	Phenol, 2,3-dimethyl-	--	--	0,23	--	--
Fenol	Phenol, 2,4,5-trimethyl-	--	--	0,37	--	--
Fenol	Phenol, 2,5-dimethyl-	--	--	1,00	--	--
Fenol	Phenol, 2,6-dimethoxy-	1,57	0,29	1,36	--	--
Fenol	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	1,07	0,41	--	--	--
Fenol	Phenol, 2-methoxy-	--	--	1,69	--	--
Fenol	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	0,58	--	--	--	--
Fenol	Phenol, 2-methyl-	--	--	1,53	--	--
Fenol	Phenol, 3-ethyl-	0,20	--	1,60	--	--
Fenol	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-	--	--	0,29	--	--
Fenol	Phenol, 3-methyl-	--	--	2,26	--	--
Fenol	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	0,87	--	1,40	--	--
Fenol	trans-Isoeugenol	2,86	0,58	1,85	--	--
Furano	2(3H)-Furanone, 5-dodecyldihydro-	--	--	--	4,11	--
HC	1,7-Hexadecadiene	0,23	--	--	--	--
HC	10-Heneicosene (c,t)	--	--	--	--	0,14
HC	1-Heptadecene	0,23	--	--	--	0,21
HC	1-Nonadecene	--	--	--	0,06	--
HC	1-Pentadecene	--	--	0,45	--	--
HC	3-Heptadecene, (Z)-	0,75	0,34	0,23	--	--
HC	8-Heptadecene	--	--	--	1,19	--
HC	Anthracene, 9-dodecyltetradecahydro-	--	--	0,40	0,09	--
HC	Benzene, 1,1'-(1,2-propadienylidene)bis-	--	--	--	0,04	--
HC	Biphenylene	0,30	--	0,44	--	--
HC	Cetene	0,31	--	--	--	--
HC	Cyclododecene, (E)-	0,23	--	--	--	--
HC	Dodecane, 2-methyl-	--	0,29	--	--	--
HC	Dodecane, 4,6-dimethyl-	--	0,17	--	--	--
HC	Dodecane, 5-cyclohexyl-	0,44	--	--	--	--
HC	Eicosane	0,41	0,35	--	0,07	--
HC	Fluorene	0,17	--	0,25	--	--
HC	Heneicosane	--	0,14	--	--	--
HC	Heptadecane	0,27	--	0,23	0,05	0,11
HC	Heptadecane, 8-methyl-	--	--	--	--	0,07
HC	Hexacontane	--	--	--	0,05	0,06
HC	Hexadecane	0,14	0,22	0,22	0,12	0,68
HC	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	--	0,20	--	--	--
HC	Hexadecane, 2-methyl-	--	--	--	--	5,23
HC	Hexatriacontane	--	--	--	0,21	--
HC	Indene	--	--	0,37	--	--
HC	Naphthalene	--	--	1,16	--	--
HC	Naphthalene, 2-methyl-	--	--	0,43	--	--
HC	Nonacosane	--	--	--	--	0,46
HC	Nonadecane, 9-methyl-	--	--	--	0,39	--
HC	Nonane, 5-methyl-5-propyl-	0,19	0,15	0,23	0,23	0,07
HC	Pentadecane	0,43	--	0,54	--	--
HC	Phenanthrene	--	--	0,18	--	--
HC	Squalene	0,16	--	--	--	--
HC	Tetracosane	0,26	3,35	--	--	0,16

Outros	1-(6-Hydroxyimidazo[2,1-b]thiazol-5-yl)ethanone	--	--	--	--	0,12
Outros	1,3-Hexanedione, 1-phenyl-2,5-dimethyl-	--	--	0,18	--	--
Outros	9,10-Ethanoanthracene, 9,10-dihydro-11,12-diacetyl-	--	--	--	--	0,18
Outros	Cyclopentanone, 2-acetyl-3,3-dimethyl-2-(3-methylbutyl)-	--	--	0,74	--	--
Outros	Hexacosane, 1-iodo-	--	--	0,18	--	--
Outros	Pentadecanenitrile	--	0,09	--	0,15	--
Outros	Triacontane, 1-iodo-	--	--	--	0,08	--

APÊNDICE E

Compostos identificados no bio-óleo obtido durante a pirólise catalítica assistida por micro-ondas com leito único de catalisadores.

Os valores correspondem a percentagem da área do composto.

Nota: “--” refere-se a composto não detectado.

Espécie	Composto Identificado	SiC	CaO	Resíduo de Mineração	Nb2O5	NiONb2O5	Zeólita
Ácido	.beta.-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propionic acid	1,42	--	1,60	--	--	2,33
Ácido	3-Hydroxy-3-methylvaleric acid	--	--	0,21	--	--	--
Ácido	9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-	--	--	--	0,34	--	--
Ácido	9-Hexadecenoic acid	--	0,49	--	--	--	0,35
Ácido	9-Octadecenoic acid	--	--	1,20	--	--	--
Ácido	Acetic acid	2,63	--	2,96	5,47	3,64	--
Ácido	n-Hexadecanoic acid	17,82	5,45	15,25	11,33	9,86	7,75
Ácido	Nonanoic acid	0,33	0,11	0,14	--	0,25	0,25
Ácido	Octadecanoic acid	4,75	--	--	--	--	--
Ácido	Oleic Acid	10,14	7,83	11,52	10,48	11,78	9,42
Ácido	Tetradecanoic acid	--	--	0,18	--	--	--
Álcool	1,3:2,4-Dimethylene-d-epirhamnitol	--	0,07	--	--	--	--
Álcool	1,6-Nonadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	0,43	--	--	--	--	--
Álcool	1-Dodecanol	0,41	--	--	--	--	--
Álcool	1-Hexadecanol	0,30	--	--	--	--	0,05
Álcool	1-Naphthalenol	--	--	0,22	--	--	--
Álcool	2,3-benzofurandimethanol	--	0,16	--	--	--	--
Álcool	2-Norbornanol, 1,2-dimethyl-	--	--	--	0,49	0,48	0,73
Álcool	3-Penten-2-ol	--	0,14	--	--	--	0,27
Álcool	CH ₃ C(O)O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂	--	--	1,24	--	--	--
Aldeído	2-Butenal, (E)-	--	--	--	0,27	0,47	--
Aldeído	Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy-	--	--	0,24	--	--	--
Aldeído	Furfural	--	--	--	--	0,78	--
Aldeído	Vanillin	--	0,17	--	0,25	--	--
Amina	Propylamine, 3-(furan-2-yl)-1-methyl-	--	--	--	3,00	2,63	--
Amina	Pyrrole	--	--	--	0,24	0,38	--
Cetona	1H-Indene-1,5(6H)-dione, 2,3,7,7a-tetrahydro-7a-methyl-	--	--	--	--	0,27	--
Cetona	2,3-Pentanedione	2,71	--	2,29	2,73	3,72	--
Cetona	2-Cyclopenten-1-one	--	--	--	--	0,29	--
Cetona	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	--	--	0,35	--	--	--
Cetona	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	--	--	--	0,26	--	--
Cetona	2-Heptadecanone	0,27	--	--	--	--	0,07
Cetona	2-Pentanone	--	--	--	0,33	0,39	--
Cetona	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	--	--	--	--	1,91	--
Cetona	3',5'-Dimethoxyacetophenone	0,64	0,48	0,78	0,93	0,80	0,69
Cetona	3-Isopropylidene-5-methyl-hex-4-en-2-one	--	--	--	--	0,42	--

