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

GRAZIELLE EMANUELLA DE SOUZA DOS SANTOS

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

Uberlândia – MG

2023

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

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

Grazielle Emanuella de Souza dos Santos

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: Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo
Coorientador: Dr. Cláudio Roberto Duarte

Uberlândia – MG
2023

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

S237 Santos, Grazielle Emanuella de Souza dos, 1992-
2023 Estudo da pirólise catalítica do bagaço de malte via micropirólise e leito de jorro [recurso eletrônico] : caracterização dos produtos e otimização do rendimento e da qualidade do bio-óleo / Grazielle Emanuella de Souza dos Santos. - 2023.

Orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.
Coorientador: Claudio Roberto Duarte.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.99
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Barrozo, Marcos Antonio de Souza,1961-, (Orient.). II. Duarte, Claudio Roberto, 1975-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

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 - secppgeq@feq.ufu.br

ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 02/2023, PPGEQ				
Data:	15 de fevereiro de 2023	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:57
Matrícula do Discente:	11913EQU004				
Nome do Discente:	Grazielle Emanuella de Souza dos Santos				
Título do Trabalho:	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				
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 9 - Indústria, Inovação e Infraestrutura				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Fábio Bentes Freire - DEQ/UFSCar, João Inácio Soletti - CTEC/UFAL, Ricardo Correa de Santana - FEQUI/UFU, Carla Eponina Hori - PPGEQ/UFU, Claudio Roberto Duarte - PPGEQ/UFU, coorientador e Marcos Antônio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU, orientador da candidata.

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

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

Aprovada

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de 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 15/02/2023, às 11:57, 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 **Carla Eponina Hori**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 15/02/2023, às 11:58, 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 15/02/2023, às 11:59, 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 **Fábio Bentes Freire**, **Usuário Externo**, em 15/02/2023, às 11:59, 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 15/02/2023, às 12:00, 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 **João Inácio soletti**, **Usuário Externo**, em 15/02/2023, às 12:05, 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 **4247165** e o código CRC **A5F5E1EE**.

Referência: Processo nº 23117.008714/2023-59 SEI nº 4247165

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Gracinete, por todo amor, incentivo, confiança e por sempre estar ao meu lado e acreditar em mim. Ao meu pai, Manoel, pelo incentivo e confiança. À toda minha família, em especial, meu irmão Gabriel, minhas tias Lúcia, Graça e Juse e meus tios Cornélio, Pedro Junior, Francisco e Tadeu pela torcida.

Ao Gustavo H. Floriano, pelo companheirismo, por sempre estar ao meu lado, por todo o apoio, amor e incentivo nos momentos mais difíceis.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo e Claudio Roberto Duarte, pela oportunidade de trabalhar nesse projeto.

À prof. Carla Hori que admiro muito como docente e pesquisadora, agradeço por toda assistência, pelo apoio e pela grande contribuição quanto à parte catalítica, que foi primordial para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos membros da banca Carla Eponina Hori, Ricardo Corrêa Santana, Fábio Bentes Freire e João Inácio Soletti, pela participação e por suas contribuições para melhoramento do trabalho.

À Ádila, Andressa e Joyce por todo o incentivo e amizade, e por proporcionar o início do doutorado mais leve.

Aos colegas do LSP, pela confiança, troca de conhecimento e incentivo, especialmente, Angelica Reis, Daiane Dias, Érica Faria, Fernanda Pimenta, Glaucia Souza, Geraldo Daniel, Gregori Ullman, Janaína Barbosa, Jeniffer Silveira, Marcela Caixeita, Murilo Morimoto, Natália Pazin, Raíssa Rossi, Raphael Lima, Reginaldo Cavallaro, Rodolfo Brandão, Rondineli Lima, Thessa Fuzaro e Thaís Logetto.

Em especial, aos meus amigos e companheiros de laboratório Marcus Paulo e João Paulo, por todo incentivo, conversas e momentos maravilhosos que foram proporcionados, por serem minha rede de apoio durante o período da Pandemia e por me incentivar e apoiar nos momentos difíceis.

Aos meus colegas e amigos Cassiano, Dayana, Gean, Gisele e Paulo, por todos os momentos de alegrias e conversas, pela companhia e pelas horas de desabafos nos piores momentos.

À Dayana Palhares pela parceria e pela contribuição nos experimentos de micropirólise com resíduo de cascas de ovos, por toda a conversa e incentivo. Sua ajuda e amizade foi muito importante.

Ao meu querido amigo Argileu Mendes (*in memorian*) que proporcionou os melhores momentos no laboratório, que tornou a pesquisa mais leve e agradável, agradeço também por todo conhecimento e por fazer parte dessa pesquisa. Sua contribuição foi primordial para desenvolvimento desse trabalho. Agradeço sempre por você ter feito parte de minha vida e sempre lembrarei com muito carinho.

Aos alunos de Iniciação Científica, Danielle, Bruna, Matheus, Vitor, Laura, Maria Clara, Lucas, Thiago e Júlia pela participação na execução deste projeto e pela oportunidade de orientar e contribuir na formação acadêmica de vocês.

Aos técnicos da Faculdade de Engenharia Química pela disponibilidade e ajuda, em destaque ao Ulysses, Rafael e Sebastião, por todo apoio que foi essencial para o desenvolvimento desse projeto. À Maria Cecilia Ribeiro, Silvana Fonseca e Silvino Corrêa pela cordialidade e por sempre estarem dispostos a ajudar. À Edna e à Sônia que sempre zelaram pelo laboratório.

Aos técnicos e colegas do Laboratório Multiusuários do Instituto de Química (IQ/UFU), Laboratório Multiusuário de Energias Renováveis, Laboratório de Processos Sustentáveis, Laboratório de Caracterização de Catalisadores e Laboratório de Processos Catalíticos da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI/UFU).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo fomento da bolsa de doutorado, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro. A Universidade Federal de Uberlândia e à Faculdade de Engenharia Química pela infraestrutura.

Muito obrigada!

RESUMO

O uso da biomassa tem se mostrado uma alternativa viável ao uso de combustíveis fósseis. Dentre os processos de conversão termoquímica, para obtenção de um produto de maior valor agregado, a pirólise se destaca devido a versatilidade dos produtos obtidos. O reator de leito de jorro vem sendo bastante estudado no processo de pirólise rápida, com o intuito de otimizar a produção de bio-óleo. No entanto, o bio-óleo produzido geralmente apresenta em sua composição diversos produtos indesejáveis e propriedades incluindo alto teor de ácido, baixo valor calorífico e instabilidade. Com isso, é necessária a utilização de catalisadores para obtenção de um produto de melhor qualidade visando maximizar as concentrações de hidrocarbonetos e minimizar os compostos oxigenados. Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial do bagaço de malte para geração de combustíveis e químicos de interesse, por meio da pirólise analítica (micropirólise) e da pirólise rápida em leito de jorro. O melhoramento da composição do bio-óleo foi investigado via micropirólise catalítica com catalisadores à base de óxido de cálcio e óxido de nióbio. Os resultados obtidos verificaram que os catalisadores à base de óxido apresentaram maior influência na desoxigenação parcial dos vapores e no aumento do rendimento de hidrocarbonetos, alcançando patamares de 38%. Além disso, a utilização de resíduo à base de óxido de cálcio como catalisadores, se mostrou promissores no processo de desoxigenação e aumento de hidrocarbonetos. Para os testes de pirólise em leito de jorro, a metodologia de superfície de resposta foi utilizada. Nos testes não catalíticos foram avaliados a influência da temperatura e vazão de alimentação no rendimento de líquido e sólido e na composição de hidrocarbonetos presente no bio-óleo. Para os testes catalíticos foram avaliadas a temperatura de pirólise e a concentração de catalisador. Os testes não catalíticos e catalíticos foram estudados através de um Planejamento Composto Central. Foi observado que o rendimento de bio-óleo, para os testes não catalíticos, é favorecido em condições intermediarias de temperatura (550°C) e vazão de alimentação (960g/h). Além disso, o rendimento foi favorecido com a adição de catalisador no processo de pirólise. A função desejabilidade foi utilizada para identificar as condições das variáveis independentes que maximizam simultaneamente o rendimento de líquido e seu conteúdo de hidrocarbonetos. O teste experimental na condição ideal mostrou um rendimento líquido máximo de 41% com teor de 15% de hidrocarbonetos. Já para os testes catalíticos foi observado um rendimento máximo de bio-óleo de 43% e um aumento no teor de hidrocarbonetos alcançado patamares de 33%. Além disso, os resultados da composição do bio-óleo são promissores pelo baixo teor de água e o aumento de hidrocarbonetos com a adição de catalisador de óxido de cálcio. Pela caracterização do produto sólido, foi observado que os biocarvões gerados apresentaram características condizentes com os reportados pela literatura e próximas aos carvões minerais. Além disso, os produtos gerados apresentaram maior poder calorífico quando comparados com o bagaço de malte *in natura* o que implica uma maior densidade energética no biocarvão e bio-óleo. Assim, esse estudo verificou resultados promissores para utilização do bagaço de malte para produção de combustíveis pelo processo de pirólise, assim, como o potencial do uso de catalisadores óxidos para melhoramento da qualidade do produto líquido.

Palavras chaves: bagaço de malte; pirólise catalítica; leito de jorro; óxido de cálcio; óxido de nióbio.

ABSTRACT

The use of biomass has proven to be a viable alternative to the use of fossil fuels. Among the thermochemical conversion processes to obtain a product with higher added value, pyrolysis stands out due to the versatility of the obtained products. For this, the spouted bed reactor in the fast pyrolysis process, to optimize the production of bio-oil. However, the produced bio-oil usually presents in its composition several undesirable products and properties including high acid content, low calorific value and instability. Therefore, it is necessary to use catalysts to obtain a better-quality product to maximize hydrocarbon concentrations and minimize oxygenated compounds. So, this work aimed to evaluate the potential of brewer's spent grain to generate fuels and chemicals of interest, through analytical pyrolysis (micropyrolysis) and fast pyrolysis in a spouted bed. The improvement of the bio-oil composition was investigated via catalytic micropyrolysis with catalysts based on calcium oxide and niobium oxide. The results obtained verified that the oxide-based catalysts had a greater influence on the partial deoxygenation of the vapors and on the increase in the yield of hydrocarbons, reaching levels of 38%. Also, the use of residues based on calcium oxide as catalysts has shown promise in the process of deoxygenation and increase of hydrocarbons. For the spouted bed pyrolysis tests, the response surface methodology was used. In the non-catalytic tests, the influence of temperature and feed flow rate on the liquid and solid yield and on the composition of hydrocarbons present in the bio-oil were evaluated. For the catalytic tests, the pyrolysis temperature and the catalyst concentration were evaluated. Non-catalytic and catalytic tests were studied through a Central Composite Design. It was observed that the yield of bio-oil, for non-catalytic tests, is favored under intermediate conditions of temperature (550°C) and feed flow (960g/h). In addition, the yield was favored with the addition of catalyst in the pyrolysis process. The desirability function was used to identify the conditions of the independent variables that simultaneously maximize the liquid yield and its hydrocarbon content. The experimental test in the ideal condition showed a maximum net yield of 41% with a hydrocarbon content of 15%. For the catalytic tests, a maximum bio-oil yield of 43% was observed and an increase in the hydrocarbon content reached levels of 33%. In addition, the results of the bio-oil composition are promising due to the low water content and the increase of hydrocarbons with the addition of calcium oxide catalyst. By characterizing the solid product, it was observed that the generated biochars had characteristics consistent with those reported in the literature and close to mineral coals. In addition, the generated products had a higher calorific value when compared to in natura brewer's spent grain, which implies a higher energy density in biochar and bio-oil. Thus, this study verified promising results for the use of brewer's spent grain for the production of fuels by the pyrolysis process, as well as the potential of using oxide catalysts to improve the quality of the liquid product.

Keywords: brewer's spent grain; catalytic pyrolysis; spouted bed; calcium oxide; niobium oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Trabalhos desenvolvidos na FEQUI/UFU em processos termoquímicos.....44
Figura 3.1: Fluxograma de atividades desenvolvidas.....48
Figura 3.2: Bagaço de malte úmido (a) e após a secagem e classificação (b).....49
Figura 3.3: Etapas de limpeza do material inerte (areia): usada (a) lavada e seca em estufa (b) e limpa em mufla (c) 50
Figura 3.4: Esquema da unidade experimental de micropirólise.....53
Figura 3.5: Operação de preparo do cadinho da pirólise analítica 53
Figura 3.6: Esquema do cadinho de aço inoxidável contendo a amostra 54
Figura 3.7: Esquema da umidade de calcinação solar (a) estrutura com lente de Fresnel (b) Reator 57
Figura 3.8: Esquema da unidade experimental em leito de jorro 59
Figura 3.9: Esquema da unidade experimental para pirólise catalítica em leito de jorro.....59
Figura 3.10: Desenho esquemático do sistema de alimentação.....60
Figura 3.11: Reator de leito de jorro.....61
Figura 3.12: Dimensões dos ciclones 62
Figura 3.13: Configuração do cold trap.....63
Figura 3.14: Configuração do Precipitador eletrostático.....64
Figura 3.15: Dimensões do leito catalítico projetado 65
Figura 3.16: Processo de preparo do catalisador: pastilhas (a) reduzido a granulometria (b) e padronizado (c).....66
Figura 3.17: Fracionamento do bio-óleo 75
Figura 4.1: Análise elementar do bagaço de malte e outras biomassas utilizadas em processos de conversão 80
Figura 4.2: Diagrama de Van Krevelen para diferentes fontes de biomassas 82
Figura 4.3: Curvas TGA e DrTGA de decomposição térmica do bagaço de malte 84
Figura 4.4: Imagem do bagaço de malte geradas no Camsizer 87
Figura 4.5: Curvas TGA e DrTGA de decomposição térmica dos catalisadores a base de óxido de cálcio.....88
Figura 4.6: Curvas TGA e DrTGA de decomposição térmica dos catalisadores a base de óxido de nióbio 89
Figura 4.7: Difratograma dos catalisadores à base de óxido de cálcio.....90
Figura 4.8: Difratograma dos catalisadores à base de óxido de nióbio 92

Figura 4.9: Efeito da temperatura na micropirólise do bagaço de malte 95
Figura 4.10: Efeito de diferentes catalisadores na composição de hidrocarbonetos na micropirólise do bagaço de malte nas temperaturas de a 550, 650 e 750°C 97
Figura 4.11: Efeito de diferentes catalisadores na composição de heteroaromáticos na micropirólise do bagaço de malte nas temperaturas de a 550 650 e 750°C 99
Figura 4.12: Efeito de diferentes catalisadores na composição de oxigenados na micropirólise do bagaço de malte nas temperaturas de a 550 650 e 750°C 100
Figura 4.13: Efeito da desoxigenação com uso dos diferentes catalisadores na micropirólise do bagaço de malte nas temperaturas de a 550°C 101
Figura 4.14: Efeito da desoxigenação com uso dos diferentes catalisadores na micropirólise do bagaço de malte nas temperaturas de a 650°C 102
Figura 4.15: Efeito da desoxigenação com uso dos diferentes catalisadores na micropirólise do bagaço de malte nas temperaturas de a 750°C 102
Figura 4.16: Conversão do resíduo industrial para as temperaturas de calcinação de 750, 850 e 950 °C 104
Figura 4.17: Curvas TGA e DrTGA de decomposição térmica das cascas de ovos *in natura* e calcinada 107
Figura 4.18: Composição dos vapores pirolíticos para o catalisador de cascas de ovos 109
Figura 4.19: Composição dos compostos oxigenados para as diferentes condições experimentais 111
Figura 4.20: Superfície de resposta para o rendimento de hidrocarbonetos em função temperatura de pirólise (X_3) e da fração mássica de catalisador (X_4) 112
Figura 4.21: Rendimento dos produtos sólido, líquido e gasoso da pirólise não catalítica do bagaço de malte em leito de jorro 114
Figura 4.22: Rendimento dos produtos sólido, líquido e gasoso da pirólise catalítica do bagaço de malte em leito de jorro 115
Figura 4.23: Espectros FT-IR da biomassa em comparação com os biocarvões T5, T6 e T10 118
Figura 4.24: Diagrama de Van Krevelen para a biomassa e os biocarvões produzidos 120
Figura 4.25: Composição do bio-óleo no precipitador eletrostático para os testes não catalíticos e catalíticos 122
Figura 4.26: Composição de hidrocarbonetos do bio-óleo para os testes não catalíticos e catalíticos 123

Figura 4.27: Composição de oxigenados do bio-óleo para os testes não catalíticos e catalíticos 125
Figura 4.28: Composição dos gases na saída do precipitador eletrostático 129
Figura 4.29: Superfície de resposta para o rendimento líquido em função da temperatura (X_5) e vazão de alimentação de biomassa (X_6) 130
Figura 4.30: Superfície de resposta para o rendimento sólido em função da temperatura (X_5) e vazão de alimentação de biomassa (X_6) 132
Figura 4.31: Superfície de resposta para o rendimento de hidrocarbonetos em função da temperatura (X_5) e vazão de alimentação de biomassa (X_6) 134
Figura 4.32: Análise da desejabilidade no processo de pirólise não catalítica em leito de jorro visando maximizar o rendimento líquido (R_L) e o rendimento de hidrocarbonetos (R_H) 135
Figura 4.33: Superfície de resposta para o rendimento líquido em função temperatura (X_7) e concentração de catalisador (X_8) 139
Figura 4.34: Superfície de resposta para o rendimento de hidrocarbonetos em função temperatura (X_7) e concentração de catalisador (X_8) 140
Figura 4.35: Análise da desejabilidade no processo de pirólise catalítica em leito de jorro visando maximizar o rendimento líquido (R_L) e o rendimento de hidrocarbonetos (R_H) 141

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Rendimentos típicos dos produtos obtidos de acordo com o processo de pirólise 28
Tabela 3.1: Descrição dos catalisadores de acordo com o método de preparo 52
Tabela 3.2: Planejamento Experimental 3^2 para a calcinação do Resíduo Industrial..... 55
Tabela 3.3: Níveis do planejamento composto central dos experimentos da micropirólise do bagaço de malte em leito de jorro..... 58
Tabela 3.4: Níveis do planejamento composto central dos experimentos de pirólise rápida do bagaço de malte em leito de jorro..... 67
Tabela 3.5: Níveis do planejamento composto central dos experimentos de pirólise catalítica do bagaço de malte em leito de jorro..... 68
Tabela 4.1: Análise Imediata, Análise Elementar e Poder Calorífico do bagaço de malte e comparação com outros trabalhos 79
Tabela 4.2: Valores do poder calorífico (PCS) para diferentes fontes de biomassas..... 83
Tabela 4.3: Análise granulométricas do bagaço de malte obtidas no Camsizer..... 86
Tabela 4.4: Análise de FRX para os principais componentes do FeCaO..... 93
Tabela 4.5: Análise de FRX para os principais componentes do resíduo industrial 93
Tabela 4.6: Análise de FRX para os principais componentes dos catalisadores à base de nióbio 94
Tabela 4.7: Análise de FRX para os principais componentes do NiNb 94
Tabela 4.8: Rendimento dos principais compostos identificados na micropirólise do bagaço de malte 96
Tabela 4.9: Conversão do resíduo industrial por meio de um planejamento experimental 3^2 103
Tabela 4.10: Composição dos vapores pirolíticos para as diferentes condições de calcinação do resíduo industrial 105
Tabela 4.11: Resultados da calcinação solar de cascas de ovos..... 106
Tabela 4.12: Análise de FRX para os principais componentes das cascas de ovos 108
Tabela 4.13: Resultados obtidos na micropirólise do bagaço de malte catalisador por cascas de ovos calcinadas em um concentrador solar 109
Tabela 4.14: Rendimentos dos produtos obtidos por meio da pirólise não catalítica do bagaço de malte em leito de jorro. 113
Tabela 4.15: Rendimentos dos produtos obtidos por meio da pirolise catalítica do bagaço de malte em leito de jorro..... 114

Tabela 4.16: Comparação do rendimento líquido para o processo de pirólise não catalítica e catalítica 116
Tabela 4.17: Composição do bio-óleo no precipitador eletrostático para as diferentes condições experimentais dos testes não catalíticos 124
Tabela 4.18: Titulação Karl Fisher dos bio-óleos produzidos na pirólise não catalítica do bagaço de malte 126
Tabela 4.19: Titulação Karl Fisher dos bio-óleos produzidos na pirólise catalítica de bagaço de malte 127
Tabela 4.20: Condições ideias obtidas pelo estudo de otimização da pirólise não catalítica. 136
Tabela 4.21: Resultados experimentais e preditos no estudo de otimização 136
Tabela 4.22: Compostos identificados no bio-óleo da pirólise não catalítica do bagaço de malte em leito de jorro (Continua) 136
Tabela 4.23: Resultados experimentais e preditos no estudo de otimização da pirólise catalítica 142
Tabela 4.24: Compostos identificados no bio-óleo da pirólise catalítica do bagaço de malte em leito de jorro (Continua) 142
Tabela 4.25: Poder calorífico superior do bagaço de malte, biocarvão e bio-óleo 144