Cetona	3-Methoxyphenyl acetone	--	--	--	0,48	--	--
Cetona	4-Butoxy-2-butanone	--	--	--	0,35	--	--
Cetona	5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)-	--	0,70	--	--	--	--
Cetona	6-Dodecanone	0,31	--	--	--	--	0,10
Cetona	6-Tetradecanone	0,27	--	--	--	--	--
Cetona	9-Heptadecanone	0,65	0,16	0,13	--	--	0,43
Cetona	Butan-2-one, 4-(3-hydroxy-2-methoxyphenyl)-	--	--	--	1,87	--	--
Cetona	Cyclopentadecanone, 2-hydroxy-	0,69	--	--	--	0,84	--
Cetona	Desaspidinol	0,26	0,06	0,18	--	0,28	--
Cetona	Ethanone, 1-cyclododecyl-	1,11	--	--	--	--	--
Ester	1-Butanol, 2-methylene-, acetate	--	--	--	1,31	1,21	--
Ester	1-Dodecanol, heptafluorobutyrate	--	--	--	--	--	0,05
Ester	2,4-Hexadienedioic acid, 3-methyl-4-propyl-, dimethyl ester, (E,E)-	--	2,44	--	--	--	--
Ester	3-Hepten-1-ol, acetate	--	--	--	--	--	1,27
Ester	3-Hexen-1-ol, acetate, (Z)-	--	0,69	--	--	--	--
Ester	6-Octadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	--	1,09	--	--	0,42	0,78
Ester	9,11-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	--	0,17	--	--	--	0,23
Ester	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	0,50	0,56	0,21	0,33	0,34	0,58
Ester	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	11,76	9,22	5,25	3,31	3,54	8,57
Ester	Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-, methyl ester	0,30	--	--	--	--	--
Ester	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 7,7-dimethyl-, acetate	--	--	0,46	--	--	--
Ester	Butanoic acid, 3-oxo-, 2-hydroxyethyl ester	--	0,02	--	--	--	0,07
Ester	Carbonic acid, nonyl prop-1-en-2-yl ester	0,64	--	--	--	--	--
Ester	Ethyl Oleate	0,81	0,04	--	--	--	--
Ester	Hexadecanoic acid, methyl ester	3,39	4,25	1,36	1,19	1,19	4,39
Ester	Linoleic acid ethyl ester	0,39	--	--	--	--	--
Ester	Methyl 9-cis,11-trans-octadecadienoate	0,75	--	--	--	--	--
Ester	Methyl stearate	0,95	0,42	0,57	--	--	0,49
Ester	Oxacycloheptadecan-2-one	--	--	--	0,97	--	--
Ester	Pentafluoropropionic acid, 10-undecenyl ester	--	--	--	0,28	--	--
Ester	Z-4-Nonadecen-1-ol acetate	--	--	--	--	--	0,11
Éter	10-(Tetrahydropyran-2-yloxy)tricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-dien-9-one	--	0,10	--	--	--	--
Fenol	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol	1,30	2,24	1,86	2,48	2,28	1,72
Fenol	2-Ethyl-5-n-propylphenol	--	0,07	--	--	--	--
Fenol	2-Methoxy-4-vinylphenol	--	--	--	3,97	--	--
Fenol	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene	0,95	1,83	1,23	1,34	1,34	1,71
Fenol	4-Hydroxy-3-methylacetophenone	2,51	3,87	3,98	--	3,68	4,08
Fenol	5-tert-Butylpyrogallol	1,42	2,16	1,37	1,68	1,55	1,77
Fenol	Apocynin	0,35	0,17	0,32	0,57	0,58	0,30
Fenol	Creosol	1,61	3,36	2,46	3,09	3,04	3,32
Fenol	Hydroquinone	--	--	--	0,47	--	--
Fenol	p-Cresol	0,38	0,31	--	--	--	--
Fenol	Phenol	2,46	3,70	3,36	3,25	3,03	3,45

Fenol	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	--	0,34	--	--	--	0,37
Fenol	Phenol, 2,3-dimethyl-	0,45	0,15	--	--	--	0,21
Fenol	Phenol, 2,6-dimethoxy-	2,22	4,99	3,15	3,64	3,72	4,42
Fenol	Phenol, 2,6-dimethyl-	--	--	0,25	0,34	0,34	--
Fenol	Phenol, 2-ethyl-	0,44	0,12	0,18	0,75	--	0,25
Fenol	Phenol, 2-methoxy-	4,12	6,24	5,09	6,19	6,37	6,57
Fenol	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-	0,60	0,71	0,61	0,84	0,88	0,78
Fenol	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	1,47	2,06	1,73	1,85	1,90	1,99
Fenol	Phenol, 2-methyl-	1,28	1,32	1,23	1,36	1,13	1,51
Fenol	Phenol, 3-(1-methylethyl)-	--	0,05	--	--	--	0,11
Fenol	Phenol, 3,4,5-trimethyl-, methylcarbamate	--	--	--	--	0,30	--
Fenol	Phenol, 3-ethyl-	0,64	1,49	1,12	0,51	1,17	1,59
Fenol	Phenol, 3-methyl-	1,74	2,68	2,66	2,68	2,33	3,38
Fenol	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	2,66	4,33	2,93	3,18	3,27	3,86
Fenol	Phloroglucitol	--	--	--	--	0,97	--
Fenol	trans-Isoeugenol	3,16	5,29	4,25	4,37	4,20	5,13
HC	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	--	--	0,74	0,47	0,51	--
HC	1,4-Octadiene	--	--	0,71	--	--	--
HC	1-Dodecene	--	--	0,58	0,48	0,37	0,79
HC	1-Octene	--	--	1,29	2,36	2,71	--
HC	1-Pentadecene	0,33	--	--	--	--	--
HC	1-Tridecene	0,29	1,65	--	--	--	--
HC	1-Undecene	0,35	--	--	0,34	--	--
HC	3,4-Dimethoxytoluene	--	1,99	0,74	0,49	0,48	0,95
HC	3-Heptadecene, (Z)-	1,00	3,40	0,54	0,33	--	1,71
HC	3-Hexadecene, (Z)-	--	--	--	--	--	0,74
HC	Acenaphthene	--	--	0,71	--	--	--
HC	Azulene	--	--	1,28	--	0,47	--
HC	Benzene, 1,3-dimethyl-	--	--	--	--	0,68	--
HC	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-	--	--	--	--	--	0,68
HC	Biphenylene	--	--	0,57	0,31	0,26	--
HC	Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro-	--	--	0,65	--	--	--
HC	Decane, 5-propyl-	--	--	--	--	--	0,71
HC	Ethylbenzene	--	--	--	0,36	--	--
HC	Fluorene	0,31	--	0,52	--	--	--
HC	Hexadecane	0,41	3,56	1,11	0,43	0,31	2,06
HC	Indene	0,64	--	1,03	0,77	0,43	--
HC	Naphthalene	0,66	1,67	--	0,73	--	1,01
HC	Naphthalene, 1-methyl-	0,35	1,93	0,85	0,55	--	0,76
HC	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	--	--	--	--	--	0,76
HC	Octane	--	--	--	1,21	--	--
HC	p-Xylene	--	--	--	--	0,38	--
HC	Squalene	--	--	--	--	2,88	--
HC	Tetradecane	0,56	--	--	--	--	--
HC	Toluene	0,38	--	2,16	2,06	2,55	0,91
HC	Undecane	0,32	--	--	--	--	--
Outros	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	--	0,12	--	--	--	0,16

Outros	2-Methyl-2,3-divinyloxirane	--	0,03	--	--	--	0,17
Outros	2-Naphthyl N-(4-nitrophenyl)carbamate	--	--	--	0,33	--	--
Outros	Dodecane, 1-bromo-	--	0,00	--	--	--	--
Outros	Oxepine, 2,7-dimethyl-	--	3,39	2,09	--	--	3,16
Outros	Pyridine, 2-ethyl-6-methyl-	--	--	0,29	--	--	--

APÊNDICE F

Compostos identificados no bio-óleo obtido durante a pirólise catalítica assistida por micro-ondas com leito duplo de catalisadores.

Os valores correspondem a percentagem da área do composto.

Nota: “--” refere-se a composto não detectado.

Espécie	Nome	Zeo CaO	Zeo PO	Zeo Nb	Zeo NiNb	CaO PO	CaO Nb	CaO NiNb	Nb PO	Nb NiNb	NiNb PO
Ácido	.beta.-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propionic acid	1,74	1,61	--	1,74	--	1,23	--	--	--	--
Ácido	2,4,6(1H,3H,5H)-Pyrimidinetrione, 5-(2-methylpropylidene)-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,44
Ácido	9-Hexadecenoic acid	--	--	--	--	--	0,57	--	--	--	--
Ácido	9-Octadecenoic acid	--	--	0,52	--	0,28	--	--	--	--	--
Ácido	Acetic acid	--	2,77	4,29	--	0,53	2,91	--	3,07	2,31	0,31
Ácido	Benzenemethanol, 2-hydroxy-5-methyl-	--	--	0,40	--	--	0,30	0,22	0,18	--	--
Ácido	cis-10-Heptadecenoic acid	0,80	--	--	--	--	--	--	0,62	--	--
Ácido	Methylphosphonic acid, 2TMS derivative	--	--	--	--	--	--	--	0,10	--	--
Ácido	n-Hexadecanoic acid	5,98	6,63	5,72	10,68	5,30	6,73	10,61	7,70	13,69	7,63
Ácido	Nonanoic acid	0,21	0,23	--	0,22	--	--	--	--	0,14	0,48
Ácido	Octadecanoic acid	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1,48
Ácido	Oleic Acid	12,98	8,87	8,17	20,73	5,18	7,78	11,02	7,64	17,19	3,32
Ácido	Oleic anhydride	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1,74
Ácido	Palmitoleic acid	--	0,78	--	1,09	--	--	--	--	--	--
Ácido	Tetradecanoic acid	--	0,12	--	--	--	--	--	0,10	--	--
Álcool	1,2,2,3-Tetramethylcyclopent-3-enol	--	--	--	--	0,35	--	--	--	--	--
Álcool	1,3:2,4-Dimethylene-d-epirhamnitol	--	--	--	0,16	--	--	--	--	--	--
Álcool	1-Dodecanol	--	--	--	--	0,21	--	--	--	--	--
Álcool	1-Hexadecanol	--	--	0,17	--	--	--	0,15	--	--	--
Álcool	1-Naphthalenol	--	--	--	--	--	0,14	--	--	--	--