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 17

1 Introdução 17

CAPÍTULO 2 21

2 Fundamentação teórica 21

2.1 Biomassa 21

2.2 Aproveitamento de resíduos agroindustriais 22

2.3 Processos de conversão termoquímicos 23

2.3.1 Combustão 24

2.3.2 Gaseificação 25

2.3.3 Liquefação hidrotérmica 26

2.3.4 Pirólise 27

2.3.5 Pirólise Lenta 33

2.3.6 Pirólise rápida 33

2.3.7 Tipos de reatores nos processos pirolíticos 34

2.3.8 Pirólise em leito de jorro 39

2.4 Pirólise analítica ou micropirólise 40

2.5 Pirólise catalítica 42

2.6 Trabalhos em processos termoquímicos desenvolvidos na FEQUI/UFU 44

CAPÍTULO 3 48

3 Materiais e métodos 48

3.1 Materiais 48

3.1.1 Biomassa 48

3.1.2 Areia 49

3.1.3 Catalisadores 50

3.2 Micropirólise catalítica do bagaço de malte 52

3.2.1 Aparato experimental 52

3.2.2 Condições experimentais 54
3.3 Micropirólise catalítica usando resíduos à base de óxido de cálcio 54
3.3.1 Resíduo Industrial 55
3.3.2 Cascas de ovos 56
3.4 Pirólise do bagaço de malte em leito de jorro 58
3.4.1 Unidade Experimental 58
3.4.2 Procedimento Experimental 65
3.4.3 Condições experimentais 67
3.5 Caracterização físico-química dos materiais envolvidos 69
3.5.1 Análise imediata 69
3.5.2 Análise elementar 70
3.5.3 Distribuição granulométrica 71
3.5.4 Difração de Raio X (DRX) 71
3.5.5 Espectrofotometria Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) 72
3.5.6 Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX) 72
3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 72
3.5.8 Análise termogravimétrica (TGA) 73
3.5.9 Perda ao Fogo 73
3.5.10 Titulação Karl-Fisher 73
3.5.11 Extração líquido-líquido 74
3.5.12 Análise dos gases na unidade de pirólise de leito de jorro. 75
3.5.13 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS) 75
3.6 Análise estatística e otimização 76
CAPÍTULO 4 78
4 Resultados e discussões 78
4.1 Caracterização da biomassa 78
4.1.1 Análise Imediata, Análise Elementar e Poder Calorífico 78

4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA) 83
4.1.3 Distribuição granulométrica 86
4.2 Caracterização dos catalisadores 88
4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA) 88
4.2.2 Difração de Raios X (DRX) 90
4.2.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) 92
4.3 Micropirólise do bagaço de malte 94
4.3.1 Influência da temperatura na micropirólise do bagaço de malte 95
4.3.2 Influência de diferentes catalisadores na micropirólise do bagaço de malte 96
4.3.3 Micropirólise de resíduos à base de óxido de cálcio 103
4.4 Pirólise do bagaço de malte em leito de jorro 113
4.4.1 Rendimento dos produtos de pirólise não catalítico e catalítico 113
4.4.2 Caracterização do biocarvão 118
4.4.3 Caracterização do bio-óleo 121
4.4.4 Caracterização do biogás 128
4.4.5 Efeito das variáveis independentes na pirólise não catalítica 129
4.4.6 Otimização multivariável da pirólise não catalítica em leito de jorro 134
4.4.7 Efeito das variáveis independentes na pirólise catalítica 138
4.4.8 Otimização multivariável da pirólise catalítica em leito de jorro 140
4.4.9 Poder calorífico superior (PCS) 144
CAPÍTULO 5 146
5 Conclusões 146
CAPÍTULO 6 148
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 148
CAPÍTULO 7 149
Referências 149

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O impacto negativo do uso de combustíveis fósseis no meio ambiente, como as mudanças climáticas e aumento de gases de efeito estufa, incentiva a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias no campo de energias renováveis (CORTEZ; LORA; AYARZA, 2008; GOYAL *et al*., 2008). O grande desafio é desenvolver combustíveis mais limpos, oriundos de fontes alternativas de energia, para alcançar a sustentabilidade almejada pela sociedade moderna (JIANG *et al.,* 2012). Nesse contexto, o uso da biomassa como matéria-prima para processos de obtenção de energia limpa se destaca por obter diversos produtos, como combustíveis, biomateriais e produtos químicos. Além disso, a biomassa, é um material abundante e de baixo valor agregado que possui grande potencial para ser destaque na matriz energética (GOYAL *et al*., 2008; JORDAN *et al*., 2010; BROSSE *et al*., 2012; GUPTA *et al*., 2021).

Biomassas, em geral, são materiais lignocelulósico que possuem estrutura complexas de carbono, essencialmente celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e alguns materiais inorgânicos (ISAHAK *et al.,*2012). A biomassa é oriunda de diversas fontes, incluindo vegetais não-lenhosos, vegetais lenhosos, biofluídos e resíduos orgânicos, nos quais são divididos em resíduos agrícolas, urbanos e industriais (CORTEZ; LORA; AYARZA, 2008; CAMPOS FRAGA *et al*., 2022).

No Brasil, o vasto território proporciona a existência de inúmeras regiões de climas e solos diferentes, favorecendo o desenvolvimento da agroindústria, e consequentemente, volumosos resíduos agroindustriais (ZIBETTI e BARROSO, 2009). Desse modo, a utilização desses resíduos como fontes renováveis de energia pode reduzir o impacto negativo dos processos industriais, atingindo duas metas simultaneamente (NOGUEIRA, *et al*., 2019).

O bagaço de malte é um resíduo agroindustrial obtido após a separação do mosto durante o processo cervejeiro e representa 85% do total de subprodutos gerados neste processo. O setor cervejeiro brasileiro depende principalmente da cevada maltada, arroz e milho para a produção de bebidas alcoólicas e gera uma enorme quantidade de resíduos de biomassa anualmente. Estima-se que a produção mundial de cerveja em 2021 foi cerca de 1,86 bilhões de hectolitros,

e os países líderes em produção de cerveja são China, Estados Unidos e Brasil. (MUSSATTO *et al*., 2014; VANREPPELEN *et al*., 2014; BALOGUN *et al*., 2017; CONWAY, 2022).

O bagaço de malte é composto principalmente de cascas e sementes de malte após o processo de fermentação da cerveja. Atualmente, o resíduo de malte tem como principal destino os aterros sanitários ou é usado como ração animal, principalmente para gado e peixes. Entretanto, ao final do processo de produção de cerveja, esse resíduo contém uma grande quantidade de umidade, normalmente 67-81% (b.u). Devido a isso, juntamente com o teor de açúcar fermentável, a atividade microbiana causa rápida deterioração e dificulta o armazenamento e transporte do bagaço de malte (LYNCH; STEFFEN e ARENDT, 2016). Portanto, outras aplicações desse resíduo, mais nobre, são investigadas em diversos setores. (VANREPPELEN *et al*., 2014; SGANZERLA, *et al*., 2021; HE, *et al*., 2022 NAIBAHO *et al*., 2022). Ademais, a composição química do bagaço de malte indica que ele pode ser valioso como matéria-prima para a produção de energia (BOREL, *et al*., 2018).

A produção de energia através de processos termoquímicos, como combustão direta, gaseificação e pirólise, é a rota mais comum para a conversão de materiais lignocelulósico em combustíveis de maior poder calorífico. Dentre esses, destaca-se a pirólise, que é um dos processos mais pesquisados devido à flexibilidade de operação, à versatilidade da tecnologia e à grande variedade de matérias-primas e produtos característicos (LIBRA *et al*., 2011; VANREPPELEN *et al*., 2014; KACZOR *et al*., 2020).

A pirólise é um processo de decomposição térmica em que se produz carvão devido à redução dos componentes presente na biomassa. Desse modo, parte do material é reduzido a carbono, enquanto outros componentes são oxidados e hidrolisados dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Assim, a pirólise pode resultar em produtos gasosos que são os gases não condensáveis, líquidos que são denominados bio-óleo ou alcatrão e sólidos que são denominados biocarvão. O desempenho do processo é influenciado por diferentes circunstâncias e condições, como tipo de reator, matéria-prima, tempo de residência do vapor quente, temperatura de reação, tempo de residência dos sólidos, pressão e outros. (BRIDGWATER, 2012; ISAHAK *et al*., 2012).

O principal benefício do processo de pirólise é que o combustível líquido produzido tem maior densidade energética do que a matéria-prima e pode ser facilmente armazenado e transportado. De acordo com Chen *et al*. (2019) a produção de bio-óleo pelo processo de pirólise é considerada uma das mais importantes formas para uso eficiente e limpo da biomassa.

Para maximizar a produção de bio-óleo, várias configurações de reatores foram já foram estudadas e utilizadas no processo de pirólise rápida (BRIGDWATER, 2000; BRIDGWATER,

2012; ISAHAK *et al*., 2012). Dentre elas, o reator de leito de jorro tem um enorme potencial, por possuir características atrativas como o uso de partículas com forma irregular e ampla distribuição granulométrica, a operação com curto tempo de residência e a grande movimentação entre as fases (biomassa e material inerte) que influencia positivamente as taxas de transferência de calor e massa (ATUTXA *et al*., 2005; AMUTIO *et al*., 2012).

No entanto, o bio-óleo produzido do processo de pirólise geralmente apresenta composição com diversos produtos e propriedades indesejáveis, incluindo alto teor de ácido, baixo valor calorífico e instabilidade, que inviabiliza sua utilização direta como combustível (FAN *et al*., 2018; CHEN *et al*., 2019). Assim, a pirólise catalítica tem sido estudada visando à obtenção de um produto líquido de melhor qualidade. Com isso, a cinética e mecanismo de decomposição térmica para pirólise de biomassa e seus constituintes têm também sido investigados com o propósito de obter um produto com elevadas concentrações de compostos químicos como hidrocarbonetos e compostos aromáticos, além de apresentar uma parcial desoxigenação no bio-óleo (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006; CASTELLO *et al*., 2019).

Diversos catalisadores ácidos e básicos têm sido empregados na pirólise com eficiente resposta à aromatização, desoxigenação, reutilização e estabilidade térmica (LIU *et al.,* 2020). No entanto, os catalisadores básicos têm ganhado destaque, devido à desacidificação e aumento do poder calorífico do bio-óleo. Além disso, catalisadores básicos são comumente mais baratos quando comparados com os catalisadores ácidos. E, são produtos não tóxicos com potencial de quebrar grandes moléculas oxigenadas, obtendo assim, menores compostos moleculares no bio-óleo (LU *et al*, 2010; WANG *et al*, 2010; LIU *et al.,* 2020).

Diante disso, a presente tese investigou o potencial do uso da pirólise como método para o aproveitamento do bagaço de malte, bem como a viabilidade do reator de leito de jorro para este fim. Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a influência de catalisadores básicos via micropirólise com o intuito de melhor a qualidade dos vapores pirolíticos e estudar a influência dos principais parâmetros no rendimento dos produtos no processo de pirólise do bagaço de malte em leito de jorro. Para tanto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Selecionar catalisadores básicos por meio da micropirólise, visando à melhoria da composição dos vapores pirolíticos;
- Investigar o uso de catalisadores à base de resíduos (casca de ovos e resíduo mineral) como catalisadores no processo de pirólise analítica do bagaço de malte;
- Avaliar o rendimento e propriedades dos produtos obtidos no processo de pirólise rápida do bagaço de malte em reator de leito de jorro;

- Identificar as condições ideais de temperatura e vazão de alimentação, visando maximizar simultaneamente o rendimento de bio-óleo e seu teor de hidrocarbonetos;
- Realizar adaptações na unidade experimental de leito de jorro, a fim de melhorar a qualidade do bio-óleo com o uso de catalisador no processo de pirólise.

CAPÍTULO 2

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biomassa

Biomassa é toda matéria orgânica, que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica. Além disso, é proveniente de fontes renováveis o que diminui a emissão de poluentes comparados com as energias oriundas de combustíveis fósseis (ANEEL, 2008). A biomassa é formada principalmente por compostos orgânicos como carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio (C, O, H e N), podendo também apresentar traços de enxofre (S). Em geral, as biomassas são materiais lignocelulósicos que possuem estrutura complexas de carbono, essencialmente celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e alguns materiais inorgânicos. Por possuírem constituintes semelhantes aos presentes em materiais fósseis, são diversamente aplicados em operação de combustão (ISAHAK *et al.,* 2012; DAI *et al.,* 2020; OPIA *et al.,* 2020).

A biomassa está entre as quatro principais fontes de energia em termos de consumo mundial, juntamente com o petróleo, gás natural e carvão. É considerada uma alternativa promissora para o futuro energético sustentável e diversificação da matriz energética (BRASIL, 2018). Sua utilização para o fornecimento de energia tem a vantagem de ser menos dependente da localização e clima quando comparadas com outras fontes renováveis. Além disso, é encontrada em abundância, e pode ser facilmente armazenada e transportada (SIKARWARA *et al.,* 2016).

As biomassas para fins energéticos podem ser classificadas de acordo com sua origem como florestal (produtos, subprodutos e resíduos); agrícola (resíduos e subprodutos das atividades agrícolas, agroindustriais e da produção animal); como também de rejeitos urbanos ou derivada de processos industriais. Os produtos derivados podem incluir calor, energia e combustível que dependem tanto da matéria-prima utilizada, quanto da tecnologia de processamento para obtenção dos energéticos (NUNES *et al.,* 2020).

Karekezi *et al.,* (2004), consideram a biomassa de acordo com a tecnologia empregada para utilização energética. Com isso, definem como biomassa tradicional aquela fonte utilizada em combustão direta, empregada como energia de baixo custo e não requerem processamento

antes do uso. Por outro lado, a biomassa aprimorada se refere à que é usada em tecnologias de conversão de biomassa em combustíveis líquidos e gasosos.

O uso direto da biomassa como combustível, em sua forma original, pode apresentar vários problemas devido às características como alta umidade, baixa densidade e dificuldade de moagem (KACZOR *et al.,* 2020). Além disso, a queima de biomassa pode emitir quantidades significativas de gases de poluentes gasosos (CHEN *et al.,* 2016).

Nunes *et al*. (2020) investigaram modelos para a utilização de biomassa como recurso energético viável, analisando desde a coleta, transporte, armazenamento e distribuição. Com isso, verificaram a necessidade de uma cadeia estruturada e otimizada para esse processo ser eficiente. De acordo com os pesquisadores. Isso é devido às várias características desses materiais, principalmente, a baixa densidade, o que sugere a necessidade de grandes volumes de materiais e o alto teor de umidade, que pode ocasionar problemas como proliferação de microrganismos.

Assim, o processamento da biomassa por diferentes métodos para potencializar seu poder energético tem sido cada vez mais investigado. De acordo com ANEEL (2008), o aproveitamento da biomassa para fins energéticos pode ser feito por meio da combustão direta, processos termoquímicos, processos biológicos e processos químicos. A pirólise ou carbonização, é um processo termoquímico no qual ocorre a conversão de um combustível sólido em outro de melhor qualidade e conteúdo energético (carvão). Além disso, a pirólise também dá origem ao bio-óleo ou alcatrão e a formação de gases não condensáveis. Outro processo termoquímico é a gaseificação, em que por meio de vapor quente e oxigênio, é possível transformar o combustível sólido em gás (mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano, dióxido de carbono e nitrogênio). A obtenção de energia também pode ocorrer através de processos biológicos. Dentre esses, o processo de digestão anaeróbica que consiste na decomposição do material pela ação de bactérias e ocorre na ausência do ar, obtendo um biogás composto basicamente de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), já no processo de fermentação, a biomassa é convertida em álcool pela ação de microrganismo como a levedura, por fim, no método de transesterificação tem-se a reação de óleos vegetais com um álcool de cadeia curta, dando origem a glicerina e biodiesel.

2.2 Aproveitamento de resíduos agroindustriais

O uso de tecnologias avançadas para o processamento da biomassa em produtos químicos orgânicos, e a diversidade dos constituintes presentes na matéria, torna propício o

rápido crescimento dos estudos sobre o uso de biomassas em variados campos. Diversos empregos da biomassa vêm se destacando no patamar científico diversificando as aplicações dos produtos e subprodutos nas áreas de engenharia, química, materiais, medicina e aplicação farmacêutica (OPIA *et al.,* 2020).

Os resíduos agroindustriais gerados representam quantidades significativas nos processos produtivos, o que pode implicar em perdas econômicas. Além disso, não recebem destinação adequada, o que pode ocasionar em problemas ambientais devido a carga poluidora desses produtos e geralmente são descartados sem o aproveitamento energético que esses produtos podem fornecer, o que pode ocasionar em problemas ambientais devido a carga poluidora desses produtos (BROCHIER e CARVALHO, 2009). Diversos coprodutos da indústria de alimentos e agroindustriais, assim como os resíduos, tem sido estudado visando à obtenção de produtos biotecnológicos. Devido à alta disponibilidade e por representarem fonte alternativa de baixo valor comercial, seu uso pode amenizar os problemas econômicos e ambientais que esses materiais podem ocasionar (MANERA *et al.,* 2011).

Abdelhady *et al*., (2020) exploraram o uso de resíduos agroindustriais da beterraba como catalisador heterogêneo para produção de biodiesel. Por ser rica em CaO, a beterraba se mostrou promissora como catalisador no processo de transesterificação do óleo de girassol. Além disso, apresentou conversão em tempos relativamente curtos e pode ser reutilizada mantendo a atividade catalítica.

De acordo com Pandey *et al*., (2000), os avanços tecnológicos oferecem oportunidade potencias para utilização econômica de resíduos agroindustriais. A utilização de matérias de forma tradicional, sem nenhum tratamento, aproveita apenas fração da qualidade que esses materiais podem oferecer. Porém a aplicação de bioprocessos, podem apresentar solução para problemas de poluição que os resíduos agroindustriais causam, além de obter um material com maior valor agregado.

2.3 Processos de conversão termoquímicos

A busca por fontes alternativas de energia, com o intuito de diminuir o consumo de combustíveis fósseis, incentiva a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias no campo de energia renováveis. Dentre essas tecnologias, destaca-se a degradação térmica de compostos. Especialmente no aproveitamento de resíduos, presente em abundância, como é o caso da biomassa lignocelulósica.

Os processos termoquímicos apresentam um método promissor para utilização da biomassa para fins energéticos, devido a flexibilidade dos processos no qual podem favorecer a obtenção de um determinado produto. Assim, permitem melhoria da qualidade da biomassa para um produto mais viável, podendo alterar propriedades físicas, como a porosidade, e propriedades químicas, como a obtenção de substâncias com composição e propriedades diferentes e atrativas (KACZOR *et al.,* 2020).

Os processos termoquímicos foram originalmente desenvolvidos para conversão de carvão com alto valor calorífico, baixa umidade e baixo teor de volátil. No entanto, diversos estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de combustíveis, atingindo estágio de comercialização (SYED-HASSAN *et al.,* 2017). Segundo Neves *et al*., (2019), as rotas termoquímicas para conversão de biomassa em combustíveis apresentam caminhos promissores para escala mundial. No entanto, a logística para transporte e a tecnologia para densificação de energia devem ser abordadas para viabilidade do processo. De acordo com os autores, a pirólise rápida tornou-se uma tecnologia viável para aplicação industrial. Todavia, são necessárias mais pesquisas para entender a distribuição e qualidade dos produtos gerados por diferentes biomassas.

Os processos termoquímicos ocorrem quando o material é submetido a uma degradação térmica ao ser exposto a elevadas temperaturas. Com isso, compostos com moléculas mais longas e pesadas são quebrados em moléculas menores e mais leves. Pode-se destacar como as principais tecnologias utilizadas para conversão de materiais a combustão direta, gaseificação, liquefação e pirólise (VAN LOO e KOPPEJAN, 2008).

2.3.1 Combustão

A combustão é um processo químico no qual uma das substâncias reage rapidamente com o oxigênio e libera energia na forma de calor. A combustão é usada para diversos fins em atividades industriais, especialmente para a geração de vapor resultando em energia elétrica (BASU, 2006).