Álcool	1-Phenyl-3-hydroxy-2-fluoropropene-1	--	--	0,23	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	1-Tetradecanol	--	--	--	--	--	--	0,11	--	--	--
Álcool	2,3-benzofurandimethanol	0,25	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	2-Furanmethanol	--	--	--	--	--	--	--	0,10	0,14	--
Álcool	3-Hepten-2-ol, (Z)-	--	--	--	--	--	0,22	--	--	--	--
Álcool	3-Penten-2-ol	0,24	--	--	--	0,19	--	--	0,13	0,23	--
Álcool	4-Isopropyl-1,3-cyclohexanedione	--	--	--	0,14	--	--	--	--	--	--
Álcool	5-Dodecenol	--	--	0,49	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	Cyclohexanol, 2,3-dimethyl-	--	--	--	--	--	--	0,13	--	--	--
Álcool	Dihydronopol	--	0,27	--	0,62	--	--	--	--	--	--
Álcool	Isosorbide	--	--	--	--	--	0,16	--	--	--	--
Álcool	trans-3-Methylcyclohexanol	--	--	0,32	--	--	--	--	--	--	--
Aldeído	2-Decenal, (E)-	--	--	0,20	--	0,17	--	--	--	--	--
Aldeído	4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	--	--	0,58	--	0,21	--	--	--	--	--
Aldeído	Benzaldehyde, 4-(heptyloxy)-	--	--	0,20	--	--	--	--	--	--	--
Aldeído	Furfural	--	--	--	--	--	0,46	--	--	--	--
Aldeído	p-Nonyloxybenzaldehyde	--	--	0,49	--	--	--	--	--	--	--
Aldeído	Vanillin	0,38	0,43	--	0,34	--	0,25	0,20	0,24	0,43	--
Amina	9-Octadecenamide, (Z)-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,60
Amina	N-Aminopyrrolidine	0,20	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Amina	N-Methyldodecanamide	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,57
Amina	Urea, N,N'-bis(1-methylethyl)-	--	--	--	--	0,10	--	--	--	--	--
Cetona	1-Heptyn-6-one	0,00	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	--	--	--	--	--	--	--	--	0,08	--
Cetona	2,3-Pentanedione	--	--	3,60	--	--	2,21	--	1,08	0,61	--
Cetona	2-Butanone, 4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	--	--	1,51	--	--	--	--	0,95	--	--
Cetona	2-Cyclopenten-1-one	--	--	--	--	--	--	--	0,11	--	--
Cetona	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	--	--	--	--	0,14	0,22	--	--	--	--
Cetona	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	--	--	--	--	0,23	--	--	--	--	--

Cetona	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	--	--	0,21	--	--	--	--	--	--
Cetona	2-Decanone	--	--	--	--	--	--	--	--	0,34
Cetona	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl	--	--	0,24	--	--	0,18	--	--	--
Cetona	2-Heptadecanone	--	0,10	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	2-Nonadecanone	--	--	--	0,17	--	--	--	0,09	--
Cetona	2-Oxaspiro[5.5]undecane-1,5-dione, 4,4-dimethyl-3-(4-nitrophenyl)-	--	--	--	--	--	--	0,18	--	--
Cetona	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	--	--	--	0,14	0,79	--	--	--	0,54
Cetona	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	--	--	--	--	0,48	--	--	--	--
Cetona	3',5'-Dimethoxyacetophenone	0,65	0,46	--	0,46	--	0,48	0,63	0,43	0,64
Cetona	3-Acetylnoradamantane	0,16	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	3-Methylcyclopentane-1,2-dione	--	--	0,78	--	--	0,69	--	--	--
Cetona	3-Pentanone, 2-methyl-	--	--	--	--	0,35	--	--	--	--
Cetona	5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)-	--	--	--	--	--	--	0,29	--	--
Cetona	6-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-3-methylcyclohex-3-enone	--	--	--	--	--	0,20	0,17	--	--
Cetona	9-Heptadecanone	0,15	0,16	--	0,23	--	--	0,13	0,11	0,16
Cetona	Butan-2-one, 4-(3-hydroxy-2-methoxyphenyl)-	--	--	--	--	--	--	1,22	--	--
Cetona	Cyclopentadecanone	--	--	--	--	--	--	--	--	0,25
Cetona	Desaspidinol	0,25	--	0,19	0,28	0,10	0,19	--	0,15	0,27
Ester	(Z)-Ethyl heptadec-9-enoate	--	--	--	--	0,09	--	--	--	--
Ester	14,17-Octadecadienoic acid, methyl ester	--	--	--	--	--	0,39	--	--	--
Ester	17-Octadecynoic acid, methyl ester	--	--	0,48	--	--	--	--	--	--
Ester	1-Butanol, 2-methylene-, acetate	--	--	1,31	--	--	--	--	--	--
Ester	1-Chloro-2,3-diacetoxyp propane	--	--	--	0,16	--	--	--	--	--
Ester	2,4-Hexadienedioic acid, 3-methyl-4-propyl-, dimethyl ester, (E,E)-	--	--	--	--	--	--	--	1,59	--
Ester	3-Hepten-1-ol, acetate	--	--	--	--	--	--	0,91	--	--
Ester	3-Methyl-3-buten-1-ol, acetate	--	0,38	--	--	--	0,90	--	0,59	0,57
Ester	6-Octadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	--	0,61	--	--	0,38	--	--	--	--
Ester	7-Octadecenoic acid, methyl ester	0,61	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester	--	--	--	--	--	--	0,15	--	--

Ester	8-Octadecenoic acid, methyl ester	--	--	--	--	2,75	--	--	--	--	1,78
Ester	9,11-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	0,16	0,18	--	--	0,11	--	--	0,11	0,24	0,45
Ester	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	--	--	--	0,35	--	--	--	--	--	0,35
Ester	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	0,29	0,40	0,30	0,54	0,26	0,34	0,24	0,18	0,42	--
Ester	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2,08
Ester	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	3,93	4,90	3,31	9,25	--	3,11	4,51	2,73	6,56	--
Ester	Acetic acid, [(Z,Z)-3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-yl] ester	--	--	--	--	--	--	--	0,37	--	--
Ester	Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-, methyl ester	--	0,15	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	Butanoic acid, 3-oxo-, 2-hydroxyethyl ester	0,17	0,14	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	cis-7-Dodecen-1-yl acetate	--	0,13	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	Cyclopropanecarboxylic acid, 1-(2-propenyl)-, 1,1-dimethylethyl ester	--	--	--	--	--	0,21	--	--	--	--
Ester	Diisooctyl phthalate	--	1,71	--	0,25	--	0,58	0,56	--	--	--
Ester	Dimethylmalonic acid, monochloride, 2-octyl ester	--	--	--	0,13	--	--	--	--	--	--
Ester	E-6-Octadecen-1-ol acetate	--	0,11	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	Ethyl 9-hexadecenoate	--	--	--	--	--	--	0,09	--	--	--
Ester	Ethyl Oleate	0,14	0,15	0,23	0,31	--	--	0,43	0,14	0,43	--
Ester	Hexadecanoic acid, ethyl ester	--	--	--	--	--	--	0,17	--	0,15	--
Ester	Hexadecanoic acid, methyl ester	1,47	2,06	1,31	2,71	1,25	1,42	1,33	0,80	2,10	1,56
Ester	Methyl stearate	0,24	0,31	--	1,21	0,15	0,15	0,32	0,19	0,48	0,48
Ester	Terephthalic acid, butyl 2-ethylhexyl ester	--	--	--	--	--	--	0,28	--	--	--
Ester	trans-9-Octadecenoic acid, pentyl ester	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,28
Ester	Undec-10-ynoic acid, dodecyl ester	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,22
Éter	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	1,50	1,17	--	--	--	--	--	--	1,35	--
Éter	Benzene, 1,4-dimethoxy-2-methyl-	--	--	--	0,16	--	--	--	--	--	--
Éter	Hexane, 1,1'-[methylenebis(oxy)]bis-	--	--	--	0,19	--	--	--	--	--	--
Fenol	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol	1,53	1,41	1,69	1,35	0,78	1,33	1,28	1,02	1,34	0,40
Fenol	2-Allylphenol	--	--	--	--	--	0,14	--	--	--	--
Fenol	2-Ethyl-5-n-propylphenol	--	--	--	0,26	--	--	--	--	--	--
Fenol	2-Methoxy-5-methylphenol	--	0,11	--	--	--	--	--	--	--	--