Segundo Van Loo e Koppejan (2008), a combustão ideal pode ser definida como a oxidação completa do combustível. Os gases gerados desses processos têm diversas finalidades, como a utilização para aquecimento direto de pequenas unidades, aquecimento de água em caldeiras para geração de eletricidade ou em sistemas maiores, ou até mesmo como fonte de calor do processo. Para o processo de combustão de sólidos sempre ocorrerem primeiramente os processos de secagem, pirólise e gaseificação.

Estudos têm sido realizados visando avaliar o uso da biomassa para produção de energia pelo processo de combustão direta. Entretanto, as propriedades da biomassa, como alto teor de água e oxigênio, baixa densidade aparente e valor de aquecimento, dificultam sua ampla utilização como combustível por essa tecnologia. Dessa forma, faz-se necessário a utilização de um pré-tratamento para diminuição da umidade e desoxigenação, potencializando a densidade energética para sua conversão e utilização como combustível (GUO *et al.,* 2020; MIAN *et al.,* 2020).

2.3.2 Gaseificação

A gaseificação pode ser definida como a degradação térmica na presença de um agente externo oxidante como o ar, oxigênio, vapor, CO_2 ou uma mistura deles. Esse processo tem como intuito a maximização do rendimento de gás. Para isso, são usadas altas temperaturas, na faixa de 800 a 1100ºC. (VAN LOO e KOPPEJAN, 2008). O produto combustível gasoso é denominado de gás de síntese, no processo também apresenta frações de condensáveis e um material sólido. O gás de síntese é uma mistura gasosas contendo CO, H_2, CH_4 como componentes desejados e CO_2, H_2, O_2 e N_2 como subprodutos. Para a obtenção de um produto de boa qualidade, é necessário que a matéria-prima apresente níveis de umidade abaixo de 30% (PECCHI *et al*., 2019).

Segundo Basu (2006), a gaseificação é um processo que envolve uma series de reações endotérmicas suportadas pelo calor produzido a partir da reação de combustão. Comumente é realizada pela reação de combustíveis como carvão, biomassa, coque de petróleo ou óleo pesado, com quantidade de oxigênio combinada com o vapor. Assim, através de uma série de reações, são produzidos gases combustíveis como hidrogênio, monóxido de carbono e metano.

Almeida *et al*., (2017) investigaram o efeito da temperatura de gaseificação em um reator de leito fluidizado usando bagaço de azeitona como matéria-prima. Foi observado que a temperatura de operação influencia na composição do produto e que para temperaturas mais altas favorecem a produção de gás. Já Wu *et al*. (2011) estudaram o efeito da utilização do catalisador de níquel suportado em um material mesoporoso na gaseificação da serragem de madeira para produção de hidrogênio em reatores de leito fixo. O material foi pirolisado num primeiro reator e os produtos foram gaseificados num segundo reator com o catalisador. Foi observado um aumento na produção de hidrogênio com o aumento da carga de catalisador. Também houve a formação do bio-óleo como subproduto composto principalmente de estireno, fenol e outros compostos. Com isso, a utilização do catalisador de níquel ocasionou uma alta

conversão da biomassa em hidrogênio e bio-óleo, com baixa deposição de coque, o que indica uma tecnologia de produção alternativa promissora.

2.3.3 Liquefação hidrotérmica

A liquefação hidrotérmica é um processo termoquímico que ocorre em condições nas quais o solvente, comumente a água, encontra-se no estado crítico. Essa tecnologia pode ser utilizada para converter a biomassa úmida em materiais moleculares mais curtos e menores, com maior densidade de energia ou produtos químicos mais valiosos. Ademais, a utilização de condições de maiores temperaturas e alta pressão, quando comparados com a carbonização, melhora significativamente a eficiência térmica do processo (PATIL *et al.,* 2008).

Segundo Mathimani *et al.* (2018) o processo de liquefação hidrotérmica produz combustíveis líquidos a partir de uma matéria-prima de biomassa. Esse processo geralmente ocorre em condições supercríticas a alta pressão (2-50MPa) e a temperaturas na faixa de 250 a 380ºC, nas quais estruturas complexas da biomassa se deterioram para moléculas menores, com alta densidade de energia por meio de reações de hidrolise e despolimerização.

Huang *et al*., (2019) investigaram o processo de liquefação hidrotérmica da biomassa spirulina, com etanol supercrítico como solvente. Foi observado que parâmetros como temperatura de reação, razão biomassa/solvente, tipo e quantidade de catalisador podem influenciar no rendimento e qualidade de bio-óleo. Enquanto o rendimento diminuiu com o aumento da razão de biomassa/solvente, os maiores rendimentos de bio-óleo foram obtidos para as maiores temperaturas e quantidade de solvente. O uso de sulfeto de ferro como catalisador nesses processos, promoveram a produção de bio-óleo e diminuição de resíduos sólido, o que indica um melhor aproveitamento da biomassa.

Lorente *et al*., (2019) exploraram a viabilidade do processo de liquefação hidrotérmica do bagaço de malte para produção de biocombustíveis. Foram estudados os efeitos da temperatura, pressão, tempo de reação e quantidade de um catalisador heterogêneo Ni-Co/Al-Mg. Foi observado a conversão da biomassa para fração sólida, fração gasosa, fração aquosa líquida e bio-óleo. A temperatura e o tempo de reação foram as variáveis com maior influência nos rendimentos. A fração sólida consistiu em produto energético semelhante ao biocarvão, já a composição líquida compreendeu a uma mistura de oligossacarídeos, sacarídeos, ácidos carboxílicos e furanos. O bio-óleo produzido foi constituído por uma mistura complexa de fenóis, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e compostos nitrogenados. Dependendo das condições operacionais, esse processo se mostrou eficiente para a produção de bio-óleo com

alto poder calorífico, indicando a viabilidade da utilização do bagaço de malte para a produção de biocombustíveis.

2.3.4 Pirólise

Dentre as tecnologias de processamento termoquímico, a pirólise é considerada a mais propícia devido à flexibilidade do processo, no qual pode favorecer a obtenção de um determinado produto (GÓMEZ, 2002). A produção de bio-óleo pelo processo de pirólise é considerada uma das mais importantes formas para uso eficiente e limpo da biomassa (CHEN *et al.,* 2019).

Por pirólise, entende-se o processo endotérmico em que ocorre a decomposição térmica de materiais, geralmente na ausência de oxigênio. É um processo de óxido-redução que produz carvão devido à redução de componentes da biomassa, no qual parte do material é reduzido a carbono, enquanto outros são oxidados e hidrolisados dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (ISAHAK *et al.,* 2012).

Segundo Pecchi *et al*., (2019), no processo de pirólise, os componentes orgânicos da biomassa são degradados termicamente em ambiente isento de oxigênio, em temperaturas mais baixas que na gaseificação, numa faixa de 380 a 830 ºC. Os produtos obtidos consistem em uma fração líquida, o bio-óleo, e uma fração sólida, o biocarvão e uma fração gasosa, o gás de síntese. O bio-óleo produzido é uma mistura complexa de produtos químicos orgânicos de peso molecular inferior ao presente na biomassa. O biocarvão é um material poroso que contém resíduos carbonáceos juntamente com cinzas. Já o gás produzido na pirólise, além de apresentar CO, H_2 e CH_4, pode conter misturas de hidrocarbonetos pesados. No processo, sempre são produzidos os três produtos, no entanto, os rendimentos e a qualidade destes produtos dependem da matéria-prima e dos parâmetros de síntese do processo pirolítico.

Os tipos de pirólises podem ser definidos de acordo com o produto que se quer maximizar. Para os processos definidos como pirólise lenta, o intuito é obter majoritariamente o sólido denominado biocarvão, já na pirólise rápida busca-se o líquido como produto principal. No entanto, não existe na literatura uma definição precisa das condições de processo como os tempos ou taxas de aquecimento envolvidas para cada tipo de pirólise, podendo ser realizada em amplas faixas entre os extremos do processo. (MOHAN, PITTMAN E STEELE, 2006; BRIGDWATER, 2012).

Diversos estudos buscam definir os parâmetros para otimizar determinado produto nos processos termoquímicos. Esses valores podem variar de acordo com a referência, assim, pode-

se obter diferentes valores para o mesmo processo. De acordo com a Tabela 2.1 apresentada por Brigdwater (2012), são obtidos alguns parâmetros para os diferentes tipos de processos termoquímicos, mostrando a grande flexibilidade dos produtos.

Tabela 2.1: Rendimentos típicos dos produtos obtidos de acordo com o processo de pirólise

Processo	Condições operacionais	Líquido	Sólido	Gás
Pirólise Rápida	~ 500°C Curtos tempos de residência < 2 s	75% (Bio-óleo)	12%	13%
Pirólise Intermediária	~ 500°C Tempos de residência de 10 – 30s	50 % (Duas fases)	40%	20%
Pirólise lenta (carbonização)	~ 400°C Altos tempos de residência (horas ou dias)	30%	35%	35%
Gaseificação	~ 750 – 900°C Baixos tempos de residência	Mínimo	~2%	~98%
Torrefação (lenta)	~ 290°C Tempos de residência de 10-60 min	0 – 5%	80%	20%

Fonte: Adaptado de Brigdwater (2012)

Os principais parâmetros que influenciam no rendimento dos produtos são a taxa de aquecimento, temperatura de reação e tempo de permanência dos vapores pirolíticos e produto sólido no reator (MOHAN, PITTMAN E STEELE, 2006; BRIDGWATER, 2012; ISAHAK *et al.,* 2012). Além da energia fornecida, a taxa de aquecimento pode ser influenciada pelo tamanho das partículas e pela condutividade térmica do material pirolisado e o tipo de reator utilizado no processo. A temperatura de operação afeta as reações primárias de decomposição térmica do material, enquanto o aumento da temperatura e o prolongamento do tempo de permanência no reator, aumenta a probabilidade de reações secundárias. Consequentemente, um aumento do tempo de residência leva a um aumento na conversão dos vapores pirolíticos e biocarvão em vapores não condensáveis devido a decomposição desses materiais em moléculas menores. A temperatura e o tempo de residências são determinantes para favorecer um determinado produto, por exemplo, utilizando baixas temperaturas e longos tempos de residência, favorecem a produção de biocarvão; altas temperaturas e baixos tempos de residência, aumentam a conversão da biomassa em gás; já a operação em temperaturas moderadas e tempos curtos de residência, favorecem a produção de bio-óleo (BRIDGWATER, 2012; LEWANDOWSKI *et al.,* 2019). As características dos principais produtos da pirólise são descritas a seguir.

2.3.4.1 Gases não condensáveis

Os produtos primários da pirólise são carvão sólido e gases condensáveis (denominado o bio-óleo). Os gases condensáveis podem decompor em gases não condensáveis (CO, CO_2, H_2 e CH_4), por meio de reações homogêneas na fase gasosa e reações heterogêneas na fase gás-sólido (NASIR *et al.,* 2013).

Nos processos pirolíticos, a fração dos gases que não são recuperados como bio-óleo, gases não condensáveis, ainda é a menos estudada. Segundo Wang *et al*., (2007), os gases de síntese convencionais usados na indústria para geração de energia consistem principalmente de H_2 e CO, com pequenas quantidades de CO_2. Entretanto, a maioria dos gases oriundos dos processos pirolíticos são ricos em CO_2. Porém a composição do gás oriundo de um processo de pirólise pode ser ajustada de acordo com as condições operacionais. Com isso, é necessário adaptar etapas como reforma de metano dos gases gerados ou remoção de CO_2 para melhorar a qualidade do biogás. No entanto, isso pode elevar consideravelmente o custo no processo.

Valliyappan *et al*., (2008) realizaram a pirólise do glicerol, subproduto da indústria de biodiesel, em diferentes temperaturas entre 650 e 800ºC. Foi observado que o produto gasoso era constituído principalmente de CO, H_2, CO_2, CH_4 e $C2H_4$. Com o aumento da temperatura da reação, o gás gerado era formado majoritariamente por H_2 e CO, produtos de interesse para gases de síntese convencionais.

A tendência das pesquisas no ramo da pirólise tem como intuito o melhoramento dos produtos obtidos nesse processo. Nasir *et al*., (2013) investigaram parâmetros e características na composição da biomassa que podem influenciar na produção de hidrogênio nos gases não condensáveis. Veksha *et al*., (2018) investigaram a viabilidade da decomposição de hidrocarbonetos e a remoção de HCl dos gases não condensáveis da pirólise de plásticos mistos. Foi utilizado como catalisador carbonato de cálcio e carbonato de cálcio carregado de níquel. Ambos os catalisadores contribuíram para a decomposição de hidrocarbonetos e tiveram altas remoções de HCl, o que acarretou um produto gasoso com composição semelhante de combustíveis reformados. No entanto, devido as concentrações de HCl ocorreu o envenenamento e redução da atividade catalítica.

Saravana *et al.,* 2020, verificaram a influência do uso de catalisador de nanopartículas de prata, na pirólise da casca de arroz sobre os voláteis condensáveis e não condensáveis. Foi observado que o aumento da temperatura influenciou na atividade catalítica, melhorando a composição do produto gasoso. Com isso, obteve um aumento na porcentagem de CH_4 e H_2, enquanto o CO_2 diminuiu, resultando em um produto mais energético.

2.3.4.2 Biocarvão

Os biocarvões são materiais carbonáceos sólidos obtidos, geralmente, pela queima de matéria orgânica em condições mínimas de oxigênio. O termo biocarvão é definido como o carvão que possui um alto teor de carbono orgânico e é altamente resistente à decomposição. A estrutura e composição desses materiais podem variar de acordo com a técnica de produção (HU *et al.,* 2010). Biocarvões são que podem apresentar diversas propriedades, como grande área de superfície e capacidade de troca iônica. A composição química pode alterar de acordo com a fonte de matéria-prima (teores de lignina, celuloses e hemiceluloses), a morfologia, assim como as condições de processo (DOWNIE, CROSKY, e MUNROE, 2009; HOSSAIN *et al.,* 2011).

Existem diversas aplicações quanto ao uso do biocarvão, incluindo aplicação no solo. Devido a propriedade absorvente do biocarvão, é possível reter água, nutrientes e produtos químicos presentes no solo, evitando a contaminação da água e erosão do solo. Também podem liberar gradativamente a maiorias dos nutrientes que estavam na biomassa. Assim, consegue melhorar o pH e a fertilidade do solo, além de reter metais de solos contaminados. Ele também é usado para estabilizar o carbono e retardar sua degradação e liberação no ambiente na forma de dióxido de carbono (CO_2), ajudando, assim, a mitigar as mudanças climáticas globais por meio do sequestro de carbono (LEHMANN *et al.,* 2006; MULLEN *et al.,* 2009).

Wang *et al*. (2013) compararam os biocarvões produzidos de diferentes matérias-primas (palha de trigo, palha de arroz, palha de milho, casca de arroz e endocarpo de coco) com as características dos carvões produzidos à base de madeira, para utilização como método de sequestro de C e melhoria do solo. Eles observaram que os carvões produzidos a partir de resíduos de cultura de palhas levaram a maiores rendimentos, maiores teores de carbono total e de outros elementos (N, P, Na, K, Ca e Mg), que podem funcionar como nutrientes no solo. Além disso, tem o benefício ambiental por destinar resíduos agroindustriais para utilização mais nobres.

Os biocarvões podem também serem submetidos a processos de ativação e desobstrução dos poros, e assim, potencializar seu uso em diversas aplicações, por exemplo, em suporte para catalisadores, purificação de compostos, além de serem muito utilizados para adsorção de poluentes gasosos e líquidos. Seu poder adsorvente depende da natureza do precursor, de suas características, como tamanho de partículas (grânulos ou pó), quantidades e tamanho dos poros, como também o processo de produção e ativação escolhidos (BANSAL e GOYAL, 2005; PALANICHAMY e ARIHARAPUTHIRAN 2013).

Franciski *et al.,* (2018) produziram biocarvão através da pirólise do bagaço de malte de cevada e o ativou com CO_2 para a remoção de azul de metileno de soluções aquosas. Ao comparar o biocarvão com o biocarvão ativado, os pesquisadores observaram que o biocarvão ativado obteve característica de material mesoporoso, com elevadas áreas superficiais e, como consequência disso, um melhor potencial de adsorção de azul de metileno.

No processo de carbonização ocorre a formação de poros no biocarvão, porém eles estão obstruídos devido a decomposição do próprio material. Com isso, é necessária a desobstrução dos poros desses materiais que pode ocorrer pela ativação física ou por ativação química dos biocarvões. A ativação física ocorre com o material já carbonizado ou pirolisado, assim, ao realizar o contato com gases inertes ou elevar a temperatura, tem-se a abertura dos poros obstruídos e na criação de novos poros (PALLARÉS *et al.,* 2018). No processo de ativação química é utilizado aditivos inorgânicos para degradar e desidratar os materiais celulósicos, prevenindo a obstrução durante a carbonização. Desse modo, o material é impregnado com agentes químicos que funcionam como agentes desidratantes e depois ocorre a carbonização do material (YANG, 2003; ÇEÇEN e AKTAŞ, 2012).

2.3.4.3 Bio-óleo

A fração líquida do processo de pirólise, conhecida como bio-óleo, é composto de uma mistura complexa de hidrocarbonetos oxigenados com proporções consideráveis de água, que foram geradas tanto da umidade da matéria-prima como dos produtos das reações. O óleo de pirólise é um líquido comumente de coloração marrom escuro, porém pode variar de acordo com a matéria-prima e o processo de pirólise empregados. Sua composição elementar se aproxima da biomassa que originou o bio-óleo, dessa forma, a matéria-prima pode influenciar nas características físicas e químicas desses produtos (BRIDGWATER, 2012).

Segundo Czernik e Brigdwater (2004) os bio-óleo são misturas multicomponentes constituída por moléculas de diversos tamanhos, derivadas principalmente das reações de despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina, componentes essenciais da biomassa.

Chan *et al*., (2020) reportam que os produtos químicos extraídos do bio-óleo podem ser úteis para diversas aplicações industriais. A pirólise de biomassa lignocelulósica podem derivar em vastas quantidades de compostos fenólicos e aromáticos, que podem ser extraídos e aplicados para suprir a dependência de fenóis derivados de petróleo. Os compostos ácidos

encontrados no bio-óleo podem ser amplamente aplicados nas indústrias farmacêuticas, têxtil e no processamento de alimentos.

Venderbosch e Prins (2010) consideram que a técnica de cromatografia gasosa (GC) pode reconhecer centenas de compostos, sendo uma técnica valiosa na avaliação da qualidade do bio-óleo. De acordo com os autores, é possível identificar fragmentos básicos derivados da biomassa, como fenóis, derivados da lignina, açúcares, acetaldeído e ácidos fórmicos, derivados da celulose e hemicelulose.

Em suma, todos os tipos de grupos oxigenados podem estar presentes no bio-óleo, como ácidos, açúcares, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis e seus derivados, furanos e outros oxigenados mistos. No entanto, acredita-se que as grandes moléculas, as que sofreram menos reações de despolimerização, ainda podem não ser identificadas pelo GC, o que dificulta a análise precisa do bio-óleo. (VENDERBOSCH e PRINS, 2010; BRIDGWATER, 2012).

O bio-óleo dos processos pirolíticos também podem apresentar diversos contaminantes que causam a desvalorização dos produtos. Altos teores de água é uma das principais desvantagens da utilização do bio-óleo como combustível, características comumente evidenciadas no bio-óleo produzido pelo processo de pirólise lenta. A quantidade de oxigenados também é um limitante para a utilização como fonte energética, visto que, o aumento de produtos oxigenados influencia diretamente na diminuição do poder calorífico, assim, inviabiliza sua utilização na queima direita como fonte de energia. No entanto, o produto líquido pode conter produtos químicos em concentrações recuperáveis, ou ser melhorado através de reações de desoxigenação e desnitrificação, facilitando sua utilização como combustíveis. Além disso, a densidade e o poder calorífico do produto líquido e sólido da pirólise são mais elevados quando comparados com a biomassa original o que resulta em uma alta densidade energética (MOHAN, PITTMAN E STEELE, 2006; ISAHAK *et al.,* 2012).

De acordo com Czernik e Brigdwater (2004) as propriedades do bio-óleo apresentam alguns problemas significativos para sua utilização como combustível. Características como alta viscosidade, baixa volatilidade, coque e corrosividade são provavelmente fatores limitante para a gama de aplicações do bio-óleo. A grande variedade de sua composição pode ser atribuída a fatores como matéria-prima, configuração de reatores e sistema de recuperação resulta em diferentes propriedades físicas e química, o que dificulta as aplicações em larga escala. No entanto, comparados com outras técnicas de processamento de biomassa para produção de combustível, a pirólise apresenta ser mais promissor para produção de energia de alta eficiência.