Fenol	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene	1,22	1,19	1,10	1,15	0,49	0,85	0,96	0,66	1,12	0,60
Fenol	4-Hydroxy-3-methylacetophenone	2,97	2,43	3,20	2,61	1,46	2,44	2,83	1,73	2,79	1,12
Fenol	5-tert-Butylpyrogallol	--	--	1,01	1,50	0,60	0,97	0,84	0,72	--	--
Fenol	Apocynin	0,24	0,27	0,17	0,23	0,09	0,23	0,15	0,18	0,22	0,29
Fenol	Creosol	2,21	2,32	2,17	2,28	1,36	1,85	2,00	1,28	2,07	0,57
Fenol	p-Cresol	0,36	--	0,33	--	0,22	--	--	--	0,40	0,31
Fenol	Phenol	2,38	2,22	3,05	1,48	2,26	2,85	2,56	1,64	2,30	1,63
Fenol	Phenol, 2-(1-methylethyl)-	--	0,09	--	--	--	--	--	--	0,10	--
Fenol	Phenol, 2-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	--	--	--	--	0,08	--	--	--	--	--
Fenol	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	0,25	0,13	--	0,21	--	--	--	--	0,18	--
Fenol	Phenol, 2,3-dimethyl-	0,30	1,52	1,09	1,47	0,63	1,11	1,03	0,78	1,39	1,31
Fenol	Phenol, 2,6-dimethoxy-	2,97	2,84	2,92	2,98	1,45	2,06	2,19	1,42	2,47	0,93
Fenol	Phenol, 2,6-dimethyl-	--	--	0,20	--	--	0,24	0,17	0,16	--	--
Fenol	Phenol, 2-ethyl-	0,69	0,79	0,32	0,81	0,21	0,23	0,26	0,14	--	--
Fenol	Phenol, 2-methoxy-	4,40	4,23	4,25	3,84	3,38	4,26	3,42	2,25	4,01	1,29
Fenol	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-	0,63	0,58	0,77	0,60	0,36	0,52	0,58	0,36	0,61	0,23
Fenol	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	1,44	1,25	1,65	1,52	0,85	1,19	1,19	0,87	1,34	0,49
Fenol	Phenol, 2-methyl-	1,00	0,88	1,18	0,70	0,77	1,11	1,04	0,69	0,97	0,89
Fenol	Phenol, 3-(1-methylethyl)-	--	--	--	0,13	--	--	--	--	0,10	--
Fenol	Phenol, 3,4,5-trimethyl-	--	--	--	--	0,21	--	--	--	--	--
Fenol	Phenol, 3-ethyl-	0,39	0,33	1,12	0,34	0,85	1,02	0,97	0,68	0,89	0,74
Fenol	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-	0,12	0,12	--	--	--	--	--	--	0,08	--
Fenol	Phenol, 3-methyl-	1,77	1,85	2,04	1,54	1,40	2,25	1,95	1,46	1,57	1,13
Fenol	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	3,18	2,89	2,73	3,21	1,81	2,10	2,23	1,47	2,79	1,07
Fenol	trans-Isoeugenol	3,73	2,90	3,73	3,51	1,64	2,59	3,18	2,05	3,42	1,10
Furano	2(3H)-Furanone, 5-acetyldihydro-	0,16	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Furano	Benzofuran, 3-methyl-	--	--	--	--	0,10	--	--	--	--	--
Furano	Tetrahydrofurfuryl bromide	--	0,27	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3,08

HC	1,5,9-Cyclododecatriyne	--	--	--	--	--	--	--	4,12	--	--
HC	1-Dodecene	--	--	2,89	--	--	3,70	2,74	--	--	2,74
HC	1-Nonene	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2,75
HC	1-Octene	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3,40
HC	1-Pentadecene	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2,71
HC	1-Tridecene	--	4,24	--	3,75	7,30	--	2,61	--	1,90	--
HC	1-Undecene	--	--	--	--	--	--	2,59	--	--	--
HC	2a,4a,6a,6b-Tetrahydrocyclopenta[cd]pentalene	--	--	--	--	--	--	2,60	--	--	--
HC	2-Decene, 8-methyl-, (Z)-	--	--	--	--	--	--	--	4,86	--	--
HC	2-Methylhexacosane	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5,97
HC	2-Pentene, 3-ethyl-4,4-dimethyl-	--	--	--	--	7,32	--	--	--	--	--
HC	2-Phenyl-1,3-cyclohexadiene	--	--	2,86	--	--	--	--	--	--	--
HC	3,4-Dimethoxytoluene	3,57	8,77	5,92	2,08	14,81	3,79	2,92	4,35	2,06	--
HC	3-Heptadecene, (Z)-	3,33	4,21	5,91	3,98	14,81	--	2,66	--	1,90	5,55
HC	3-Hexadecene, (Z)-	3,36	--	--	--	--	3,58	--	--	--	--
HC	3-Octadecene, (E)-	3,39	4,28	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	6-Tridecane	--	--	--	--	--	--	2,55	--	--	--
HC	8-Heptadecene	--	--	--	--	--	--	--	--	1,94	--
HC	Acenaphthene	--	--	--	--	--	--	--	4,16	--	--
HC	Acenaphthene	--	--	--	--	--	3,71	--	--	--	--
HC	Azulene	3,51	--	3,11	--	7,48	4,13	3,24	4,70	2,20	--
HC	Benzene, 1,3-dimethyl-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2,92
HC	Biphenylene	--	--	--	--	--	3,71	--	4,14	--	--
HC	Cyclopropane, 1-heptyl-2-methyl-	--	--	--	--	--	--	2,55	--	--	2,79
HC	Eicosane	--	--	--	1,84	--	--	--	--	--	2,70
HC	Ethylbenzene	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2,94
HC	Fluorene	--	--	--	--	--	--	--	--	1,87	--
HC	Heptadecane, 7-methyl-	--	--	--	--	--	--	--	4,14	--	--
HC	Heptane, 2,4-dimethyl-	3,56	--	--	--	--	--	--	4,21	--	--

HC	Hexadecane	--	8,56	--	1,95	7,64	--	2,69	--	3,86	2,78
HC	Hexadecane, 2-methyl-	--	--	--	--	--	--	--	4,77	--	--
HC	Indene	--	--	2,96	--	--	3,63	2,84	4,22	--	2,85
HC	Naphthalene	--	4,34	--	--	--	--	--	--	--	3,27
HC	Naphthalene, 1,2-dihydro-	--	--	2,79	--	--	--	--	--	--	--
HC	Naphthalene, 1-methyl-	3,42	--	--	--	--	3,86	2,85	4,36	2,04	2,74
HC	Naphthalene, decahydro-2-methyl-	--	--	--	--	--	--	--	--	1,93	--
HC	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	3,67	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Nonane, 5-(2-methylpropyl)-	--	--	3,01	--	--	--	--	--	--	--
HC	Octadecane	--	--	--	1,94	--	--	--	--	--	--
HC	Octane	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3,30
HC	Pentadecane	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3,28
HC	Squalene	4,59	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Tetracosane	--	--	--	--	--	4,60	--	--	--	--
HC	Toluene	--	--	--	--	--	--	2,97	4,16	--	5,91
HC	Tridecane, 5-propyl-	--	--	--	--	--	3,58	--	--	--	--
Outros	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	0,19	--	--	--	0,08	--	--	--	--	--
Outros	Butyrolactone	--	--	0,25	--	--	--	--	--	--	--
Outros	Decane, 1-iodo-	--	--	--	--	--	--	1,28	--	--	--
Outros	Dodecane, 1-bromo-	--	0,16	--	0,14	--	--	--	--	0,08	--
Outros	Ethanedial dioxime, (4-methylphenyl)-	--	--	--	0,25	--	--	--	--	--	--
Outros	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	0,15	--	--	--	--	--	--	--	0,21	--
Outros	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	0,14	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Outros	Malonodinitrile, 2-[1-cyclopropyl-3-(4-nitrophenyl)prop-2-enylideno]-	--	--	--	--	--	--	0,10	--	--	--
Outros	N-.alpha.-Fmoc-L-leucine	--	--	--	--	--	--	--	0,11	--	--
Outros	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-	0,15	--	--	0,14	--	--	--	--	--	--
Outros	Oxepine, 2,7-dimethyl-	1,98	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Outros	Spiro[2,5-cyclohexadiene-1,7'-[2.8]dioxabicyclo[4.2.0]octane]-4,3'-dione, 5',5'-dimethyl-	--	--	--	--	--	0,45	0,46	--	--	--

APÊNDICE G

Compostos identificados e obtidos durante a micro pirólise não catalítica do EPM, ENM, ENB, PC e CTP, nas temperaturas 550, 650 e 750°C.

Os valores correspondem a percentagem da área total do composto, ou área do pico cromatográfico.

Nota: “--” refere-se a composto não detectado.