A seguir serão descritos os principais tipos de pirólise, suas características e como elas influenciam os tipos de produtos obtidos.

2.3.5 Pirólise Lenta

Segundo Libra *et al*. (2011), a pirólise lenta ou intermediária, ocorre em taxas de aquecimento moderados e longos tempos de residência, podendo produzir de 20 a 40% de rendimento de carvão. É o principal processo para produção biocarvão e, geralmente, é operado em fornos fechados, como reatores de leito fixo. A pirólise lenta pode ser usada no processo de conversão de resíduos agrícolas e florestais em biocarvão de alto valor agregado (LIBRA *et al.,* 2011; XIONG *et al.,* 2014).

Theppitak *et al*., (2020) compararam o uso da técnica de carbonização pirolítica com a carbonização hidrotérmica de resíduos alimentares para a produção sólida de biocombustíveis. Foi observado que os biocarvões produzidos pelo processo de pirólise apresentaram propriedades combustíveis superiores, quando comparados aos hidrocarvões, devido ao maior teor de carbono fixo, poder calorífico e rendimento sólido. No entanto, a técnica de carbonização hidrotérmica deve ser considerada em termos de aspectos econômicos, visto que a maioria dos resíduos alimentares apresentam teor de umidade alto.

2.3.6 Pirólise rápida

A pirólise rápida de biomassa é o método mais eficaz para maximizar o rendimento dos produtos de conversão líquida. O aquecimento rápido e altas taxas de transferências de calor das partículas de biomassa é uma condição importante para esse processo. São utilizadas temperaturas moderadas, em torno de 500ºC, para potencializar o rendimento de líquido e tempo de permanência curtos, normalmente inferiores a 2s, de modo a minimizar as possíveis reações secundárias (BRIDGWATER, 2012). O processo de pirólise rápida pode fornecer rendimentos típicos de bio-óleo de até 60 a 75%, de biogás entre 12 e 15% e biocarvão de 12 a 25%. Nenhum resíduo é gerado uma vez que todos os produtos podem ser usados como combustíveis (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006; BRIDGWATER, 2012; ISAHAK *et al.,* 2012). Segundo Brigwater (2012), a pirólise rápida para produção de bio-óleo é particularmente interessante, pelo fato de que o líquido poder ser, mais facilmente armazenado e transportado para o uso como energia, produtos químicos, ou como transportador de energia.

O processo rápido de pirólise demanda a secagem prévia da biomassa para condições menores que 10% de umidade, a fim de minimizar a água no bio-óleo. É em geral utiliza-se pequenas partículas, geralmente menores que 3 mm, para garantir uma reação rápida, separação eficiente e coleta dos sólidos eficientes, e resfriamento rápido do produto líquido (BRIDGWATER, 2012; ISAHAK *et al.,* 2012). De acordo com Mohan, Pittman e Steele (2006), a rápida condensação dos vapores produzidos no processo de pirólise em produtos líquidos, é necessária para que não ocorram reações de decomposição em gases não condensáveis, e consequentemente, diminuição do rendimento de bio-óleo. Huber *et al.,* (2006), afirmaram que o processo de moagem da biomassa a ser pirolisada é exigido para obter melhores propriedades de transferência de calor, e as especificações estão interligadas com o tipo de reator do processo pirolítico. Com isso, diversas pesquisas estão sendo realizadas para determinar tipos de reatores que funcionem de forma eficiente no processo de pirólise rápida.

As variáveis de projeto necessárias para uma eficiente pirólise rápida incluem, a secagem e determinação do tamanho de partícula da alimentação, configuração do reator, fornecimento de calor, taxas de aquecimento, controle de temperatura de reação, tempo de permanência. Também é importante o craqueamento secundários, separação e coleta do biocarvão e líquido (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006; BRIGDWATER, 2012).

2.3.7 Tipos de reatores nos processos pirolíticos

O reator utilizado na pirólise rápida é um componente primordial para que o processo consiga atingir altos níveis de rendimento. Com isso, diversos estudos têm explorado diferentes configurações de reatores que atendam aos requisitos de rápida transferência de calor. Nesse contexto, alguns autores classificam como os principais reatores utilizados na pirólise rápida, os reatores de leito fluidizado borbulhante, reatores de leito fluidizado circulantes, reatores de cone rotativo, reatores ablativos e reatores a vácuo (MOHAN, PITTMAN E STEELE, 2006; BRIGDWATER, 2012; ISAHAK *et al.,* 2012).

O princípio de funcionamento dos reatores de leito fluidizado na pirólise rápida, consiste na injeção de gás inerte sob um leito de partículas com material inerte com velocidade suficiente para suspensão das partículas. A biomassa pode ser alimentada continuamente pelo leito fluidizado, onde ocorrem altas taxas de mistura e transferência de calor entre as partículas inertes e a biomassa (DABROS *et al.,* 2018). No entanto, de acordo com Huber *et al*. (2006), altas taxa de alimentação de gás e biomassa podem resultar em uma redução da eficiência térmica e, consequentemente, diminuição do rendimento de bio-óleo.

Os leitos fluidizados são divididos em leito fluidizado (borbulhante), onde o leito está contido na parte inferior do reator, e leito fluidizado circulante, onde a velocidade do gás inerte é maior e faz com que as partículas sólidas do leito sejam continuamente arrastadas para fora do reator. Os reatores de leito fluidizado borbulhante são caracterizados por possuir um bom controle de temperatura, resultando em temperaturas uniformes no leito, uma eficiente transferência de calor, tempos curtos de permanência, além de serem tecnologicamente viáveis. O tempo de residência nesses reatores é controlado pela taxa de fluxo do gás de fluidização que geralmente é ajustada para que o tempo de residência do volátil seja entre 0,5 e 2,0s. Nesses reatores, dependendo das condições e da matéria-prima, podem ser produzidos bio-óleo de alta qualidade e baixas concentrações de sólido, visto que o biocarvão é rapidamente removido do reator. No entanto, o uso de partículas de biomassa muito grandes, a operação pode resultar em um biocarvão com densidade maior que o do meio de fluidização, prejudicando o arraste efetivo destes produtos para fora do reator. (HUBER *et al.,* 2006; ISAHAK *et al.,* 2012).

A unidade de pirólise para esses processos consiste em um suprimento de gás inerte, reator de leito fluidizado, sistema de condensação e coleta dos produtos. A separação e coleta de biocarvão pode ser realizada utilizando ciclones, e para o líquido são usualmente utilizados condensadores e precipitadores eletrostáticos para coalescência e coleta do bio-óleo (BRIGDWATER *et al.,* 2012; ISAHAK *et al.,* 2012). Segundo Brigdwater (2012), os leitos fluidizados borbulhantes têm as vantagens de serem de simples construção e operação, apresentam um bom controle de temperatura e eficiente transferência de calor. Além disso, é uma tecnologia que está bem desenvolvida o que tornam esses reatores proficientes no processo de pirólise rápida.

Os reatores de leito fluidizado circulantes têm características semelhantes aos leitos fluidizados borbulhantes, exceto que o tempo de permanência do biocarvão é análogo ao tempo de permanência dos vapores e gás inerte. Devido a essa configuração do reator, o produto sólido pode ser reciclado, retornando para o reator de pirólise, o que pode levar ao acúmulo de cinzas no sistema podendo diminuir o rendimento do produto líquido. Além disso, é necessária uma cuidadosa coleta de biocarvão para que este não seja coletado no bio-óleo. Embora a hidrodinâmica desses reatores seja mais complexa, eles têm como vantagem altas taxas de transferências de calor e são potencialmente adequados para obter um alto rendimento de bio-óleo (HUBER *et al.,* 2006; BRIGDWATER, 2012; DABROS *et al.,* 2018).

Diversos estudos estão sendo realizados com a utilização de reatores de leito fluidizado para o processo de pirólise rápida de matéria lignocelulósica. Mullen *et al.* (2009) produziram biocombustíveis de resíduos de milho por pirólise rápida em um reator de leito fluidizado em

escala piloto. Nesse estudo, foi obtido um rendimento de 17-19% de biocarvão e 60% de bio-óleo com poder calorífico de 20MJ/kg. Obtendo, assim, produtos com maior densidade energética quando comparado com a matéria-prima. Além disso, foi obtido o rendimento de gases não condensáveis foi de aproximadamente 20% e sua composição consistia principalmente de CO e CO2, com pequenas quantidades de CH_4 e H_2.

Makkawi *et al*. (2019) realizaram o processo de pirólise rápida de resíduos de dendê em um reator de leito fluidizado borbulhante. O processo foi operado na temperatura de 525ºC e foram obtidos uma conversão de 38,8% de bio-óleo, 37,2% de biocarvão e 24,0% de gás não condensável. O bio-óleo produzido foi analisado pela técnica de cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS) que detectou pelo menos 140 compostos, em destaque monossacarídeos, fenóis, e compostos com características antioxidantes como catecol e apocinina.

Park *et al.,* (2019b) realizaram a pirólise rápida de duas amostras de biomassa (serragem e miscanto-gigante, plantas oriundas da Coréia) em reator de leito fluidizado circulante. O processo conduzido a temperatura de 500ºC levou aos melhores resultados para a serragem, alcançando rendimentos de 60% de líquido, 15% de carvão e 25% de gases não condensáveis. O teor de água no bio-óleo foi de entre 10% a 15% para as biomassas estudadas e ambos apresentaram poder calorífico superior a 20 MJ/Kg, aumentando significativamente quando comparados com a biomassa original.

Outro reator utilizado no processo de pirólise é o de cone rotativo. A tecnologia utilizada é análoga aos reatores de leito fluidizado circulantes, pois combina material inerte com a alimentação da biomassa para promover as reações de pirólise térmica. A principal diferença é que nesses reatores a biomassa é transportada por forças centrífugas em cone rotativo e não necessita do uso de gás inerte no reator. A biomassa e a areia são alimentadas na base do cone rotativo, e a força centrífuga proveniente da rotação faz com que os sólidos sejam movidos para cima onde ocorre a reação. Os vapores de pirólise são direcionados para um condensador, e o carvão e a areia são enviados para um leito fluidizado, onde o carvão é queimado para aquecimento da areia que retorna para o processo. Esses reatores requerem menos gás de arraste, pois apenas é necessário gás para queima do biocarvão e transporte de areia. Além disso, são apresentados rendimentos de produtos líquidos em torno de 70%. No entanto, é necessária uma operação integrada mais complexa visto que o sistema é composto por cone rotativo, leito fluidizado para combustão de carvão e transporte pneumático de areia de volta ao reator (BRIGDWATER *et al.,* 2012; ISAHAK *et al.,* 2012).

Wagenaar *et al.,* (1994) investigaram a influência de parâmetros de processo como a velocidade de rotação do cone, volume do reator, taxa de alimentação e temperatura do reator na composição do produto. Os autores compararam os resultados experimentais com previsões do modelo de reator de cone rotativo e observaram que a diferença das frações dos produtos foi inferior a 10%. Também concluíram que em condições ideais, o rendimento de bio-óleo no processo de pirólise utilizando cone rotativo podem chegar a 70%.

Na pirólise ablativa as partículas de biomassa são levadas para o fundo do reator e pressionadas contra uma superfície quente, gerando os vapores de pirólise devido ao aquecimento da superfície do reator com o movimento de alta velocidade das partículas. Diferente dos outros métodos de pirólise, nesse caso a taxa de reação é limitada pela taxa de transferência de calor. Assim, são necessárias partículas com granulometria mais fina para conduzir operações com maiores eficiências. Nos reatores ablativos o calor é transferido da superfície do reator para a biomassa, e desse modo, o aumento da pressão empurra a partícula para a superfície quente e, consequentemente, aumenta a taxa de aquecimento (HUBER *et al.,* 2006; BRIGDWATER *et al.,* 2012; DABROS *et al.,* 2018).

Segundo Brigdwater (2012), as principais características da pirólise ablativa são a alta pressão de partículas na superfície do reator, alto movimento relativo entre a partícula e a superfície do reator, e temperaturas do reator menores que 600 ºC. Nesse processo não é necessária a utilização de um gás inerte, o que aumenta a pressão dos vapores condensáveis, levando a uma coleta mais eficiente e utilização de equipamentos de dimensões menores. Conforme Venderbosch e Prins (2010) essa tecnologia tem como limitação da taxa de transferência de calor para a superfície, pois necessita de um aquecimento direto para manter a temperatura do reator. Além disso, existe restrições na morfologia da biomassa, visto que o material precisa de contato direto para ser pressionado contra a superfície quente do reator.

Luo *et al.* (2017) projetaram e construíram um reator ablativo em escala de laboratório para pirolise rápida de madeira de pinheiro em diferentes tamanhos de partículas. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 500 a 550ºC. No estudo, foi concluído que o rendimento de bio-óleo no processo de pirolise ablativa independe do tamanho das partículas, obtendo cerca de 60% em rendimento. O bio-óleo apresentou teor de água de 34% e foi composto principalmente de uma mistura de oxigenados, incluindo furanos, guaiacóis, fenóis, ésteres, aldeídos, cetonas e ácidos. Auersvald *et al.,* (2020) realizaram a pirólise ablativa de quatro diferentes biomassas (lenhosas e herbáceos) para conversão em bio-óleo. Não foi observado diferença significativa no rendimento líquido, para as diferentes biomassas estudadas, obtendo valores de 50-60%.

A pirólise a vácuo envolve um processo de decomposição térmica de biomassa sobre pressão reduzida, na qual as moléculas orgânicas complexas se decompõem em fragmentos primários quando aquecidas no reator. A volatilização rápida sob vácuo minimiza as reações de decomposição secundarias, de modo que os produtos de pirólise se assemelham as estruturas complexas da biomassa. Nesse processo, a taxa de transferência de calor é muito mais lenta em comparação a outros reatores, fazendo com que a fase sólida fique em contato por tempo mais longos. Desse modo, a pirólise a vácuo não atende os critérios necessários para o processo de pirólise rápida. No entanto, o tempo de permanência dos vapores pirolíticos podem ser comparados aos da pirólise rápida (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006).

Segundo Isahak *et al*. (2012), os reatores a vácuo apresentam melhor condensação do produto líquido quando comparados com outras tecnologias. No entanto, as baixas taxas de aquecimento podem resultar em menores rendimento de bio-óleo, entre 30 a 45%. Além disso, o bio-óleo apresenta maior fração de água que os produzidos em outros processos de pirólise rápida, podendo resultar em separação de fases e gerar efluente líquido. De acordo com Brigdwater (2012), a utilização desses reatores requer o uso de grandes tubulações e recipientes devido ao alto vácuo, o que torna um sistema caro e complexo. Entretanto, apresenta como vantagens o processamento de partículas maiores e o bio-óleo contém menos carvão devido não ser necessário gás de arraste.

No entanto, diversos estudos envolvendo pirólise a vácuo, utilizam como tecnologia os reatores de leito fixo, e objetiva a produção de biogás. Segundo Brigdwater (2012) os reatores leito fixo não satisfazem os requisitos básicos da pirólise rápida, com isso, é difícil prever sua utilização para produção de bio-óleo. Yang *et al*., (2014) realizaram a pirólise a vácuo da casca de arroz com linhita utilizando um reator de leito fixo. No processo foi utilizada uma baixa taxa de aquecimento de 10ºC/min até a temperatura de 900ºC, que foi mantida por duas horas, condições experimentais que influenciam no rendimento de biogás. Além disso, a utilização da mistura da biomassa com a linhita diminuiu o rendimento de produtos líquidos e sólidos, e consequentemente, aumentou o rendimento de biogás. Similarmente, Zheng *et al*., (2017) estudaram o comportamento de pirólise da mistura de amostras de serragem com resíduos de fermentação. Os experimentos foram conduzidos em temperatura de 900ºC por 2 horas para garantir a completa reação e maximizar o rendimento de biogás. Os autores observaram que o reator a vácuo promoveu as reações de craqueamento de anéis aromáticos levando a maiores concentrações de CO, H_2 e CH_4 no biogás.

2.3.8 Pirólise em leito de jorro

O reator de leito de jorro apresenta grandes vantagens em comparação com outros reatores para o processo de pirólise rápida. Seu movimento cíclico promove um efetivo contato entre o fluído e o sólido e proporciona altas taxas de transferência de calor e massa. Além disso, apresenta vantagens únicas no processo de pirólise quando comparados com os reatores de leito fluidizado em que sua aplicação é limitada ao uso de sólidos finos (MATHUR e GISHLER, 1955; ERKIAGA *et al*., 2014; KIM *et al*., 2022).

No reator de leito de jorro é possível o uso de partículas com forma irregular preservando o contato adequado entre os materiais. Também necessita de pequenas quantidades de material inerte o que facilita a circulação da biomassa no leito. Com isso, esse tipo de reator apresenta vantagens frente a outros reatores por poder usar uma ampla distribuição granulométrica, preservando características pertinente ao processo de pirólise. Ademais, os reatores de leito de jorro são de estrutura simples que apresentam baixa perda de carga, facilidade de movimento de partículas e baixo custo operacional (ATUTXA *et al*., 2005; BOREL, *et al*., 2018; HU *et al*., 2020).

De acordo com Aguado *et al*. (2000), os reatores de leito de jorro podem ser uma alternativa ao leito fluidizado, tecnologia que embora já seja bem desenvolvida, possui a limitação do tamanho de partículas. Os autores afirmaram também que o efetivo contato gás-sólido faz com que o reator de leito de jorro apresente diversas vantagens como estabilidade e versatilidade com diferentes materiais em uma ampla faixa de fluxo de biomassa, redução da segregação entre a biomassa e o material inerte, necessidade de pequenas quantidades de sólido inerte, baixo custo de projeto, construção e operação, pequena queda de pressão e simplicidade de operação e controle. Além disso, o uso do leito de jorro no processo de pirólise promove características adequadas pois cumpre condições particularmente interessantes para o processo de pirólise como curtos tempos de residência do gás, uniformidade de temperatura no leito, boa transferência de calor e massa entre as fases e rápido aquecimento.

Brown e Lattimer (2013) estudaram a transferência de calor entre gás e as partículas em reatores operados com leito fixo, fluidizado e de jorro e concluíram que o regime de jorro apresentou as maiores taxas de transferência de calor com baixo tempo de residência. Essas características são vantajosas para processos de conversão termoquímica de biomassa.

A tecnologia de leito de jorro tem sido empregada de maneira promissora no tratamento térmico de resíduos de biomassa. Erkiaga *et al*. (2013), estudaram o processo contínuo de gaseificação da serragem de madeira em leito de jorro, e concluíram que o reator apresentou

bom desempenho em operar partículas grossas de serragem (2 a 4 mm), sem reduzir o rendimento de gás de síntese. Makibar *et al*. (2015) verificaram o desempenho de uma planta piloto de leito de jorro para produção de bio-óleo pelo processo de pirólise do choupo. Eles verificaram que o reator apresentou bom desempenho para o processo, garantindo uma boa transferência de calor e, consequentemente, produzindo altos rendimentos de bio-óleo.

De acordo com Amutio *et al*. (2012), os reatores de leito de jorro é uma excelente tecnologia para o processo de pirólise rápida de biomassa visando maximizar o rendimento líquido. Além disso, são reatores versáteis que permitem a operação contínua devido ao carvão ser removido facilmente do sistema reacional. López *et al*. (2010) compararam o processo de pirólise contínua com a pirólise em batelada nos reatores de leito de jorro, e verificaram comportamento semelhante da temperatura de pirólise na distribuição dos produtos (sólido, líquido e gás). No entanto, o processo contínuo favoreceu o rendimento de compostos aromáticos.

2.4 Pirólise analítica ou micropirólise

Enquanto o processo de pirólise aplicada tem como objetivo estudar os produtos gerados (sólido, líquido e gasoso) e analisá-los por diferentes métodos de caracterização, a pirólise analítica ou micropirólise caracteriza e identifica os vapores gerados no processo por meio da degradação térmica (AKALIN e KARAGÖZ, 2014). As reações que ocorrem na pirólise analítica são semelhantes às que ocorre no processo de pirólise rápida aplicada, devido às condições similares utilizadas. Como isso, a pirólise analítica pode ser utilizada como método de triagem de matérias-primas e seleção de catalisadores. Ainda, com esse método é possível realizar grandes quantidade de experimentos, em intervalos reduzidos de tempo e utilizando pouca matéria-prima e catalisador na ordem de microgramas (OHRA-AHO *et al*., 2015; AKOUESON *et al*., 2021).