Espécie	Nome	EPM 550°C	EPM 650°C	EPM 750°C	ENM 550°C	ENM 650°C	ENM 750°C	ENB 550°C	ENB 650°C	ENB 750°C	PC 550°C	PC 650°C	PC 750°C	CTP 550°C	CTP 650°C	CTP 750°C
Ácido	L-Lactic acid	--	--	--	--	--	--	--	--	0,26	--	--	--	0,14	0,30	0,24
Ácido	Erythorbic acid	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,46
Ácido	Acetic acid, (acetyloxy)-	--	1,58	--	1,86	1,49	1,86	--	--	2,52	0,87	0,63	--	--	1,21	1,00
Ácido	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	1,13	0,87	0,70	1,02	1,35	1,03	2,07	2,28	2,09	1,18	1,17	0,90	3,12	2,91	1,90
Ácido	Acetic acid	8,98	7,67	6,29	13,19	11,46	12,04	11,86	17,34	13,20	9,94	9,54	7,70	6,62	3,85	2,26
Ácido	DL-Threonine, N-glycyl-	--	--	--	--	--	--	1,82	2,41	--	--	--	--	--	0,81	--
Ácido	Methylphosphonic acid, 2TMS derivative	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,24	0,16	--	--
Ácido	Acetic acid, methyl ester	1,71	1,09	1,10	1,17	1,07	1,19	2,73	4,68	3,10	--	--	--	1,95	--	--
Ácido	Carbamic acid, monoammonium salt	--	--	--	20,93	--	17,68	15,68	--	--	--	--	34,95	14,51	--	--
Ácido	Methyltartronic acid	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,28	0,26	--	--	--
Ácido	Methyl methacrylate	--	--	--	--	--	--	--	--	0,49	--	--	--	--	--	--
Ácido	Oxalic acid	--	16,49	--	--	--	--	--	--	16,58	--	--	--	--	--	--
Ácido	l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate	--	--	--	--	--	--	--	0,22	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Formic acid	--	--	--	--	--	--	--	0,33	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	2,4-Hexadienedioic acid, 3,4-diethyl-, dimethyl ester, (E,Z)-	--	--	--	--	0,41	--	0,65	0,56	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Acetic acid, 5-hydroxy-4-nitrotetrahydropyran-3-yl ester	--	--	--	--	--	--	--	0,84	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	(-)-Spathulenol	--	--	--	--	--	--	--	2,09	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Acetic acid, oxo-	--	--	--	--	--	--	--	14,46	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Octanoic acid	0,25	0,32	--	--	0,75	0,55	0,21	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Hexanedioic acid, bis(2-methylpropyl) ester	--	--	--	--	--	--	0,49	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	2-Butenedioic acid (Z)-, dibutyl ester	--	--	--	--	--	--	0,54	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Dibutyl adipate	--	--	--	--	--	--	0,71	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Diethyl Phthalate	--	--	--	--	--	--	1,75	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	8-Octadecenoic acid, methyl ester	0,40	--	0,44	--	0,13	0,19	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	6-Heptenoic acid	--	--	--	--	--	0,34	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester	--	--	--	--	--	0,35	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Ácido	4-Heptafluorobutyryloxyhexadecane	--	--	--	--	--	0,45	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Carbonic acid, ethyl tetradecyl ester	--	--	--	--	--	0,49	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Dodecanoic acid	--	--	--	0,73	0,45	0,66	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	n-Hexadecanoic acid	3,29	8,88	8,05	5,03	3,11	2,71	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Cyacetic acid	--	--	3,98	--	--	3,20	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Oleic Acid	11,41	11,26	10,12	13,47	6,50	8,75	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Heptanoic acid	--	--	--	--	0,31	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Bromoacetic acid, 10-undecenyl ester	--	--	--	--	0,80	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Hexanoic acid	--	--	--	--	0,94	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Hexadecanoic acid, methyl ester	0,16	0,26	0,40	0,16	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	0,36	0,52	0,72	0,29	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Propanoic acid, anhydride	--	--	--	0,30	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Hydroxydehydrostevic acid	--	--	--	0,49	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Decanoic acid, 2-propenyl ester	--	--	--	0,63	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Hexadecanoic acid, n.-octyl ester	--	--	--	1,78	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	9-Octadecenoic acid (Z)-, 2,3-dihydroxypropyl ester	--	--	--	1,90	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Linoelaidic acid	--	--	--	5,74	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	8-Nonenoic acid	--	--	0,43	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	7-Octenoic acid	--	--	0,44	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	3-Heptenoic acid	--	--	0,46	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Octadecanoic acid	--	3,98	1,38	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Formamide	8,28	--	7,38	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	--	0,45	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	9-Hexadecenoic acid	--	2,18	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Pentafluoropropionic acid, undecyl ester	0,32	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Glycyl-dl-serine	0,40	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ácido	Nonanoic acid	0,52	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Alcool	2-Propen-1-ol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,22
Alcool	1,2-Ethanediol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,26
Alcool	3-Heptanol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,36	0,32	--	--
Alcool	2,7-Anhydro-l-galacto-heptulofuranose	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,34	--	--
Alcool	2-Furanmethanol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,18	--	--	--	--
Alcool	3-Methyl-3-oxetanemethanol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,19	--	--	--	--
Álcool	Cyclopropyl carbinol	1,17	0,57	--	1,84	0,56	0,36	0,60	0,54	--	0,94	0,65	0,33	0,56	0,60	0,21
Álcool	Ethanol	--	--	0,33	--	--	--	--	0,40	--	--	--	--	--	--	0,55
Álcool	Methyl Alcohol	3,99	3,06	--	3,06	2,06	--	2,22	2,60	3,28	4,33	4,26	4,35	0,81	0,93	4,16
Álcool	5-tert-Butylpyrogallol	--	--	--	0,59	--	--	--	--	--	0,34	--	--	--	--	--
Álcool	2-Propen-1-ol	--	--	--	--	--	--	--	--	0,22	--	--	--	--	--	--

Álcool	2,6-Dimethyl-octa-2,6-dien-1-ol	--	--	--	--	--	--	--	--	0,28	--	--	--	--	--	--
Álcool	4-Heptyn-2-ol	--	--	--	--	--	--	--	--	0,35	--	--	--	--	--	--
Álcool	4-Methyl-5-hexen-2-ol	--	--	--	--	--	--	--	--	0,44	--	--	--	--	--	--
Álcool	Pregnan-20-one, 3-(acetyloxy)-, (3.beta.,5.beta.)-	--	--	--	--	--	--	--	--	0,62	--	--	--	--	--	--
Álcool	1H-Cycloprop[e]azulen-7-ol, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1a-(1a.alpha.,4a.alpha.,7.beta.,7a.beta.,7b.alpha.)]-	--	--	--	--	--	--	0,87	1,08	1,20	--	--	--	--	--	--
Álcool	1,4-Benzenediol, 2-methoxy-	--	--	--	--	--	--	--	0,22	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	(E)-4-(3-Hydroxyprop-1-en-1-yl)-2-methoxyphenol	1,59	1,07	--	1,59	--	--	--	0,43	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	cis-1,2-Cyclohexanediol	--	--	--	--	--	--	--	0,45	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	p-Dioxane-2,5-dimethanol	--	--	--	--	--	--	--	1,06	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	1-Dodecanol	--	--	--	--	--	--	0,47	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-	--	--	--	--	--	--	0,91	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	cis-11,12-Epoxytetradecen-1-ol	--	--	--	--	--	0,31	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	Thunbergol	--	--	--	--	--	0,43	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	cis-9-Tetradecen-1-ol	--	--	--	--	--	0,47	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	E-7-Tetradecenol	--	--	0,44	--	--	0,52	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	(E)-3-Methyl-5-((1R,4aR,8aR)-5,5,8a-trimethyl-2-methylenedecahydronaphthalen-1-yl)pent-2-en-1-ol	--	--	--	--	--	0,62	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	9,19-Cyclolanostan-3-ol, 24-methylene-, (3.beta.)-	--	--	--	--	1,19	1,26	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	1,3-Benzenedimethanol	--	--	--	--	0,32	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	Cyclohexaneethanol	--	--	--	--	0,49	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	Cyclododeca-5,9-dien-1-ol, 2-methyl-, (Z,Z)-	--	--	--	--	1,42	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	Cholesta-5,22-dien-3-ol, (3.beta.)-	0,51	--	--	0,51	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	4-Penten-1-ol	--	--	0,41	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl-	--	0,32	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	26,27-Dinorergosta-5,23-dien-3-ol, (3.beta.)-	--	1,16	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Álcool	3-Buten-1-ol, 2-methyl-	0,30	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Aldeído	Butanenitrile, 4-oxo-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,79
Aldeído	Methacrolein	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,73	0,87
Aldeído	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,43	--
Aldeído	2,4-Hexadienal, (E,E)-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,58	--	--	--	--
Aldeído	Succindialdehyde	1,20	0,60	0,43	1,12	0,98	0,63	0,81	0,61	0,54	0,80	0,65	0,65	0,38	0,65	0,57
Aldeído	2-Butenal, (E)-	--	--	--	--	--	--	--	--	0,47	--	--	--	0,39	--	0,63