O sistema de pirólise analítica normalmente é composto por um pirolisador conectado diretamente a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (PY-GC/MS). Desse modo, a matéria-prima é submetida a degradação térmica no pirolisador para liberação dos gases pirolíticos. A fração dos gases orgânicos é arrasta para a coluna por meio de um gás inerte onde ocorre a separação dos compostos. A identificação dos picos é realizada com o auxílio de uma biblioteca espectral de massa (TSUGE, 1995; RIAL-OTERO *et al*., 2009; RIBECHINI *et al*., 2009; LI *et al*., 2022).

A principal desvantagem na aplicação da pirólise analítica é a complexidade da interpretação dos dados, devido ao alto número de produtos gerados por esse processo, principalmente misturas complexas contendo uma ampla gama de compostos orgânicos. No entanto, é uma técnica rápida que tem se mostrado eficiente para identificar a composição da biomassa (AKALIN e KARAGÖZ, 2014; TAMBURINI, 2021).

Azzez *et al*., (2010) mostraram uma concordância entre a composição dos vapores gerados na micropirólise com o bio-óleo produzido em uma unidade de leito fluidizado para diversos tipos de biomassas. Em seus estudos, foi observado que ambos os processos apresentaram composição similares dos vapores pirolíticos com o bio-óleo formado, e que as maiores diferenças foram apresentadas na menor formação de ácido, aldeídos e cetonas aromáticas e maior formação de heteroaromáticos na micropirólise. Segundo os autores, esse comportamento não indica diferenças significativas na caracterização do material, e sim no modo como ocorre as reações de degradação que pode gerar proporções diferentes dos produtos de pirólise. Isso sugere que a técnica de pirólise analítica é confiável para a determinação qualitativa dos produtos da pirólise.

Com isso, para conhecer a composição dos vapores pirolíticos, e consequentemente, melhorar a qualidade do bio-óleo. A técnica de micropirólise (PY-GC/MS) tem se mostrado eficiente para caracterizar diferentes matérias-primas, assim como avaliar a influência dos catalisadores no processo de pirólise catalítica. Lu *et al*. (2011) estudaram, via pirólise analítica, a influência da temperatura e o tempo na distribuição dos vapores pirolítico da celulose. Para isso, os autores variaram a temperatura de 400 a 700°C com tempo de 5, 10 e 30s. Como resultado eles observaram o aumento de voláteis com o aumento da temperatura e obtiveram informações sobre os possíveis mecanismo dos principais produtos gerados pela degradação da celulose.

Calixto *et al*., (2022) realizaram pirólise analítica de diversos resíduos agrícolas na temperatura de 600°C, e observaram que as biomassas presentaram produtos oxigenados de diferentes classes orgânicas, como fenóis, cetonas, furanos, ácidos carboxílicos e compostos aromáticos. Chen *et al*., (2019) estudaram o mecanismo das reações de pirólise da celulose, hemicelulose e lignina, na presença de CaO por meio da micropirólise. Eles observaram que para a celulose, o catalisador potencializou a desidratação de açucares promovendo oxigenados leves. Para a hemicelulose, o CaO promoveu a descarboxilação de cetonas e formação de hidrocarbonetos. Para a lignina houve um aumento de hidrocarbonetos não condensáveis, assim como o aumento dos compostos fenólicos de cadeia curta. Também verificaram que o aumento da temperatura contribuiu para avaliar melhor o efeito do catalisador no processo.

2.5 Pirólise catalítica

O bio-óleo produzido no processo de pirólise apresenta grande potencial como combustível, no entanto, devido a sua alta concentração de compostos oxigenados limitam sua aplicabilidade. O alto teor de oxigênio no bio-óleo pode ser associado a propriedades indesejáveis como baixo poder calorífico, baixo pH, alto teor de água e baixa estabilidade (FAN *et al*., 2018; CHEN *et al*., 2019; PROMSAMPAO, *et al*., 2022). A adição de catalisadores visa a remoção de oxigênio durante a pirólise por reações catalíticas que incluem craqueamento, descarbonilação, descarboxilação, hidrocraqueamento, hidrogenação e hidrodesoxigenação. Assim, a pirólise rápida catalítica é uma alternativa para reduzir os compostos oxigenados e melhorar a qualidade do bio-óleo (DICKERSON e SORIA, 2013; SHARMA *et al*., 2015; NAVARRO *et al*., 2018).

O processo de pirólise catalítica pode ser operado em configurações *in situ* e *ex situ*. No processo catalítico *in situ*, a matéria-prima e o catalisador são misturados e introduzidos no reator para o processo de pirólise. No entanto, para essa configuração é necessária uma maior quantidade de catalisador para garantir o contato suficiente entre os vapores pirolíticos e o catalisador. Já na configuração *ex situ*, o contato com o catalisador ocorre em um leito separado do leito reacional. Desse modo, apena os vapores pirolíticos vão passar pelo leito catalítico. Além disso, a separação dos leitos permite o controle independente da temperatura de pirólise e da temperatura catalítica. Ademais, o biocarvão produzido não contaminará os catalisadores que podem ser recuperados mais facilmente (GAMLIEL *et al*., 2015; YILDIZ *et al*., 2016; FAN *et al*., 2018).

No processo de pirólise catalítica a escolha do catalisador é primordial para a eficiência da conversão dos produtos em compostos aromáticos. Características como boa seletividade, alta atividade catalítica e baixa desativação são as principais propriedades desejadas nos catalisadores para serem utilizados no processo de pirólise. Diversos catalisadores têm sido estudados para o processo de pirólise catalítica incluindo zeólitas, óxidos metálicos, catalisadores de sais metálicos, catalisadores à base de carbono e catalisadores composto (ZHENG *et al*., 2022).

As zeólitas têm sido amplamente estudadas no processo de pirólise catalítica de biomassa, principalmente a HZSM-5 por ser um catalisador eficaz no craqueamento, desoxigenação e síntese de hidrocarbonetos (PATTIYA *et al*., 2008; BORSELLA *et al*., 2018). No entanto, existem desvantagens no uso desses catalisadores, como a rápida desativação do catalisador por deposição de coque. Promsampao, *et al*. (2022) estudaram a pirólise catalítica

ex situ da madeira de eucalipto em reator de leito fluidizado aplicando HZSM-5 como catalisador. Os autores variaram a proporção de biomassa/catalisador no processo e verificaram a desoxigenação do bio-óleo quando comparado com o processo não catalítico. No entanto, para maiores relações de biomassa/catalisador foi observada também a desativação irreversível do catalisador no processo para maiores relações de biomassa/catalisador.

Os óxidos metálicos têm atraído atenção nos processos catalíticos devido às suas propriedades como porosidade, alta dispersão, boa adsorção e baixa deposição de carbono. No processo de pirólise catalítica, os óxidos metálicos têm se mostrado efetivos na remoção de grupos funcionais ácidos no bio-óleo, assim como na redução efetiva do teor de oxigênio, tornando-se promissores materiais para melhoria da qualidade do bio-óleo. Além disso, os catalisadores básicos têm ganhado destaque por serem comumente mais baratos quando comparados com os catalisadores ácidos (LU *et al*., 2010; WANG *et al*, 2010; LIU *et al*., 2020; ZHENG *et al*., 2022).

Torri *et al*. (2010), estudaram o efeito de diversos catalisadores incluindo óxidos metálicos, óxidos metálicos suportados em sílica, argilas e zeólitas no processo de pirólise analítica da serragem de pinheiro. A pirólise foi realizada *in situ* na proporção 1:1 de catalisador biomassa e a resposta em relação a qualidade do bio-óleo foi determinada com a redução da fração pesada do bio-óleo. Foi observado que a maioria dos catalisadores apresentaram diminuição no rendimento de bio-óleo em relação à pirólise não catalítica. Os catalisadores de óxido metálico misto foram os que apresentaram a menor diminuição do rendimento líquido e maior redução da fração pesada de bio-óleo, em comparação com o rendimento de bio-óleo do processo não catalítico. Também, os autores verificaram que a baixa proporção de catalisador a zeólita não apresentou variação na qualidade do bio-óleo.

Lu *et al*. (2010), verificaram o efeito de seis óxido metálicos (MgO, CaO, TiO_2, Fe_2O_5, NiO, ZnO) no craqueamento dos vapores pirolíticos da madeira de choupo. Eles concluíram que o CaO foi o catalisador mais eficaz na redução de compostos pesados e ácidos além de aumentar a formação de hidrocarbonetos.

Chen *et al*. (2019), estudaram via micropirólise o mecanismo da reação da pirólise da celulose, hemicelulose e lignina na presença de CaO. Eles observaram que os compostos formados na pirólise desses materiais reagiram com o CaO promovendo a descarboxilação catalítica das acetonas, formação de orgânicos leves em detrimento de orgânicos de cadeia longa e formação de hidrocarbonetos.

Zhang *et al*. (2014b), realizaram a pirólise analítica da serragem de madeira catalisada com CaO e Fe/CaO. Em seus estudos, foi verificado que ambos os catalisadores eliminaram os

compostos ácidos e diminuíram os aldeídos e acetonas. Além disso, o catalisador Fe/CaO foi mais eficaz no melhoramento dos vapores pirolíticos, reduzindo a quantidade de oxigenados. Foi observado que os fenóis pesados foram reduzidos em fenóis leves e que os hidrocarbonetos leves e aromáticos aumentaram,

Chireshe, Collard e Görgens (2020), investigaram o processo de pirólise catalítica de resíduos florestais usando CaO e MgO. Os autores avaliaram a desoxigenação no processo de pirólise de resíduos florestais por meio do aumento do poder calorífico e observaram que os catalisadores de CaO e MgO possuem capacidade significativa de desoxigenação.

De Rezende *et al*. (2021), avaliaram o efeito dos catalisadores de óxido misto à base de nióbio no processo de pirólise catalítica de madeira. Em seus estudos, foi comparado o uso dos catalisadores com o catalisador HZSM-5 e observaram desempenhos semelhantes dos catalisadores de nióbio e a zeólita.

2.6 Trabalhos em processos termoquímicos desenvolvidos na FEQUI/UFU

A Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU) tem desenvolvido diversas pesquisas em conversão termoquímica de biomassa. Nos últimos anos, diversos trabalhos foram publicados em periódicos científicos. A linha do tempo com alguns trabalhos desenvolvidos na FEQUI/UFU é apresentada na Figura 2.1.

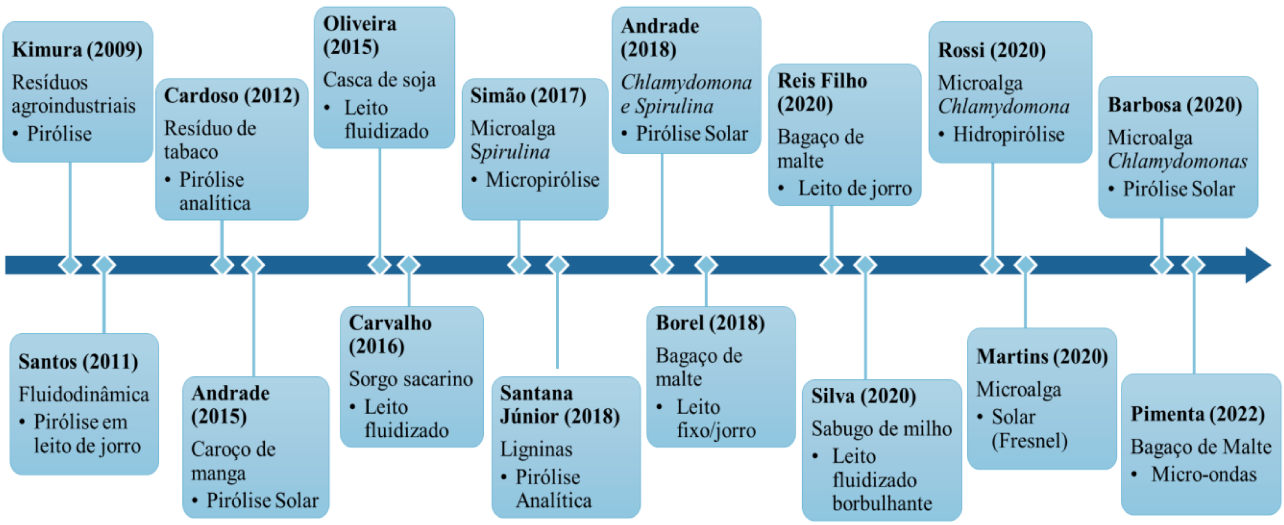


Figura 2.1: Trabalhos desenvolvidos na FEQUI/UFU em processos termoquímicos

Kimura (2009) realizou a pirólise de resíduos da agroindústria (casca de castanha de caju, palha de cana-de-açúcar, cama de frango e serragem) em um reator de leito fixo. Foi investigado o efeito da temperatura para os diferentes resíduos no rendimento dos produtos.

Santos (2011) estudou os aspectos fundamentais da pirolise de biomassa de cana-de-açúcar em leito de jorro, de modo a avaliar a cinética de degradação da biomassa e o comportamento fluidodinâmico do fluido e das partículas no interior do equipamento. Foi verificado que a perda de massa está associada a reações paralelas e independentes de seus subcomponentes. Em relação à fluidodinâmica, o estudo mostrou que misturas de diferentes partículas no leito de jorro possibilitaram uma melhor compreensão dos mecanismos de segregação para implementação do processo de pirólise em escala piloto. Observou-se, ainda, que a determinação da razão entre a massa de areia e a biomassa foi o ponto crítico no processo de pirólise em leito de jorro.

Cardoso (2012) avaliou a pirólise analítica do resíduo de tabaco e a adição de $ZnCl_2$ e $MgCl_2$ na composição dos vapores pirolíticos. Como resultados foi verificado que o tabaco puro ou com adição de $MgCl_2$ apresentou elevados compostos oxigenados. Por outro lado, a adição do $ZnCl_2$ conduziu a conteúdos mais expressivos de hexadecanos o que indicou que o bio-óleo produzido nessas condições pode ser um produto com alto poder de ignição.

Andrade (2015) estudou a viabilidade do caroço de manga no processo de pirólise. Foi realizado a pirólise analítica para avaliar a composição dos vapores gerados. Foi verificado um bom indicativo para formação de produtos líquidos devido as análises de caracterizações físico-química.

Oliveira (2015) realizou a concepção e desenvolvimento da unidade de pirólise de leito fluidizado para produção de bio-óleo de casca de soja. Em seus experimentos não foi possível quantificar o rendimento de bio-óleo, no entanto, os resultados sobre a composição indicaram a presença de produtos químicos de valor agregado como compostos fenólicos.

Carvalho (2016) estudou o processo de pirólise rápida do bagaço de sorgo em leito fluidizado e avaliou a influência na composição dos produtos da pirólise analítica com a adição dos cloretos inorgânicos $ZnCl_2$ e $MgCl_2.6H_2O$ e dos catalisadores zeólita ZSM-5 e ácido nióbico HY-340. Foi observado que a adição dos sais e dos catalisadores juntamente com o aumento da temperatura de pirólise favoreceram o teor de olefinas e diminuição do teor de oxigenados.

Simão (2017) estudou a micropirólise da microalga *Spirulina* em diferentes temperaturas. Como resultado, foi concluído que a análise realizada a 650°C apresentou o maior rendimento de hidrocarbonetos aromáticos além de uma redução de compostos oxigenados.

Além disso, verificou-se que a adição de zeólita ZSM-5 contribuiu para a seletividade de hidrocarbonetos aromáticos.

Santana Junior (2018) realizou pirólise analítica e hidropirólise de diferentes ligninas Kraft industriais a fim de avaliar a influência da temperatura de pirólise e a adição de dois catalisadores ácidos (ZSM-5 e HY-340). Os resultados obtidos sugeriram que ambos os catalisadores promoveram o aumento e formação de hidrocarbonetos na pirólise e hidropirólise.

Andrade (2018) avaliou o potencial de duas microalgas *Chlamydomonas reinhardtii* e a *Spirulina platensis*, para geração de combustíveis e químicos de interesse, via pirólise solar com a utilização do catalisador hidrotalcita. Foi verificado que os óxidos derivados de hidrotalcita demostraram um bom desempenho, pois diminuíram os compostos nitrogenados e aumentaram a porcentagem relativa de hidrocarbonetos.

Bórel (2018) estudou o aproveitamento de resíduos agroindustriais como fonte de biomassa para processos de termoconversão, com o objetivo da produção de bio-óleo a partir do bagaço de malte e resíduo de coco. Para isso, foi utilizado um sistema de pirólise convencional e desenvolveu a unidade experimental de pirólise rápida com reator em leito de jorro. Como resultados, validou o uso das biomassas no processo de conversão, além produzir na unidade de leito de jorro um bio-óleo rico em compostos fenólicos, nitrogenados e precursores da indústria farmacêutica, o que incluía hidrocarbonetos de cadeia longa.

Reis Filho (2020) realizou testes preliminares para verificar o comportamento da pirólise rápida de bagaço de malte em um reator de leito de jorro a fim de produzir os compostos sólidos, líquidos e gasosos. Em seus resultados, verificou que o bagaço de malte é uma fonte promissora para produção de bio-óleo com baixo teor de água e a presença de alguns hidrocarbonetos na unidade de pirólise em leito de jorro. Também verificou o melhoramento do bio-óleo por meio da micropirólise catalítica com catalisadores Pd/C e PdAg/C e observou que os catalisadores foram efetivos na desoxigenação e apresentaram seletividade para formação de tolueno e benzeno.

Silva (2020) avaliou a seletividade dos catalisadores HZSM-5 e Hβ para a produção de hidrocarbonetos aromático no processo de pirólise de sabugo de milho. Foi verificado que para ambos os catalisadores, os níveis mais altos da temperatura de reação e da concentração mássica de catalisador proporcionaram o aumento da seletividade para hidrocarbonetos e desoxigenação dos vapores. Também foi realizado testes na unidade de pirólise rápida em leito fluidizado borbulhante e verificou a formação de um bio-óleo rico em fenóis e furanos.

Rossi (2020) verificou o rendimento e a qualidade da fase líquida produzida a partir da hidropirólise solar catalítica *ex situ* da *microalga Chlamydomonas reinhardtii,* usando

hidrotalcita como catalisador. O bio-óleo obtido apresentou diferentes compostos químicos valiosos, além de rendimento de 37% de hidrocarbonetos.

Martins (2020) avaliou o potencial da microalga *Spirulina platensis* para geração de combustíveis e químicos de interesse, via pirólise solar. Também foi avaliado a atuação de óxidos mistos derivados da hidrocalumita. Foi observado que o catalisador apresentou uma boa atuação, uma vez que diminuiu a quantidade de oxigenados e aumentou as porcentagens relativas de hidrocarbonetos.

Barbosa (2020) realizou a pirólise solar catalítica *ex situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* usando o catalisador hidrotalcita de modo a avaliar o tempo de reação e porcentagem de catalisador. Também realizou a otimização visando maximizar o rendimento de líquido e seu conteúdo de hidrocarbonetos. Como resultado, foi obtido um modelo representativo para otimizar as condições de processo.

Pimenta (2022) estudou a pirólise de bagaço de malte assistida por micro-ondas a fim de determinar as melhores condições de temperatura, tempo de reação e faixa granulométrica da biomassa. Também realizou a pirólise com catalisador de CaO para avaliar a composição do bio-óleo. Como resultados, foi obtido um rendimento líquido de 30,88% com um elevado teor de hidrocarbonetos.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, estão descritos os procedimentos empregados para investigar as propriedades físico-químicas da biomassa e dos catalisadores utilizados, assim como, os identificar os produtos gerados no processo de pirólise do bagaço de malte. Neste capítulo também está descrita a metodologia utilizada no processo de pirólise analítica e o procedimento de pirólise rápida em leito de jorro, não catalítico e catalítico. As etapas realizadas nesse trabalho estão esquematizadas na Figura 3.1.

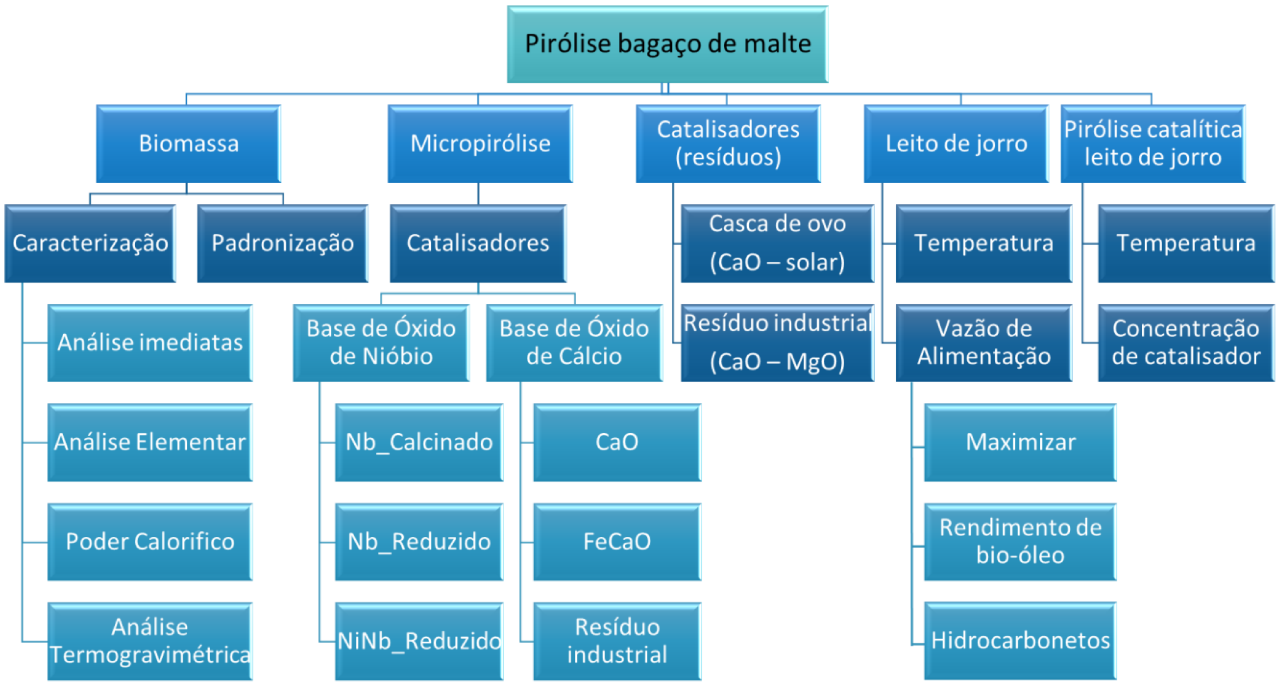


Figura 3.1: Fluxograma de atividades desenvolvidas

3.1 Materiais

3.1.1 Biomassa

O resíduo de malte utilizado neste estudo foi fornecido pela microcervejaria Überbräu, localizada na cidade de Uberlândia-MG. O resíduo foi obtido a partir do processo de produção de cerveja com 100% de malte de cevada e sem adição de aditivos. A umidade do bagaço de

malte após esse processo possui elevado teor, aproximadamente 70%. De acordo com Bridgwater (2012), no processo de pirólise rápida deve ser incluído uma etapa prévia de secagem da biomassa para que sejam atingidos teores de umidade abaixo de 10%, a fim de minimizar os teores de água na composição do bio-óleo. Com isso, neste trabalho realizou-se a secagem em estufa a 80±3 °C, por aproximadamente 24h, até que umidade atingisse valores inferiores a 10% de umidade.

Para os testes realizados na unidade experimental de leito de jorro, o bagaço de malte foi classificado por peneiramento para obtenção de partículas na faixa de 1,70 a 2,85 mm, de modo a garantir partículas jorráveis e a estabilidade no alimentador de biomassa. Já para os testes no micropirolisador foram utilizadas partículas menores que 0,1 mm, conforme recomendado na literatura (LI *et al*., 2022) para potencializar a transferência de calor e massa.

A Figura 3.2 apresenta o bagaço de malte úmido (a) e após o processo de secagem e classificação (b) para os testes de pirólise rápida em leito de jorro.



Figura 3.2: Bagaço de malte úmido (a) e após a secagem e classificação (b)

3.1.2 Areia

Com o intuito de promover um maior aquecimento da biomassa e aumento da estabilidade fluidodinâmica no processo de pirólise rápida em leito de jorro foi adicionada no reator de leito de jorro areia como material inerte. A areia foi adquirida do Instituto de Pesquisas Tecnológicas e classificada com um diâmetro médio de 1,85 mm.

A areia utilizada nos experimentos de pirólise rápida em leito de jorro, foi reaproveitada para utilização nos diferentes experimentos de pirólise. Desse modo, após cada teste de pirólise, a areia foi lavada com água para retirar o resíduo de biocarvão. Em seguida, esse material foi seco em estufa a 80±3 °C por aproximadamente 24h. Por fim, a areia foi submetida a uma

temperatura de 500 °C por 150 minutos em forno mufla para limpeza. Após esse processo ela foi reclassificada por peneiramento para obtenção de partículas entre 1,7 mm e 2,00 mm. A Figura 3.3 mostra a areia após as diversas etapas descritas anteriormente.



Figura 3.3: Etapas de limpeza do material inerte (areia): usada (a) lavada e seca em estufa (b) e limpa em mufla (c)

3.1.3 Catalisadores

Para promover o melhoramento do bio-óleo diversas técnicas podem ser empregadas e utilizadas no processo de pirólise. A utilização de catalisadores tem como o intuito favorecer a formação de compostos específicos e diminuição dos oxigenados, assim melhorando a qualidade do bio-óleo. Desse modo, neste trabalho foi avaliado o efeito dos catalisadores à base de óxido de cálcio e óxido de nióbio na micropirólise, e posteriormente, na unidade experimental de pirólise de leito de jorro.

Os catalisadores utilizados estão apresentados de acordo com o processo de preparo. Assim foram utilizados como catalisador óxido de cálcio puro (CaO), ferro suportado em óxido de cálcio (FeCaO), ferro suportado em óxido de cálcio passivado e reduzido (FeCaO_Reduzido), um resíduo industrial rico em óxido de cálcio e óxido de magnésio (Res_Industrial), óxido de nióbio calcinado (Nb_Calcinado), óxido de nióbio reduzido e passivado (Nb_Reduzido) e níquel suportado em óxido de nióbio passivado e ativado (NiNb_Reduzido).

Foi utilizado óxido de cálcio (CaO) – Dinâmica Química Contemporânea Ltda, com pureza ≥ 99%. O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Os catalisadores à base de óxido de cálcio com ferro suportado foram preparados pelo método de impregnação a seco utilizando o óxido de cálcio PA e nitrato férrico P.A. nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) - Vetec como precursor. Para o

catalisador à base de óxido de nióbio foi realizado o processo de impregnação a seco com nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) – Vetec com 97% de pureza.

O método de impregnação a seco consiste na adição de líquido até a ponto de umidade incipiente. Assim, para o catalisador de FeCaO foi preparado uma solução aquosa contendo 5% de ferro em peso e adicionado a massa correspondente de óxido de cálcio. A quantidade de água na solução de ferro foi previamente definida realizando o teste de umidade incipiente no CaO. Assim, foram gotejados uma massa de água destilada até a formação de uma pasta e verificado a umidade incipiente do material. Observou-se, então, que o poro era preenchido até a umidade incipiente com a adição de 0,46 mL de água por grama de CaO (Adaptado de DELANNOY *et al.,* 2006).

Sendo assim, foi adicionado 0,46 mL de solução aquosa de nitrato de ferro $Fe(NO_3)_3$ com 0,05 g de ferro em peso a cada 0,95 g de massa de óxido de cálcio, e misturado até a formação de uma pasta homogênea. A mistura foi seca em estufa por 4 horas a ±105°C. Em seguida, foi calcinado em mufla à 900 °C (rampa de aquecimento de 10 °C/min) por 1 hora sob fluxo de 50 mL/min de ar sintético. O material foi macerado com a utilização do almofariz e pistilo até que o tamanho das partículas fosse inferior a 0,1 mm.

A reação de calcinação do óxido de cálcio é normalmente realizada com temperatura superior a 900 °C. No entanto, o CaO é significativamente sinterizado acima dessas temperaturas o que diminui a capacidade catalítica do material. Com isso, decidiu-se realizar a calcinação a 900 °C por um tempo de reação de 1 h para minimizar os efeitos da sinterização do catalisador. (YIN, *et al.,* 2014; ERANS. *et al.,* 2016).

Um resíduo industrial, com alto teor de carbonato de cálcio e magnésio, proveniente de uma indústria de fertilizante da região sudeste do Brasil, foi seco em estufa a 105±3 °C por aproximadamente 24 h e posteriormente, calcinado para obtenção do óxido de cálcio e magnésio. De acordo com Eubank (1951) a calcinação de compostos de magnésio ocorre em duas etapas, perda de gases em temperaturas de 300 a 500 °C e recristalização ou sinterização em temperaturas acima de 900 °C. Dessa forma, visando a melhor o melhor desempenho do catalisador, visto que em sua composição possui carbonato de cálcio e magnésio, o material foi calcinado nas mesmas condições que o óxido de cálcio (900 °C por 1 h), de modo a obter a formação do óxido de cálcio e óxido de magnésio e diminuição dos efeitos da sinterização.

O processo de preparo do catalisador de nióbio impregnado com níquel foi realizado de maneira similar ao preparo do óxido cálcio impregnado com ferro. No entanto, para esse material foi calcinado em mufla à 350 °C por 2h sob fluxo de 50 mL/min de ar sintético (RESENDE, NORONHA e HORI, 2020).

Os catalisadores de óxido de cálcio com ferro e óxido de nióbio também foram reduzidos e passivados antes dos testes na micropirólise. O processo consiste aquecer os precursores calcinados sob fluxo de hidrogênio puro (30 mL/min) usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após atingir a temperatura final da redução (500 °C para o óxido de cálcio e 350 °C para o óxido de nióbio), mantinha-se a amostra nessa temperatura por 1 h. Em seguida, as amostras foram passivadas a fim de preservar a fase ativa do catalisador. Após o resfriamento da amostra a aproximadamente -10 °C, a passivação foi realizada sob um fluxo de mistura de 5% de oxigênio em argônio (60 mL/min) por 30 min.

A Tabela 3.1 classifica os catalisadores de acordo com os processos e as temperaturas utilizadas na calcinação e redução dos materiais.

Tabela 3.1: Descrição dos catalisadores de acordo com o método de preparo

Catalisador	Temperatura de Calcinação (°C)	Tempo de Calcinação (h)	Temperatura de Redução (°C)
CaO	-	-	-
FeCaO	900	1	-
FeCaO_Reduzido	900	1	500
Res_Industrial	900	1	-
Nb_Calcinado	-	-	
Nb_Reduzido	-	-	350
NiNb_Reduzido	350	2	350

3.2 Micropirólise catalítica do bagaço de malte

3.2.1 Aparato experimental

Os testes analíticos de pirólise foram conduzidos em um pirolisador (EGA / PY-3030D) acoplado ao Cromatógrafo Gasoso - Espectrômetro de Massa da Shimadzu (GCMS-QP2020 NX), localizado no Laboratório Multiusuário de Energias Renováveis da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI/UFU). O esquema do sistema da unidade experimental está mostrado na Figura 3.4.

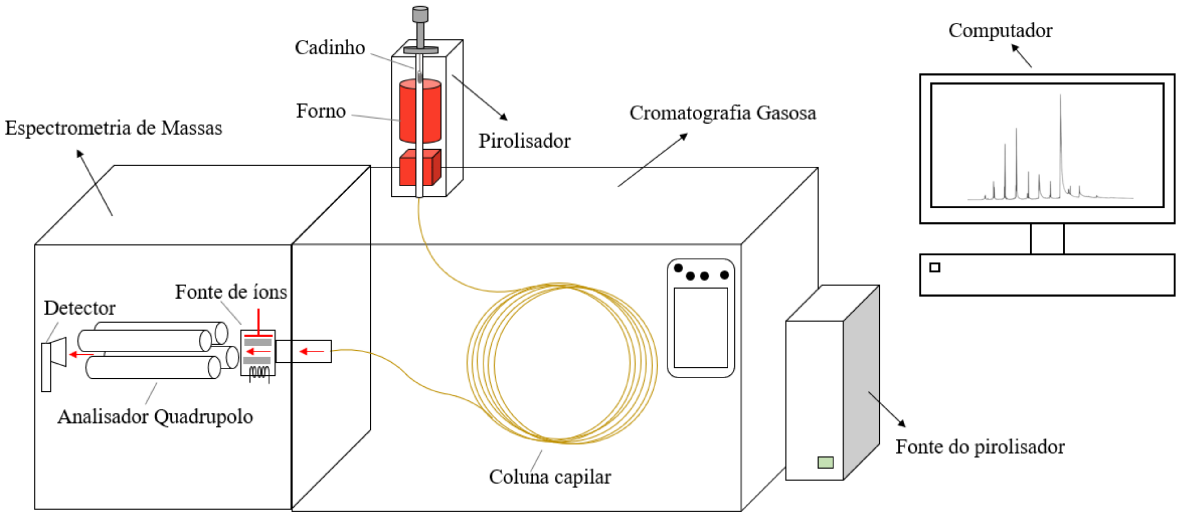


Figura 3.4: Esquema da unidade experimental de micropirólise

Para o processo de pirólise analítica, foi posicionado o cadinho de aço inoxidável em um porta cadinho e, posteriormente, foi fixado a haste que serve como suporte do pirolisador. O material a ser pirolisado foi pesado e inserido no pirolisador para o início da análise, conforme ilustrado na Figura 3.5.



Figura 3.5: Operação de preparo do cadinho da pirólise analítica

A micropirólise catalítica foi realizada pelo processo *ex situ* e, dessa forma, o catalisador foi adicionado separadamente da biomassa.

O processo de pesagem ocorreu com a adição de 1 mg de biomassa, seguida por lã de quartzo como inerte (entre 2 e 3 mg), e o pôr fim o catalisador. A massa de bagaço de malte foi determinada para melhores condições de operação do equipamento, de modo que, para massas menores pode não ter representatividade da pirólise do material e para maiores massas pode ocorrer a saturação da linha de base no cromatograma. A massa de catalisador variou-se de

acordo com a proporção biomassa:catalisador definida no planejamento experimental. A Figura 3.6 apresenta o esquema da pirólise analítica com o reator, biomassa, catalisador e lã de quartzo.



Figura 3.6: Esquema do cadinho de aço inoxidável contendo a amostra

O cadinho contendo a amostra foi posicionado no pirolisador com o auxílio da haste e liberado no forno de pirólise quando atingiu a temperatura reacional e as condições de análise de GC/MS. Para garantir que todo material fosse pirolisado, o forno de pirólise foi mantido aquecido durante 10 minutos. Os vapores pirolíticos foram analisados em um cromatógrafo gasoso com detector espectrômetro de massa (GC/MS).

3.2.2 Condições experimentais

Inicialmente, foram realizados testes preliminares no micropirolisador para avaliar o efeito de catalisadores à base de óxido de cálcio e óxido de nióbio. Os testes foram conduzidos nas temperaturas de 550, 650 e 750 °C com a proporção biomassa:catalisador de 1:1. Realizou-se também os testes sem a presença de catalisador para a biomassa (bagaço de malte) nas mesmas temperaturas.

3.3 Micropirólise catalítica usando resíduos à base de óxido de cálcio

Nessa etapa, o foi intuito de avaliar o uso de óxidos como catalisadores no processo de pirólise analítica do bagaço de malte. Foram utilizados o resíduo industrial com alto teor de carbonato de cálcio e magnésio e cascas de ovos material rico em carbonato de cálcio. Com isso, foi realizado a calcinação dos materiais para obtenção do óxido de cálcio.

3.3.1 Resíduo Industrial

O resíduo industrial utilizado, rico em óxido de cálcio e óxido de magnésio, foi obtido de uma indústria de fertilizantes localizada em Uberaba-Minas Gerais. O material *in natura* foi seco em estufa a 105±3 °C por aproximadamente 24 h para remoção da umidade. O material foi caracterizado para determinação das propriedades físico-químicas por meios das análises descritas no item 3.5 como difração de raios X, fluorescência de raios X, análise termogravimétrica e perda ao fogo.

As amostras de resíduo industrial foram previamente homogeneizadas e distribuídas com o auxílio de quarteador Jones para obtenção de amostras mais representativas. Para verificar a aplicabilidade deste material como catalisador, foi realizado um estudo da calcinação para obtenção da forma de óxido, visto que o material é constituído por diversos compostos além do carbonato de cálcio. Com isso, a influência da temperatura (T) e tempo de calcinação (t) na conversão do resíduo industrial foram avaliados por meio de um planejamento experimental 3^2 nos níveis descritos na Tabela 3.2. Os testes de calcinação foram realizados em um forno mufla sob fluxo de 50mL/min de ar sintético e rampa de aquecimento de 10 °C/min e utilizando 5 g de resíduo industrial.

Tabela 3.2: Planejamento Experimental 3^2 para a calcinação do Resíduo Industrial

Teste	**X_1**	**T(°C)**	**X_2**	**t (min)**
1	-1,00	750	-1,00	30
2	-1,00	750	0,00	45
3	-1,00	750	1,00	60
4	0,00	850	-1,00	30
5	0,00	850	0,00	45
6	0,00	850	1,00	60
7	1,00	950	-1,00	30
8	1,00	950	0,00	45
9	1,00	950	1,00	60

A redução mássica do material foi obtida de acordo com a Equação (3.1), na qual o termo R foi definido como a redução mássica do resíduo industrial, m_i e m_f são as massas iniciais e finais da amostra, respectivamente.

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{m_i - m_f}}{\mathbf{m_i}} * \mathbf{100\%} \qquad \textbf{(3.1)}$$

A conversão do resíduo industrial (X_{res}) foi determinada em termos da análise de perda ao fogo (que será descrita no item 3.5.9) conforme a Equação (3.2).

$$\mathbf{X_{res}} = \frac{\frac{\mathbf{m_i - m_f}}{\mathbf{m_i}}}{\mathbf{PF}} \mathbf{x\ 100} \quad \textbf{(3.2)}$$

Em que, mi é a massa inicial, mf é a massa final, obtidas pela pesagem do cadinho antes e depois dos testes experimentais em mufla. A análise de perda ao fogo (PF) foi realizada em condições ótimas para estimar a conversão teórica máxima do material.

As variáveis temperatura (T) e o tempo de calcinação (t) foram codificadas em termos das variáveis X_5 e X_6, respectivamente, conforme as Equações (3.3) e (3.4).

$$\mathbf{X_1} = \frac{\mathbf{T(°C) - 850\ (°C)}}{\mathbf{100\ (°C)}} \quad \textbf{(3.3)}$$

$$\mathbf{X_2} = \frac{\mathbf{t(min) - 45\ (min)}}{\mathbf{15\ (min)}} \quad \textbf{(3.4)}$$

3.3.2 Cascas de ovos

A calcinação das cascas de ovos foi realizada por meio de um concentrador solar do tipo lente de Fresnel. As condições operacionais para a conversão em óxido de cálcio foram obtidas mediantes a otimização realizada nos estudos de Palhares (2022). Em seus estudos, foi possível obter por meio de um modelo fenomenológico uma previsão de temperatura de equilíbrio térmico e tempo de aquecimento do reator (Palhares 2022). Com isso, foi proposto pelo pesquisador uma faixa de temperatura de 876 a 896 ºC e tempo reacional de 30 minutos para uma massa de amostra de 2 g com granulometria na faixa de 600 a 1000 μm.

Assim, foram realizados ensaios experimentais na unidade solar com Lente de Fresnel nas condições prevista pelo modelo para obtenção do óxido de cálcio como catalisador. Durante o teste foram realizadas leituras de temperatura a cada 0,5 min e de radiação a cada 1 min para determinação dos parâmetros reacionais médio. O esquema da unidade experimental e as dimensões do reator estão representados na Figura 3.7.

O sistema reacional era composto por um reator de carbeto de silício (SiC), envolto de uma manta de cerâmica de alumina-sílica para isolamento térmico com aproximadamente 47,75 mm de diâmetro e 23,4 mm de altura e um suporte cilíndrico de alumínio.