Aldeído	5-Hydroxymethylfurfural	--	--	--	--	--	--	1,27	1,41	0,52	--	--	--	1,39	1,98	0,69
Aldeído	2-Propenal	0,16	0,37	0,90	0,31	0,29	0,86	--	0,49	1,20	0,23	0,43	0,86	0,28	1,03	1,15
Aldeído	Furfural	0,91	0,71	0,76	0,94	6,67	1,24	2,10	1,86	1,78	0,91	0,61	0,97	1,75	2,34	1,81
Aldeído	Methyl glyoxal	2,30	2,72	--	2,05	1,85	--	--	--	--	2,26	2,47	2,19	4,35	4,35	3,64
Aldeído	Formaldehyde	--	--	--	1,81	0,17	2,09	2,87	2,82	3,31	0,35	--	2,11	--	4,17	4,00
Aldeído	Acetaldehyde	1,89	1,72	2,40	1,36	1,11	2,01	1,03	1,50	3,30	1,46	2,21	2,97	1,18	2,04	6,98
Aldeído	Acetaldehyde, hydroxy-	3,00	2,39	1,55	4,63	4,48	4,03	6,90	8,26	6,67	4,68	3,41	2,83	14,10	11,89	9,85
Aldeído	2-Butenal	--	--	0,19	--	--	0,52	--	--	--	0,28	0,31	0,42	--	0,80	--
Aldeído	Heptanal	--	--	--	--	3,23	--	--	--	--	--	--	--	0,26	--	--
Aldeído	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	--	--	--	--	--	--	0,49	1,02	0,55	0,19	--	--	--	--	--
Aldeído	Vanillin	0,59	0,63	--	0,62	0,23	--	0,34	0,44	--	--	--	--	--	--	--
Aldeído	trans-Sinapaldehyde	--	--	--	--	--	--	--	0,82	--	--	--	--	--	--	--
Aldeído	2-Propenal, 3-[4-(acetyloxy)-3-methoxyphenyl]-	--	--	--	--	--	--	--	1,35	--	--	--	--	--	--	--
Aldeído	Nonanal	--	0,32	0,42	0,50	5,05	0,46	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Aldeído	Octanal	0,29	0,38	--	--	3,06	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Aldeído	Hexanal	--	--	--	--	3,50	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Aldeído	Coniferyl aldehyde	--	--	--	0,86	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Aldeído	3-Methoxy-4-[3-oxo-3-(pyrrolidin-1-yl)propoxy]benzaldehyde	--	--	0,56	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Aldeído	4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	1,16	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Amina	Pyrrolidine, N-(3-methyl-3-butenyl)-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,44	0,32
Amina	2,4-Diaminopyrimidine	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,33	--	0,35
Amina	N-Butyl-tert-butylamine	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,76	--	--
Amina	3-(Decyloxy)-2-[(trimethylsilyl)oxy]propan-1-amine	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,93	--	--
Amina	1H-Pyrazole-1-carbothioamide, 3,5-dimethyl-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,30	--	--	--	--
Amina	Pyridine	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,65	0,69	--	--	--	--
Amina	N-tert-Butylethylamine	--	--	--	0,35	0,27	0,21	0,20	0,28	0,21	--	--	--	--	--	0,20
Amina	Pyrrole	0,63	--	--	--	--	--	--	--	--	1,15	1,22	--	--	--	--
Amina	Valeramide, 5-chloro-N-methyl-	--	--	--	--	--	--	--	--	0,70	--	--	--	--	--	--
Amina	Dimethylamine	13,77	7,55	12,36	13,77	15,34	--	--	--	15,09	--	--	--	--	--	--
Amina	4-Ethoxy-3-methoxyphenethylamine	--	--	--	--	--	--	--	0,80	--	--	--	--	--	--	--
Amina	Benzenamine, N,N-diethyl-4-methyl-	--	--	--	--	--	--	0,28	--	--	--	--	--	--	--	--
Amina	Benzenemethanamine, 3,4-dimethyl-	--	--	--	--	--	0,60	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Amina	2,3-Diazabicyclo[2.2.1]-hept-2-ene	--	--	--	--	0,05	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Amina	Cyclooctylidene-(2-phenylaziridin-1-yl)amine	--	--	--	--	1,48	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Amina	Propylamine, 3-(furan-2-yl)-1-methyl-	--	--	0,38	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Amina	2-Propanamine	11,77	11,27	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Cetona	3-Buten-2-one, 3-methyl-	--	--	--	0,06	0,10	--	--	--	0,21	--	--	--	--	--	0,21
Cetona	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,41	0,27	--	--	--	--	--	--	--	0,33	0,42	0,62	--	0,31	0,25
Cetona	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	0,38	0,38	--	0,30	1,16	0,34	0,34	0,51	0,42	0,54	0,48	0,37	--	0,41	0,25
Cetona	2,4(3H,5H)-Furandione, 3-methyl-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,41	--	0,30
Cetona	2-Butanone	0,41	0,36	0,43	0,33	0,65	0,41	0,62	0,36	0,48	0,71	0,69	0,78	0,12	0,57	0,34
Cetona	2,3-Pentanedione	0,54	0,50	--	0,56	0,59	0,72	0,70	0,45	--	0,49	0,76	0,77	0,53	0,32	0,35
Cetona	2-Cyclopenten-1-one	0,47	0,42	0,51	0,33	0,29	0,41	--	0,27	0,33	0,37	0,41	0,55	0,20	0,51	0,49
Cetona	Acetone	0,50	0,69	1,10	0,60	0,80	0,95	0,52	0,83	1,33	1,03	1,49	1,72	0,38	0,99	0,92
Cetona	2,3-Butanedione	0,82	0,89	0,72	0,96	1,07	1,33	0,63	1,21	1,64	1,18	1,50	1,72	0,99	1,76	1,12
Cetona	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	--	--	--	--	--	0,93	--	--	--	0,71	0,59	--	1,10	--	1,15
Cetona	2-Propanone, 1-hydroxy-	4,05	2,92	2,78	3,75	3,34	2,67	3,33	3,09	3,56	6,47	5,78	5,06	4,70	5,40	4,40
Cetona	1,4-Dioxaspiro[2.4]heptan-5-one, 6-methyl-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,21	0,22	--
Cetona	1,4-Dioxaspiro[2.4]heptan-5-one	--	--	--	--	--	--	--	0,47	--	--	--	--	--	0,42	--
Cetona	4(1H)-Pyrimidinone, 6-methyl-	0,38	--	--	--	--	--	0,41	0,36	--	--	--	--	--	0,48	--
Cetona	6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one	1,39	--	--	1,10	1,34	--	1,01	--	1,11	--	--	--	--	1,50	--
Cetona	1-Hydroxy-2-butanone	0,46	0,29	--	0,39	0,54	0,42	--	--	--	0,50	0,47	0,44	0,16	--	--
Cetona	Ethanone, 1-(1-methyl-2-cyclopenten-1-yl)-	--	--	--	--	--	--	--	--	0,16	--	--	--	0,47	--	--
Cetona	Acetoin	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,20	--	--	--
Cetona	Ethanone, 1-(methylenecyclopropyl)-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,24	--	--	--
Cetona	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0,33	--	--	0,29	--	--	--	--	--	0,25	0,27	0,39	--	--	--
Cetona	Acetonitrile	--	--	0,36	--	--	--	--	--	--	0,31	--	0,60	--	--	--
Cetona	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	0,49	0,45	--	0,39	--	--	0,32	0,22	--	0,32	0,28	--	--	--	--
Cetona	3',5'-Dimethoxyacetophenone	1,43	0,97	--	1,71	1,63	0,37	2,30	2,06	0,42	1,64	1,52	--	--	--	--
Cetona	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0,26	--	--	--	--	--	--	--	--	0,23	--	--	--	--	--
Cetona	Ethanone, 1-(methylenecyclopropyl)-	--	--	--	0,09	0,11	--	--	--	0,30	--	--	--	--	--	--
Cetona	Methyl vinyl ketone	--	--	0,32	--	--	--	--	--	0,65	--	--	--	--	--	--
Cetona	1,2-Cyclopentanedione	--	0,7	--	--	--	--	1,92	1,74	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	Aromadendran ('2')	--	--	--	--	--	--	0,21	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	2-Hexanone oxime	--	--	--	--	--	--	0,51	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (Z)-	--	--	--	--	--	--	0,65	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	--	--	--	--	--	0,35	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	3-Pentanone	0,15	--	--	0,25	0,24	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	3-Octanone, 2-methyl-	--	--	--	--	0,43	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	1-Octen-3-one	--	--	--	--	0,63	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	2-Decanone	--	--	--	--	0,73	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	2-Nonanone	--	--	--	--	1,24	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	1,1'-Bicyclopentyl	--	--	--	--	1,71	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetona	Cyclopentadecanone, 2-hydroxy-	0,73	--	--	0,73	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Cetona	9-Heptadecanone	--	--	0,45	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	1,3-Dioxolane, 4-ethyl-	--	--	--	--	--	--	0,39	--	--	--	--	--	0,48	--	0,24
Ester	1-Butene, 3-methyl-3-(1-ethoxyethoxy)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,93	0,78	0,29
Ester	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	1,01	0,67	0,55	0,52	0,48	0,44	0,64	--	--	0,78	0,85	0,71	0,36	0,78	0,52
Ester	Oxetane, 3-(1-methylethyl)-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,74
Ester	4-Methyl-2-oxopentanenitrile	--	--	--	--	--	--	0,32	--	--	--	--	--	3,14	2,77	1,66
Ester	Methyl formate	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,25	--
Ester	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,21	--	--	0,18	--	--
Ester	Formic acid, 2-ethylhexyl ester	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,22	--	--
Ester	Ethyl 1-pyrrolidineacetate	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,34	--	--
Ester	3-Heptanol, trifluoroacetate	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,27	--	--	--
Ester	3-Acetoxy-3-hydroxy-2-methylpropionic acid, methyl ester	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,36	0,34	--	--	--	--
Ester	Oxirane, [(2-propenyloxy)methyl]-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,37	--	--	--	--
Ester	Methyl nitrite	--	--	--	--	--	1,45	--	--	3,16	--	--	--	--	--	--
Ester	6-(1-Hydroxymethylvinyl)-4,8a-dimethyl-3,5,6,7,8,8a-hexahydro-1H-naphthalen-2-one	--	--	--	--	--	--	--	0,29	--	--	--	--	--	--	--
Ester	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	0,42	0,24	--	0,45	0,42	--	0,64	0,59	--	--	--	--	--	--	--
Ester	3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	--	--	--	--	--	--	0,19	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	.beta.-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate	--	--	--	--	--	--	0,49	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	4,8,12-Tetradecatrienal, 5,9,13-trimethyl-	--	--	--	--	--	--	1,77	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	--	--	--	0,26	--	--	5,15	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	Oxirane, tetradecyl-	--	--	--	--	--	0,28	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	2-Furancarboxylic acid, 1-cyclopentylethyl ester	--	--	--	--	--	0,40	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	Aziridine, 1,2-diisopropyl-3-methyl-, trans-	--	--	--	--	--	1,21	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	Hexane, 1-(ethenyloxy)-	--	--	--	--	--	3,02	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	2-Ethylbutyl acrylate	--	--	--	--	0,18	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	(Z)-Non-3-en-1-yl propyl carbonate	--	--	--	--	0,61	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	1,3,5-Cycloheptatriene, 1-methoxy-	--	--	--	--	1,42	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	Aziridine, 2-methyl-3-(1-methylethyl)-1-(2-propenyl)-, trans-	--	--	--	--	1,79	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	3-Benzoyloxy-1-nitrobutane	--	--	--	--	2,03	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	1-Propene, 1-(1-methylethoxy)-, (Z)-	--	--	--	--	3,07	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	Benzene, 1-(dodecyloxy)-2-nitro-	--	--	--	0,44	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	Dodecane, 1-(methoxymethoxy)-	--	--	--	0,45	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ester	2,3-Dihydroxypropyl elaidate	--	--	--	0,69	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Ester	Decyl oleate	--	--	--	1,73	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenol	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-	0,57	0,46	--	--	--	--	0,21	1,56	--	1,00	0,97	--	--	0,39	--
Fenol	Phenol, 2-methoxy-	4,86	2,93	0,90	3,28	1,91	0,40	1,92	1,37	--	2,01	1,93	0,44	--	0,48	--
Fenol	4-Hydroxy-2-methylacetophenone	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,30	--	--
Fenol	Creosol	2,59	1,30	0,27	3,87	0,54	--	1,40	1,13	0,32	0,52	0,44	--	0,32	--	--
Fenol	trans-Isoeugenol	2,61	1,99	0,50	2,43	0,75	--	1,18	1,20	0,26	--	--	--	0,43	--	--
Fenol	Phenol, 3,4-dimethyl-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,24	--	--	--
Fenol	p-Cresol	--	0,61	0,73	0,16	--	0,36	--	--	0,28	0,32	0,31	0,26	--	--	--
Fenol	4-Hydroxy-3-methylacetophenone	4,37	3,26	1,31	4,15	1,15	--	--	--	0,60	2,09	2,04	0,65	--	--	--
Fenol	Phenol	1,63	1,67	2,40	5,36	12,34	11,95	0,62	0,41	0,54	0,69	0,71	0,87	--	--	--
Fenol	Phenol, 2-methyl-	0,52	0,60	0,84	0,50	0,22	0,50	0,33	0,29	--	0,60	0,77	0,96	--	--	--
Fenol	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	1,06	0,54	--	0,57	0,26	--	0,33	0,36	--	0,32	0,22	--	--	--	--
Fenol	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-	--	--	--	1,82	--	--	0,22	0,38	--	--	0,23	--	--	--	--
Fenol	5-tert-Butylpyrogallol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,26	--	--	--	--
Fenol	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0,36	0,31	--	0,42	0,51	--	0,52	0,63	--	0,31	0,30	--	--	--	--
Fenol	4-((1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol	--	--	--	--	0,16	--	--	0,31	--	0,33	0,31	--	--	--	--
Fenol	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene	0,95	0,45	--	0,77	0,63	--	1,79	1,37	--	0,41	0,34	--	--	--	--
Fenol	Hydroquinone	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,53	0,47	--	--	--	--
Fenol	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol	0,92	0,65	--	1,31	1,06	0,26	0,93	1,08	0,18	1,05	0,91	--	--	--	--
Fenol	Phenol, 2,6-dimethoxy-	2,08	1,07	--	2,16	2,37	0,32	2,18	1,92	0,26	1,90	1,64	--	--	--	--
Fenol	Desaspidinol	0,28	0,21	--	0,38	--	--	0,60	--	--	0,21	--	--	--	--	--
Fenol	2-Methoxy-4-vinylphenol	--	--	--	2,90	1,42	--	2,08	2,22	0,24	--	--	--	--	--	--
Fenol	Phenol, 3-methyl-	0,63	0,86	1,14	--	--	0,63	0,49	--	0,54	--	--	--	--	--	--
Fenol	Resorcinol	--	--	--	--	--	--	0,66	0,94	1,06	--	--	--	--	--	--
Fenol	Silane, dimethyl(1-phenylpropoxy)pentyl-oxo-	--	--	--	--	--	--	--	--	1,60	--	--	--	--	--	--
Fenol	p-(Heptyloxy)phenyl 4'-(2-methylbutyl)-4-biphenylcarboxylate	--	--	--	1,57	--	--	--	--	2,34	--	--	--	--	--	--
Fenol	4-(1-Hydroxyallyl)-2-methoxyphenol	--	--	--	--	--	--	--	0,22	--	--	--	--	--	--	--
Fenol	Apocynin	0,33	0,31	--	0,28	--	--	0,26	0,39	--	--	--	--	--	--	--
Fenol	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	--	--	--	--	0,18	--	0,40	0,49	--	--	--	--	--	--	--
Fenol	Mequinol	--	--	--	--	--	--	1,52	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenol	2-(tert-Butyl)-4-methoxyphenyl acetate	--	--	--	1,10	--	0,33	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenol	Phenol, 2,4-dimethyl-	0,30	0,38	0,53	0,31	--	0,62	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenol	Eugenol	--	--	--	--	0,30	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenol	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	0,24	--	--	0,27	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenol	Benzeneethanol, 3-hydroxy-	0,84	--	--	0,77	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenol	1-Decen-3-one	--	--	0,37	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Furano	Furan, 2,3-dihydro-	--	--	--	0,07	0,05	--	--	--	0,51	--	--	--	0,16	--	0,33
Furano	Furan	0,17	0,18	0,26	0,17	0,22	0,35	0,20	0,43	0,74	0,23	0,32	0,45	0,29	0,49	2,08
Furano	4-Methyl-5H-furan-2-one	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,34	--
Furano	2(5H)-Furanone	0,51	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,13	0,44	--
Furano	2(3H)-Furanone, 5-butyldihydro-4-methyl-, cis-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,58	--
Furano	Furan, 2-methyl-	--	--	--	0,28	0,30	0,45	0,38	0,51	0,86	0,24	0,29	0,41	0,31	--	--
Furano	Furan, 2,5-dimethyl-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,22	--	--	--	--
Furano	Furan, 2-ethyl-	--	--	--	--	--	--	--	--	0,55	--	--	--	--	--	--
Furano	Benzo-furan, 2,3-dihydro-	--	--	--	--	0,26	--	--	--	0,57	--	--	--	--	--	--
Furano	2,5-Furandione, dihydro-3-methylene-	--	--	--	0,22	0,24	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Furano	Benzo-furan, 2-methyl-	--	--	--	--	0,30	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Gás	Nitric oxide	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,00	--	--
HC	1,3,5-Hexatriene, (Z)-	--	--	--	--	0,09	0,32	--	--	0,42	--	--	0,46	--	0,23	0,28
HC	Heptane, 3-methylene-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,27	0,25	0,37
HC	Benzene	--	--	0,96	--	0,18	0,42	--	--	0,36	--	--	0,43	0,37	0,42	0,42
HC	1,3-Cyclopentadiene	--	--	0,55	0,23	0,16	0,66	--	--	0,50	--	0,25	0,56	0,13	--	0,59
HC	.alpha.-Methylstyrene	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,34	0,79	0,61
HC	Benzene, 1,3-dimethyl-	--	--	--	--	--	--	--	--	1,10	--	--	--	--	0,27	0,72
HC	Toluene	--	0,99	1,40	0,55	0,65	1,32	--	0,80	1,18	0,87	1,29	1,43	1,12	1,14	1,16
HC	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, cis-	--	--	--	--	0,09	0,19	--	--	--	--	--	--	--	--	1,28
HC	1,3-Pentadiene	0,24	0,39	0,83	0,42	0,32	1,16	--	--	1,00	--	--	0,75	0,16	0,54	2,07
HC	Squalene	--	--	--	--	--	0,92	--	--	--	--	--	--	--	--	2,84
HC	1-Butene	--	2,84	2,79	--	0,54	1,92	0,67	0,89	1,59	--	0,99	1,49	--	2,06	2,90
HC	Cyclopropane	--	--	--	1,60	--	5,05	--	1,61	4,58	--	--	3,56	--	--	2,93
HC	Cyclobutene	--	--	2,90	--	0,18	1,28	--	0,39	1,05	--	--	0,81	--	--	3,15
HC	Styrene	--	--	--	--	--	--	--	--	0,41	--	--	--	2,65	4,77	3,89
HC	1-Octene	--	0,43	0,92	--	--	0,59	--	--	--	--	--	--	--	0,42	--
HC	1-Propene, 2-methyl-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1,11	--	--
HC	Ethylbenzene	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,17	--	--	--
HC	Cyclopropane, methylmethylene-	--	--	0,30	--	--	0,26	--	--	--	--	--	0,18	--	--	--
HC	1-Buten-3-yne	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,18	--	--	--
HC	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,23	--	--	--
HC	Cyclopentene	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,29	--	--	--
HC	1-Pentene, 4-methyl-	--	--	3,84	--	--	--	--	--	--	--	--	2,28	--	--	--
HC	1,3-Pentadiene, (Z)-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,59	--	--	--	--
HC	Cyclopropane, ethylidene-	--	--	--	--	--	--	--	0,39	--	0,36	--	--	--	--	--
HC	1,4-Hexadiene, (Z)-	--	--	--	--	--	--	--	--	0,16	--	--	--	--	--	--
HC	Naphthalene, 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-	--	--	--	--	--	--	--	--	0,17	--	--	--	--	--	--
HC	Bicyclo[2.1.0]pentane	--	--	--	--	--	0,37	--	--	0,19	--	--	--	--	--	--