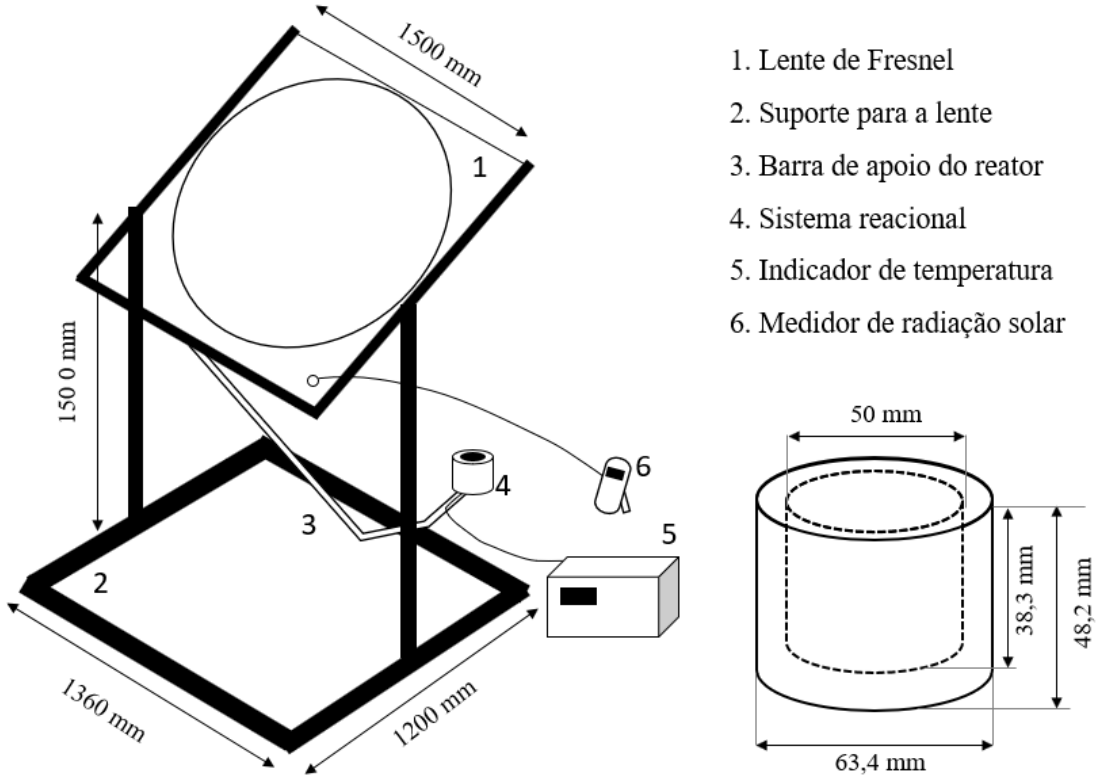


Figura 3.7: Esquema da umidade de calcinação solar (a) estrutura com lente de Fresnel (b) Reator

A conversão do material foi determinada por diferença de massa e comparados com a redução obtida pela análise de perda ao fogo (item 3.5.10) conforme a Equação (3.5). Assim, para valores de X_{exp} próximos a 100% representam uma boa conversão química das cascas de ovos.

$$\mathbf{X_{exp} = \frac{\frac{m_i - m_f}{m_i}}{PF} x\ 100} \qquad \textbf{(3.5)}$$

Em que, m_i é a massa inicial das cascas de ovos, m_f é a massa final, obtidas pela pesagem do reator antes e depois dos testes experimentais. A análise de perda ao fogo (PF) (que será descrita no item 3.5.9) foi realizada em condições ótimas para estimar a conversão teórica máxima do material.

Para compreender o comportamento do óxido de cálcio oriundo das cascas de ovos no processo de pirólise do bagaço de malte, foi realizado a pirólise analítica conforme descrito no item 3.2. Assim, buscou-se avaliar o efeito da temperatura de pirólise (T) e da fração mássica de catalisador (F) por meio de um planejamento compostos central (PCC) com duas repetições

no ponto central nos níveis descritos na Tabela 3.3. A fração mássica foi obtida conforme apresentada na Equação (3.6).

Tabela 3.3: Níveis do planejamento composto central dos experimentos da micropirólise do bagaço de malte em leito de jorro

Teste	X_3	X_4	T (°C)	F (%)
1	-1	-1	550	26
2	-1	1	550	74
3	1	-1	750	26
4	1	1	750	74
5	-1,414	0	509	50
6	1,414	0	791	50
7	0	-1,414	650	16
8	0	1,414	650	84
9	0	0	650	50
10	0	0	650	50

$$\mathbf{F}(\%) = \frac{\mathbf{m_{cat}(mg)}}{\mathbf{m_{cat}(mg) + m_{bio}(mg)}} * \mathbf{100}\% \quad \textbf{(3.6)}$$

A temperatura (T) e a fração mássica de catalisador (F) foram codificadas em termos das variáveis X_7 e X_8, respectivamente, conforme Equações (3.7) e (3.8).

$$\mathbf{X_3} = \frac{\mathbf{T(°C) - 550\ (°C)}}{\mathbf{100\ (°C)}} \quad \textbf{(3.7)}$$

$$\mathbf{X_4} = \frac{\mathbf{F(\%) - 50\ (\%)}}{\mathbf{24\ (\%)}} \quad \textbf{(3.8)}$$

3.4 Pirólise do bagaço de malte em leito de jorro

3.4.1 Unidade Experimental

Os experimentos de pirólise rápida em leito de jorro foram conduzidos na unidade de bancada projetada no trabalho realizado por Borel (2018) e modificada no trabalho de Reis Filho (2020). O esquema da unidade experimental de pirólise em escala de bancada é ilustrado na Figura 3.8.

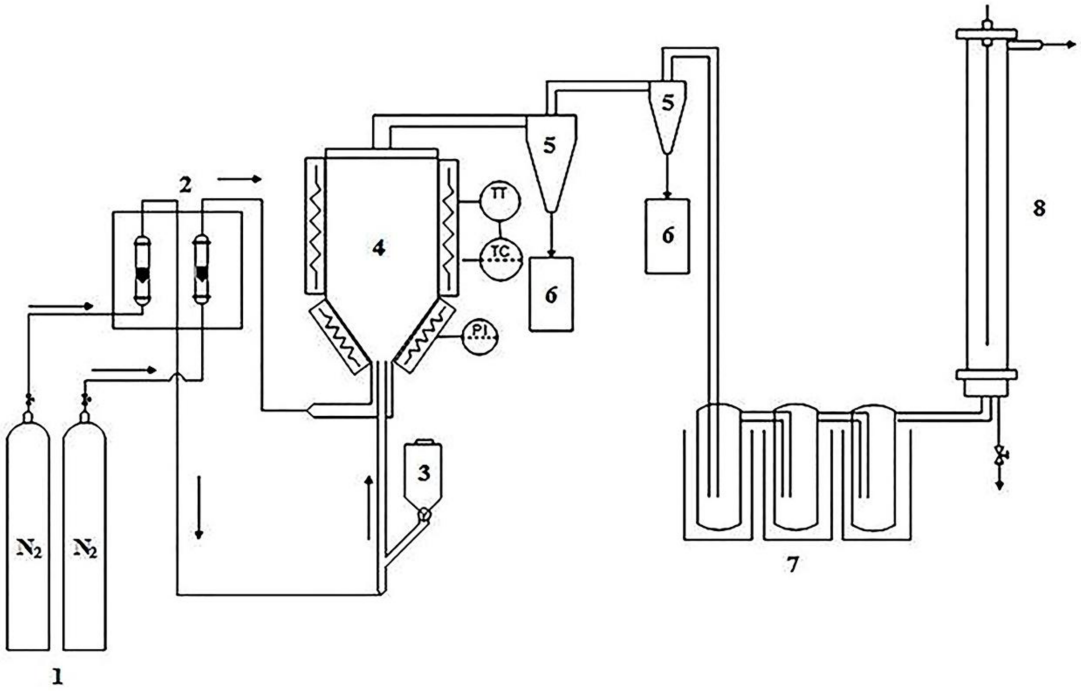


Figura 3.8: Esquema da unidade experimental em leito de jorro

Os componentes de alimentação são: cilindros de nitrogênio (1), rotâmetros (2) e recipiente da biomassa (3). A reação ocorreu no leito de jorro (4), já a coleta de sólidos ocorreu no ciclone (5) e no recipiente armazenador (6). Por fim, nos condensadores (7) e no precipitador eletrostático (8), ocorreu a coleta de bio-óleo.

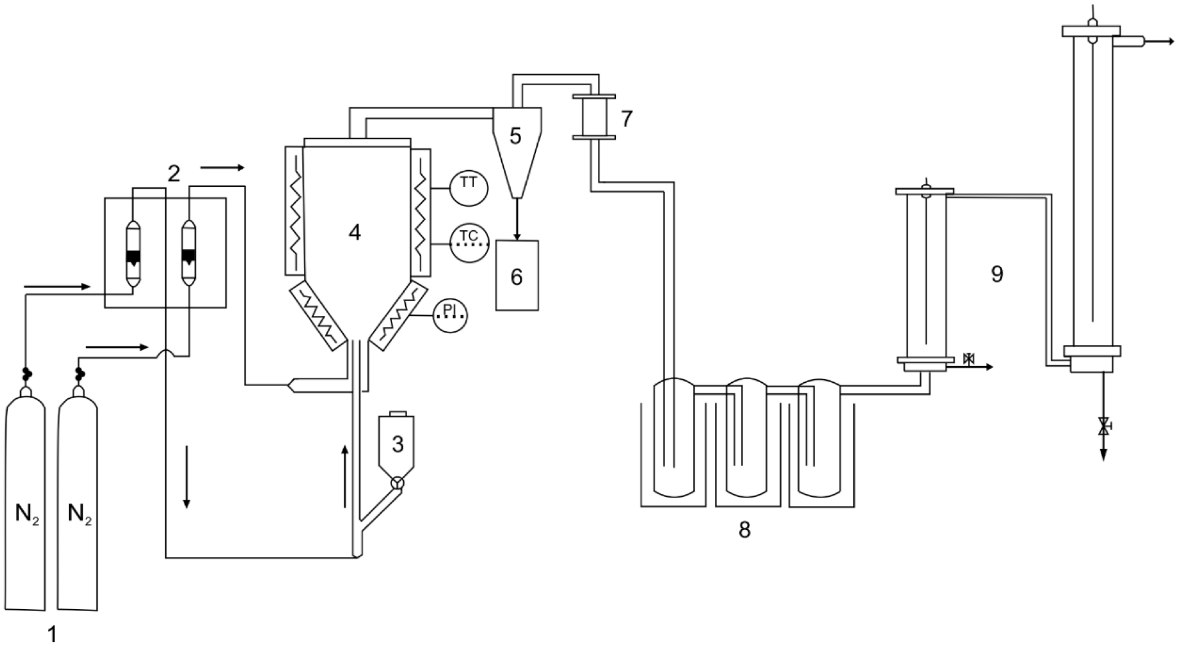


Figura 3.9: Esquema da unidade experimental para pirólise catalítica em leito de jorro

Para os estudos de pirólise catalítica foi realizado adaptações na unidade, com isso, foi removido um ciclone e adicionado um leito catalítico (Figura 3.9). No sistema também foi adicionado outro precipitador eletrostático, para uso futuro com intuito de melhorar o rendimento de bio-óleo.

3.4.1.1 Alimentação de sólidos

O sistema de alimentação de biomassa (Figura 3.10) consistiu em um alimentador pneumático gravitacional com orientação vertical. Esses tipos de alimentadores se destacam, pois, sua verticalidade favorece ao transporte devido à influência da gravidade, assim, promovendo economia energética. Além disso, os alimentadores gravitacionais são de configurações simples, facilitando a construção (LOPES *et al.,* 2011).

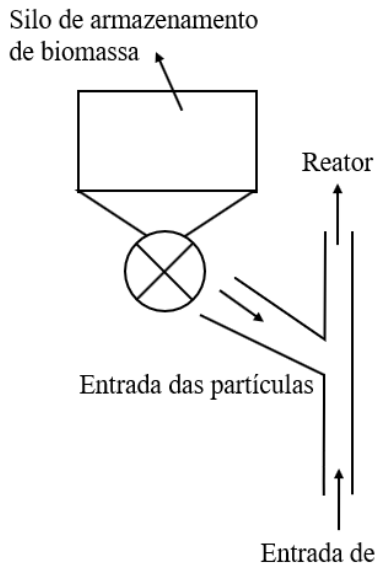


Figura 3.10: Desenho esquemático do sistema de alimentação

Para operação, o bagaço de malte foi carregado no silo de armazenamento de biomassa pela parte superior do sistema alimentador. A dosagem de biomassa ocorreu de forma manual, ao girar a válvula rotativa vertical com rotor fechado, contendo 4 aletas. A alimentação ocorreu ao girar 1/4 da válvula rotativa, contendo aproximadamente 4 g de material, diretamente no tubo de subida com fluxo de ar. Assim, a biomassa é transportada para o reator de pirólise. Segundo Pádua *et al*. (2015) a alimentação direta no *riser* pode diminuir a queda de pressão, o degaste da tubulação e a degradação das partículas no sistema. Essas características tornam

esses tipos de alimentadores mais eficientes para alimentação de biomassa no processo de pirólise.

3.4.1.2 Reator

O reator de jorro é o mais indicado para o processo de pirólise de materiais com texturas irregulares, como é o caso do bagaço de malte. Isso se justifica, devido a sua alta velocidade da fase gasosa e sólida, e consequentemente, alta transferência de calor entre as fases. (MAKIBAR *et al.,* 2011). A configuração do reator utilizado (Figura 3.11) foi composta por uma seção cônica com diâmetro de entrada de 18 mm e altura de 80 mm e a seção cilíndrica com diâmetro externo de 115 mm e altura de 358 mm. O sistema foi aquecido por três resistência de porcelana do tipo coleira (Ø 115X120 1900W e Ø 115X90 1900W) na parte cilíndrica do reator e por uma resistência cônica de funil de mica com 600 W. O reator possui três termopares para controle de temperatura que é feito com o auxílio de um controlador Novus 3000, localizado no painel elétrico da unidade. Além disso, a unidade possui um transdutor de pressão (Festo, SPTW-P2R-G14-VD-M12) para alertar possível problemas no sistema de alimentação, no reator e no sistema de coleta de sólidos.

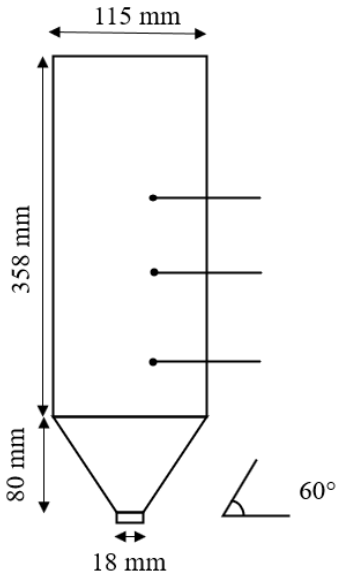
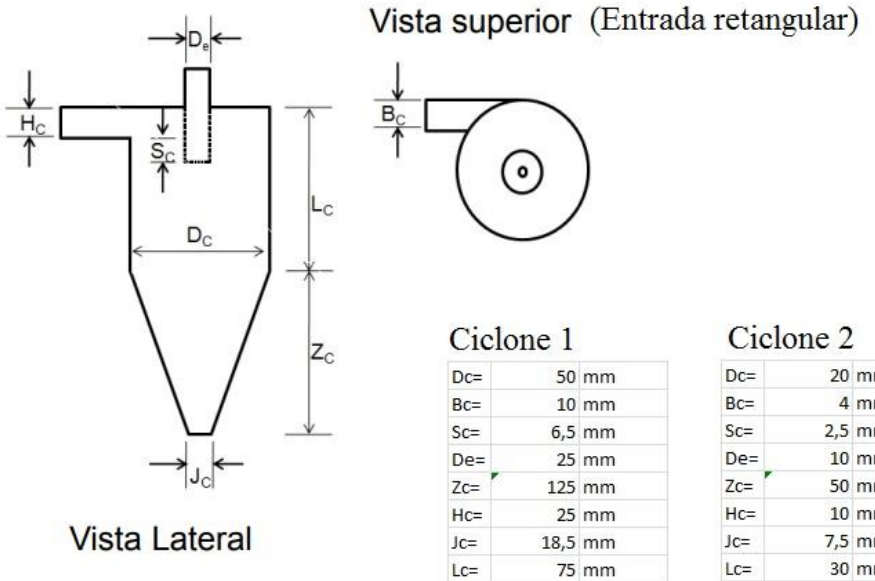


Figura 3.11: Reator de leito de jorro

3.4.1.3 Ciclone

O sistema de coleta de sólidos foi composto por dois ciclones Stairmand, de diferentes tamanhos, posicionados em séries para a máxima remoção de sólidos. O primeiro possui maior

dimensão e tem como intuito a remoção das partículas maiores presente nos vapores gerados no processo de pirólise. Esses equipamentos utilizam sedimentação centrífuga como princípio de separação. Assim, os sólidos são coletados no *underflow* e os vapores pirolíticos saem pelo *overflow* e são direcionados para os componentes da unidade de pirólise de leito de jorro que visam a coleta do bio-óleo (condensadores e precipitador eletrostático). As dimensões dos ciclones são apresentadas na Figura 3.12.



Ciclone 1

Dc=	50	mm
Bc=	10	mm
Sc=	6,5	mm
De=	25	mm
Zc=	125	mm
Hc=	25	mm
Jc=	18,5	mm
Lc=	75	mm

Ciclone 2

Dc=	20	mm
Bc=	4	mm
Sc=	2,5	mm
De=	10	mm
Zc=	50	mm
Hc=	10	mm
Jc=	7,5	mm
Lc=	30	mm

Figura 3.12: Dimensões dos ciclones

De acordo com De Paula, Henriquez e Figueiredo (2020), a configuração de ciclone Stairmand apresentam alta eficiência na coleta de sólidos, que é indicada para unidade de pirólise. Além disso, o ciclone da família Stairmand apresenta menor queda de pressão quando comparado com ao ciclone Switf.

3.4.1.4 Sistema de condensação

O sistema de condensação consistiu em três condensadores e um precipitador eletrostático. Os três condensadores foram conectados em séries, de modo que o fluxo do gás fluiu em sequência do condensador A, para o condensador B, para o condensador C e, posteriormente, fluiu para o precipitador eletrostático. Essa configuração foi escolhida com base nos estudos realizados por Westerhof *et al*. (2011), Gooty *et al*. (2014) e Oliveira (2015).

Os condensadores foram construídos de aço inoxidável com capacidade real de condensado de 0,6 L e capacidade de líquido refrigerante de 4,6 L, com as dimensões apresentadas na Figura 3.13.

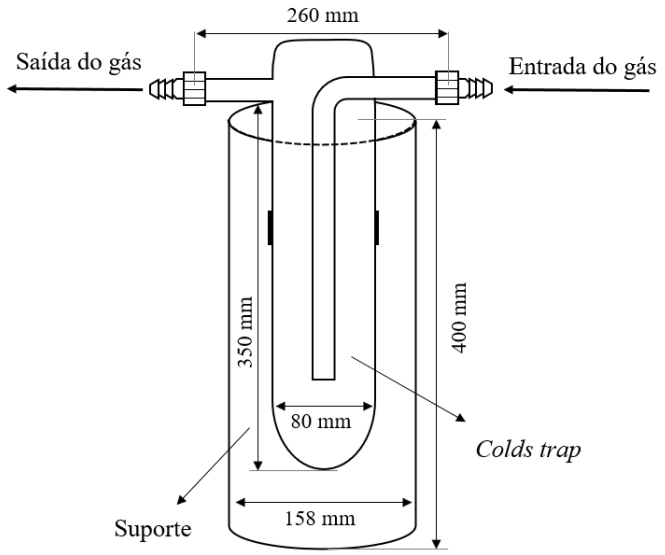


Figura 3.13: Configuração do cold trap

De acordo com Gooty *et al*. (2014), com essa configuração, os vapores pirolíticos que entram nos *colds trap* são direcionados diretamente para a parede do condensador devido a entrada por um cotovelo de 90°. Além disso, essa entrada quase tangencial fornece uma boa agitação dos gases e transferência de calor, conduzindo a condensação para a parede.

Para melhorar a coleta de bio-óleo foi instalado um precipitador eletrostático que opera a partir de uma fonte de alta tensão de 30 kV da Inergiae, modelo APIS1030A, com potência 1000 W. A funcionalidade deste equipamento foi condensar os compostos por meio de precipitação eletrostática. Segundo Muller e Boateng (2008) a fração de bio-óleo coletada nos precipitadores eletrostático é consideravelmente alta, entre 40-60% do produto líquido. Além disso, essa fração líquida é de alta qualidade, com baixo teor de água e homogeneidade, quando comparados a frações obtidas por outros sistemas de condensação. A Figura 3.14 apresenta as dimensões do precipitador eletrostático utilizado na unidade de pirólise de leito de jorro.