HC	Androst-2,16-diene	--	--	--	--	--	--	--	--	0,19	--	--	--	--	--
HC	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	--	--	--	--	--	--	0,67	0,60	0,51	--	--	--	--	--
HC	.alpha.-Calacorene	--	--	--	--	--	--	--	0,23	--	--	--	--	--	--
HC	Phenanthrene, 7-ethenyl- 1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dodecahydro-4a,7- dimethyl-1-methylene-, [4aS- (4a.alpha.,4a.beta.,7.beta.,1	--	--	--	--	--	--	--	0,25	--	--	--	--	--	--
HC	1,3-Cyclopentadiene, 5-(1-methylethylidene)-	--	--	--	--	--	--	--	0,48	--	--	--	--	--	--
HC	Hexadecane	--	--	--	--	--	--	0,18	--	--	--	--	--	--	--
HC	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	--	--	--	--	--	--	0,40	--	--	--	--	--	--	--
HC	1-Butene, 2,3-dimethyl-	--	--	--	--	--	0,24	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	3-Tetradecene, (Z)-	--	--	0,53	--	--	0,27	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1-Heptadecene	--	--	--	--	--	0,28	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	2-Decene, (Z)-	--	--	--	--	--	0,28	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1,3-Cyclopentadiene, 1-methyl-	--	--	--	--	--	0,32	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1-Nonene	--	--	0,52	--	2,71	0,41	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1,7-Hexadecadiene	--	--	0,47	--	--	0,41	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1,4-Undecadiene, (E)-	--	--	0,37	--	1,49	0,43	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	3-Hexadecene, (Z)-	--	--	--	--	--	0,44	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	6-Dodecyne	--	0,23	0,40	--	1,23	0,45	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1-Pentadecene	--	--	0,54	--	--	0,46	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	d-Norandrostane (5.alpha.,14.alpha.)	--	--	--	--	--	0,46	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Cyclopropane, 1-butyl-1-methyl-2-propyl-	--	--	0,80	--	0,82	0,47	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1-Tridecene	--	0,29	0,61	--	1,21	0,48	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1-Dodecene	--	--	0,45	--	--	0,50	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1-Undecene	--	0,20	0,7	--	3,10	0,51	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	2-Hexyne	--	--	--	--	--	0,55	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Cycloundecene(E)	--	--	--	--	--	0,56	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Dodecane, 1-cyclopentyl-4-(3- cyclopentylpropyl)-	--	--	--	--	--	0,61	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Vinylcyclopentane	--	--	--	--	--	0,64	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1-Decene	--	0,20	0,65	--	2,18	0,66	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Cyclopropane, nonyl-	--	--	--	0,40	--	0,66	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1-Heptene	--	0,93	1,75	0,54	0,24	1,37	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1,3-Butadiene	--	--	3,83	0,54	--	1,77	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	2-Butene, (Z)-	--	--	--	0,75	--	2,32	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1-Hexene	--	--	--	--	--	3,73	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Propene	--	--	10,48	--	--	3,89	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	2-Pentene, 2-methyl-	--	--	--	--	0,08	--	--	--	--	--	--	--	--	--

HC	2,4-Dimethyl-1-heptene	--	--	--	--	0,13	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	4,4-Dimethyl-1,1a,3a,4,5,6-hexahydrocyclopropa[c]pentalene	--	--	--	--	0,46	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Mesitylene	--	--	--	--	0,46	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	p-Xylene	--	--	--	--	0,48	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1,7-Octadiyne	--	--	1,01	--	0,55	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	2,4-Dodecadiene, (E,Z)-	--	--	--	--	0,60	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Indene	--	--	--	--	0,78	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	trans-3,5-Dimethylcyclohexene	--	--	--	--	0,83	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Benzene, propyl-	--	--	--	--	0,91	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	5-Decyne	--	--	--	--	1,64	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1,3-Nonadiene, (E)-	--	--	--	--	1,70	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Cyclohexene, 1-butyl-	--	--	--	--	2,70	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	2-Methyltetracosane	0,28	--	--	0,28	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Hexatriacontane	--	--	--	1,96	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	3-Hexyne	--	--	0,42	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	6-Tridecane	--	--	0,45	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	4-Methylenecyclopentene	--	--	0,57	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	Supraene	--	--	1,18	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	1,9-Decadiene	--	0,34	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HC	3-Heptadecene, (Z)-	0,26	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Outros	.beta.-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-	0,61	0,60	1,24	--	0,81	0,53	6,46	6,41	--	--	--	--	--	--	18,02
Outros	2,3-Anhydro-d-galactosan	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,26	--
Outros	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,35	0,42	--	--
Outros	.beta.-d-Mannofuranoside, methyl	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,77	--	--
Outros	D-Allose	--	--	--	--	--	--	--	7,36	7,01	--	--	--	22,17	25,34	--
Outros	Dithiocarbaminic acid, N-cyano-, S-[3-(4-ethylphenyl)-3-oxo-1-propenyl]-S'-methyl diester	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,14	--	--
Outros	Indole	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,32	--	--	--
Outros	Ethyl(dimethyl)ethoxysilane	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,50	--	--	--
Outros	Caffeine	--	--	--	--	--	--	--	--	--	4,44	5,06	4,93	--	--	--
Outros	Allyl(ethoxy)dimethylsilane	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,28	0,42	--	--	--	--
Outros	Methyl isocyanide	--	--	0,45	--	--	--	--	--	--	--	0,58	--	--	--	--
Outros	Butane, 1-chloro-	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,24	--	--	--	--	--
Outros	1,3-Di-O-acetyl-.alpha.-.beta.-d-ribopyranose	--	--	--	--	--	--	0,61	0,62	0,46	--	--	--	--	--	--
Outros	Homosalate	--	--	--	--	--	--	0,60	--	--	--	--	--	--	--	--
Outros	2-Ethylhexyl salicylate	--	--	--	--	--	--	0,73	--	--	--	--	--	--	--	--
Outros	7-Bromo-4,5-diazaspiro[2.4]hept-4-ene	--	0,75	--	0,54	0,45	0,51	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Outros	N-Propionylimidazole	--	--	--	--	1,66	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Outros	Chloromethane	2,01	--	--	1,17	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Outros	3-Trifluoroacetoxytridecane	--	--	0,69	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Outros	D-Allose	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