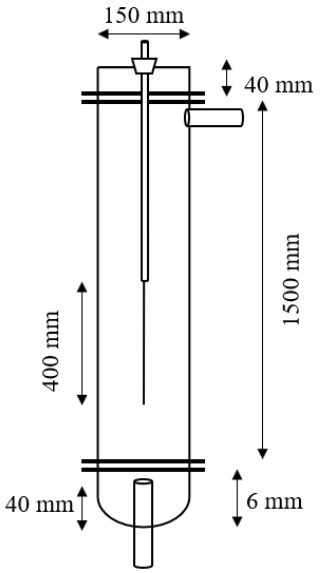


Figura 3.14: Configuração do Precipitador eletrostático

3.4.1.5 Leito catalítico

A configuração de pirólise *in-situ*, em que o catalisador é misturado diretamente com a biomassa no mesmo reator, pode acarretar problemas quando realizados no reator de leito de jorro. Segundo Du *et al*., (2015) diversos parâmetros precisam ser investigados para manter a estabilidade do leito de jorro, principalmente quando se trata da mistura de dois tipos de partículas, como é o caso da mistura catalisador biomassa. Além disso, essa configuração apresenta maior desativação do catalisador quando comparadas com com a pirólise *ex situ.*

Nos estudos de pirólise catalítica de leito de jorro, optou-se por utilizar a configuração de pirólise *ex situ*, visando as melhores condições para o desempenho do catalisador. Ademais, o biocarvão produzido poder ser facilmente separado e coletado como um produto valioso do processo (WAN e WANG, 2014; IISA, *et al.,* 2016).

O leito catalítico foi construído de aço inoxidável para ser utilizado na configuração de pirólise *ex situ.* Dessa forma, não existe contato direto entre o catalisador e a biomassa, assim, após a coleta do biocarvão os vapores pirolíticos entram em contato com o catalisador ao passar pelo leito catalítico. As dimensões do leito foram determinadas com base nos estudos de Wan *et al.* (2013), Dutta *et al.* (2016) e Lee *et al.* (2020). A unidade de pirólise de leito de jorro, operou em modo contínuo, a pressão atmosférica e com vazão de carga em torno de 1,2 kg/h. Assim, o leito foi dimensionado conforme observado na Figura 3.15, avaliando parâmetros como a massa de alimentação e a quantidade de catalisador, e assumindo uma fração

volumétrica de vazio de 33% de modo a minimizar problemas no processo de pirólise devido à elevação da perda de carga do sistema.

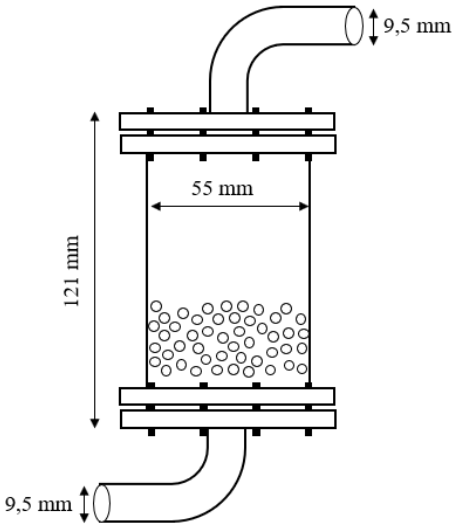


Figura 3.15: Dimensões do leito catalítico projetado

3.4.2 Procedimento Experimental

Para a realização dos testes experimentais são necessárias algumas etapas anteriores ao *start up* da unidade. Esse procedimento foi padronizado para todos os testes na unidade de leito de jorro.

Antes do teste foi realizado a vedação e fechamento dos três *colds traps*, que foram imersos em água, e colocados em *freezer* até o congelamento da água contida em seu suporte. Essa etapa foi realizada normalmente no dia anterior aos testes experimentais para evitar a expansão do gelo e dificuldade na montagem da unidade.

Além disso, para os testes catalíticos em leito de jorro, foi realizado o pastilhamento do catalisador. O óxido de cálcio comercializado é um pó extremamente fino, que propicia a compactação do material naturalmente. Desse modo, foi necessário a adaptação do material para aumento do tamanho das partículas, evitando, assim, a compactação do catalisador. Com isso, foi utilizado uma prensa hidráulica manual Herzog para a formação de pastilhas com diâmetro de 40 mm e 26 mm. Assim, o óxido de cálcio foi adicionado no molde de pastilha, com uma massa aproximada de 30 g que foi prensado com uma força de 300 kN por cerca de 1,5 min. As pastilhas formadas foram quebradas manualmente e classificadas por vibração mecânica para granulometria entre 1,70 mm e 1,00 mm. A massa de catalisador definida no planejamento experimental foi adicionada no leito catalítico no dia do teste experimental. Na

Figura 3.16 são apresentadas as etapas de padronização do catalisador para os testes catalíticos de leito de jorro.



(a) (b) (c)

Figura 3.16: Processo de preparo do catalisador: pastilhas (a) reduzido a granulometria (b) e padronizado (c)

Para as corridas experimentais, e *start up* da unidade de leito de jorro, foram adicionados no silo de alimentação a quantidade de biomassa seca que foi previamente definida no planejamento experimental. Em seguida, a vazão de gás de arraste (inerte) foi ajustada para 4m^3/h, com o auxílio de dois rotâmetros. Então, 180g de areia (material inerte) foi adicionado ao reator, dando início ao jorro das partículas inertes. Posteriormente, o sistema foi aquecido até a temperatura reacional para início da alimentação da biomassa. Durante o aquecimento da unidade, ligou-se a fonte de alta tensão do precipitador eletrostático e ajustou-se em 19 kV para evitar sobrecarga do precipitador apenas com a vazão de gás nitrogênio (inerte). Ao início da alimentação e com a passagem dos vapores pirolíticos, a fonte foi ajustada para 25kV. Ao longo do teste experimental, foi monitorado a temperatura em diferentes pontos dentro do reator, assim como, a pressão no silo de alimentação e no reator, de modo a identificar obstruções na tubulação de alimentação.

No final dos experimentos, após o resfriamento do reator, os materiais (produtos) foram pesados e coletados os materiais para os cálculos dos rendimentos dos produtos da pirólise. O rendimento do produto líquido (R_L), e sólidos (R_S) foram obtidos por razões mássicas e o rendimento do produto gasoso (R_G) por diferença de massa, conforme as Equações (3.9), (3.10) e (3.11), respectivamente.

$$\mathbf{R_L}(\%) = \frac{\mathbf{m_{líquido}}}{\mathbf{m_{biomassa}}} \mathbf{x\ 100}\% \qquad \textbf{(3.9)}$$

$$\mathbf{R_S}(\%) = \frac{\mathbf{m_{sólido}}}{\mathbf{m_{biomassa}}} \mathbf{x\ 100} \quad \textbf{(3.10)}$$

$$\mathbf{R_G}(\%) = \mathbf{100} - (\mathbf{R_L} - \mathbf{R_S}) \quad \textbf{(3.11)}$$

3.4.3 Condições experimentais

O delineamento experimental utilizado na unidade de pirólise de leito de jorro foi um planejamento composto central (PCC) com duas repetições no ponto central, assim, totalizando 10 experimentos.

Para os testes não catalíticos foram incluídas como variáveis a serem analisadas a temperatura de pirólise (T) e a vazão de alimentação de biomassa (V). Na Tabela 3.4 é mostrada a matriz do PCC, na qual as variáveis independentes T e V recebem as codificações X_5 e X_6, respectivamente, conforme as Equações (3.12) e (3.13).

Tabela 3.4: Níveis do planejamento composto central dos experimentos de pirólise rápida do bagaço de malte em leito de jorro

Teste	X_5	X_6	T (°C)	V (g/h)
1	-1	-1	480	480
2	-1	1	480	1440
3	1	-1	620	480
4	1	1	620	1440
5	-1,414	0	451	960
6	1,414	0	649	960
7	0	-1,414	550	281
8	0	1,414	550	1639
9	0	0	550	960
10	0	0	550	960

$$\mathbf{X_5} = \frac{\mathbf{T(°C) - 550\ (°C)}}{\mathbf{70\ (°C)}} \quad \textbf{(3.12)}$$

$$\mathbf{X_6} = \frac{\mathbf{V_{biomassa}(g/h) - 960(g/h)}}{\mathbf{480\ (g/h)}} \quad \textbf{(3.13)}$$

A faixa de temperatura de pirólise e a vazão de alimentação foram escolhidas com base na literatura (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006; BRIGDWATER, 2012; ISAHAK *et al.* 2012). De acordo Isahak *et al*., (2012), a temperatura de pirólise influencia diretamente no

rendimento de bio-óleo, podendo ser maximizada em temperaturas em torno de 500 °C para processos de pirólise rápida. Desse modo, foi estudada uma faixa de temperatura de 450°C a 650°C visando obter o máximo rendimento e qualidade de bio-óleo.

Para os testes de leito de jorro não catalítico, a vazão de alimentação de biomassa foi variada de modo que o tempo dos testes experimentais foram realizados na faixa de 9 a 13 minutos para evitar perda de eficiência no sistema de condensação. O tempo de realização dos testes foi determinado de acordo com a Equação (3.14).

$$\mathbf{t\,(min)} = \frac{\mathbf{M_{biomassa}(g) * 60}}{\mathbf{V_{biomassa}}(\mathbf{^{g}/_{h}})} \tag{3.14}$$

Os testes catalíticos foram realizados utilizando as mesmas temperaturas de pirólise e a vazão de alimentação fixa obtida como a mais adequada do resultado do planejamento não catalítico. Assim, foi avaliado o efeito da quantidade de catalisador em relação a biomassa (C) e temperatura de pirólise (T) conforme observado na Tabela 3.5. A codificação das variáveis foi realizada de acordo com as Equações (3.15) e (3.16).

Tabela 3.5: Níveis do planejamento composto central dos experimentos de pirólise catalítica do bagaço de malte em leito de jorro

Teste	X_7	X_8	T (°C)	C (%)
1	-1	-1	480	25
2	-1	1	480	35
3	1	-1	620	25
4	1	1	620	35
5	-1,414	0	451	30
6	1,414	0	649	30
7	0	-1,414	550	22,9
8	0	1,414	550	37,1
9	0	0	550	30
10	0	0	550	30

$$\mathbf{X_7} = \frac{\mathbf{T(°C) - 550\ °C}}{\mathbf{70°C}} \tag{3.15}$$

$$\mathbf{X_8} = \frac{\mathbf{C(\%) - 30\%}}{\mathbf{5\%}} \tag{3.16}$$

A massa de bagaço de malte foi fixada em 140 g, assim, a quantidade de catalisador foi determinada em relação a porcentagem de biomassa alimentada. Desse modo, a massa de catalisador variou-se entre 32,1 g e 51,9 g. O tempo de reação de pirólise foi de 7 min para todos os experimentos.

3.5 Caracterização físico-química dos materiais envolvidos

3.5.1 Análise imediata

A caracterização dos materiais em termo de análise imediata consiste em quantificar o conteúdo de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo. Todas as análises foram realizadas em triplicadas e obtidas conforme as metodologias recomendadas pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

3.5.1.1 Teor de umidade

A determinação do teor de umidade (b.u.) foi realizada conforme o procedimento descrito na ASTM E871-82. Foram pesados 1 ± 0,01 g de amostra e colocados em estufa com temperatura de 105 ± 3 °C por um período de 24 h, de modo a garantir a variação de massa inferior a 0,2 %. (ASTM INTERNATIONAL, 1998c). O teor de umidade foi calculado por diferença de massa conforme a Equação**.** (3.17).

$$\%\mathbf{Umidade} = \frac{\mathbf{m_i - m_f}}{\mathbf{m_i}} * \mathbf{100}\% \qquad \textbf{(3.17)}$$

Em que m_i corresponde à massa inicial de amostra, m_f refere-se à massa final (após a secagem).

3.5.1.2 Teor de material volátil

O teor de material volátil foi determinando conforme a ASTM 872 –82 adaptado para execução de análise em mufla. Uma massa de aproximadamente 1g de material foi inserida em cadinhos de porcelana com tampa. O cadinho contendo amostra foi submetido a temperatura de 950 ± 20°C por 7 minutos. Em seguida, o cadinho com tampa e amostra foi conduzido ao dessecador até a temperatura ambiente para posteriormente ser pesado (ASTM

INTERNATIONAL, 1998b). O teor de material volátil na amostra foi determinado conforme a Equação (3.18).

$$\%\mathbf{Volátil} = \frac{\mathbf{m_i - m_f}}{\mathbf{m_i}} * \mathbf{100}\% \quad \textbf{(3.18)}$$

Em que m_i corresponde à massa inicial de amostra, m_f refere-se à massa final.

3.5.1.3 Teor de cinzas

O teor de cinza foi determinado conforme a metodologia descrita na ASTM 1534 – 93. Para isso, foi pesado em um cadinho de porcelana aproximadamente 1,0 g de amostra que foi disposta no forno mufla. A amostra foi, então, submetida a aquecimento com rampa de 10°C/min até a temperatura de 600°C, no qual permanecia por 4 horas (ASTM INTERNATIONAL, 1998a). Após o resfriamento, as amostras foram pesadas e, assim, determinando o percentual de cinzas conforme a Equação (3.18).

$$\%\mathbf{Cinza} = \frac{\mathbf{m_f}}{\mathbf{m_i}} * \mathbf{100}\% \quad \textbf{(3.19)}$$

Em que m_i corresponde à massa inicial de amostra, m_f refere-se à massa final.

3.5.1.4 Teor de carbono fixo

A determinação de carbono fixo foi realizada por diferença como mostrado na Equação (3.20), a partir das análises dos teores de material volátil e cinzas, conforme o método ASTM D3172–89.

$$\%\mathbf{CarbonoFixo} = \mathbf{100} - \%\mathbf{Volátil} - \%\mathbf{Cinzas} \quad \textbf{(3.20)}$$

3.5.2 Análise elementar

A determinação dos teores de carbono (%C), hidrogênio (%H), nitrogênio (%N) e enxofre (%S) presentes na amostra de biomassa foi realizada usando o equipamento CHNS/O

2400 da Perkin Elmer do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ/UFU). O teor de oxigênio (%O) foi determinado por diferença conforme a Equação (3.21) (BASU, 2010).

$$\%\mathbf{O} = \mathbf{100} - \%\mathbf{C} - \%\mathbf{H} - \%\mathbf{N} - \%\mathbf{S} - \%\mathbf{Cinzas} \quad \textbf{(3.21)}$$

Para os carvões produzidos, a obtenção dos teores de C, H e O foi feito através de modelos empíricos proposto por Nhuchhen (2016). Assim, a porcentagem de carbono (%C), hidrogênio (%H) e oxigênio (%O) foi calculada conforme as Equações (3.22), (3.23) e (3.24), respectivamente.

$$\%\mathbf{C} = -\mathbf{35,9972} + \mathbf{0,7968} * \mathbf{MV} + \mathbf{1,3269} * \mathbf{CF} + \mathbf{0,3250} * \mathbf{Cinzas} \quad \textbf{(3.22)}$$

$$\%\mathbf{H} = \mathbf{55,3678} - \mathbf{0,4830} * \mathbf{MV} - \mathbf{0,5319} * \mathbf{CF} - \mathbf{0,56} * \mathbf{Cinzas} \quad \textbf{(3.23)}$$

$$\%\mathbf{O} = \mathbf{223,6805} - \mathbf{1,7226} * \mathbf{MV} - \mathbf{2,2296} * \mathbf{CF} - \mathbf{2,2463} * \mathbf{Cinzas} \quad \textbf{(3.24)}$$

3.5.3 Distribuição granulométrica

A determinação dos parâmetros de morfologia e tamanho dos materiais foi realizada no equipamento Camsizer, segundo procedimento descrito pela norma ISO 13322-2/2021. Desse modo, foi possível obter informações como esfericidade (φ), simetria e razão de aspecto (RA) dos materiais através da análise de imagens obtidas por um fluxo de partículas. O diâmetro médio de Sauter (D_s) foi obtido por distribuição cumulativa. Para análise no Camsizer, foi escolhida uma faixa de distribuição de acordo com as amostras analisadas.

3.5.4 Difração de Raio X (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada utilizando um XRD-6000 da Shimadzu no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ/UFU). As análises foram realizadas no intervalo de varredura 10 a 80º com passo de 0,02º com tempo de contagem de 2 segundos por passo. Foi utilizado a radiação de cobre (Cu) como fonte de raios X (Ka = 0,15418 Å), com voltagem de 30kV e corrente de 30mA.

A identificação dos picos encontrados após as análises de DRX foram comparadas, qualitativamente, com os bancos de dados PDF do International Center for Diffraction Data (ICDD) pelo software Crystallographica Search-Match (CSM).

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

As análises de espectrofotometria infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ/UFU), em um espectrofotômetro IR Prestige-21 da Shimadzu. Foi utilizado o método utilizado de pastilhas de brometo de potássio (KBr), e a razão de amostra/KBr utilizada foi de 1% para todas as amostras. As análises foram realizadas no intervalo de 4000-400 cm^{-1}, com o número de varreduras de 32 scans e resolução de 4 cm^{-1}.

3.5.6 Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX)

Para determinação semiquantitativa da composição das amostras, foi realizada a análise de fluorescência de raios X (FRX). A análise foi realizada utilizando um espectrômetro pré-calibrado *Bruker*, modelo S8 Tiger, localizado no Laboratório Multiusuário de Energias Renováveis da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI/UFU). O material foi misturado a um ligante (Multimix, PXR-200) e, posteriormente, utilizado na confecção de pastilhas. As pastilhas foram obtidas tanto com o auxílio de uma prensa hidráulica, como fundidas a elevadas temperaturas. A massa do material variou de acordo com o método de preparo das pastilhas. A aquisição dos dados foi feita através do pacote de análise padronizado QUANTEXPRESS.

3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície das amostras foi identificada por meio de imagens, utilizando um microscópio eletrônica de varredura Tescan, modelo VEGA 3 LMU, instalado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ/UFU). O equipamento foi regulado para uma distância focal de 6,90 mm e voltagem de aceleração de 5 kV. Para a análise, as amostras foram dispostas em *stubs* de alumínio e revestidas com uma fina camada de ouro com um metalizador (Leica, modelo SCD 050).

3.5.8 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento e a estabilidade térmica foram obtidos por um analisador termogravimétrico TGA 50 da Shimadzu, localizado no Laboratório Multiusuário de Energias Renováveis da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI/ UFU). Nesse equipamento obteve-se um registro constante da massa quando submetido a programas de temperatura e tempo. Com isso, foi possível observar o decaimento de massa das amostras com o aumento de temperatura. Além de informações sobre em quais faixas de temperatura a decomposição é mais acentuada.

Para as análises, foi pesado aproximadamente 10 mg de amostra em um cadinho de alumina. O equipamento foi configurado para operar na faixa de 30 a 800 °C (para a biomassa) e 30 a 950 °C (para os catalisadores), utilizando uma taxa de aquecimento de 20ºC/min, em atmosfera inerte (gás hélio) com vazão de 50 mL/min.

3.5.9 Perda ao Fogo

A Perda ao Fogo (PF) foi determinada por meio da norma ABNT NBR 6473 e a metodologia foi apresentada em Soares (2007). Com essa análise é estimada a máxima redução mássica do material.

Inicialmente, o cadinho vazio de porcelana foi posto em mufla a uma temperatura de 1000 °C por 15 min, de modo a garantir a limpeza do cadinho e retirada de quaisquer contaminantes. O cadinho foi mantido no dessecador até a temperatura ambiente. Em seguida, foi pesado no cadinho a massa de 1 g de material e posto em mufla a uma temperatura de 1000°C por 30 minutos, sob um fluxo de 50mL/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Após o final da reação, o cadinho foi resfriado em dessecador e pesado. O cálculo da perda ao fogo foi determinado conforme a Equação (3.18).

$$\mathbf{PF} = \frac{\mathbf{m_i - m_f}}{\mathbf{m_i}} * \mathbf{100\%} \qquad \textbf{(3.25)}$$

Em que m_i corresponde à massa inicial de amostra, m_f refere-se à massa final.

3.5.10 Titulação Karl-Fisher

Para determinar o teor de água das amostras de bio-óleo foi utilizado um titulador Karl-Fischer KF1000. A princípio, foi realizado a calibração do equipamento utilizando água deionizada que foi gerado o valor de 99,99% de teor de água. Após a calibração, foi adicionada uma massa conhecida de bio-óleo no injetor, assim, determinou-se por titulação a quantidade de água da amostra. O sistema de titulação é realizado por meio de bomba peristáltica com agitação automática usando metanol anidro como solvente e a solução de Karl-Fischer como titulante.

3.5.11 Extração líquido-líquido

O fracionamento do bio-óleo foi realizado conforme a metodologia proposta por Chen *et al*. (2016) para a extração da fase aquosa e extração da fase orgânica, realizado em duas etapas.

Inicialmente, foi realizada a extração da fase solúvel em água (fase aquosa). Para isso, foram pesados em um tubo de centrífuga, 1,25g de bio-óleo e 10g de água destilada. A mistura foi agitada e centrifugada durante 40 min com uma rotação de 4000 rpm. Após a centrifugação, o sobrenadante (extrato aquoso) foi coletado e armazenado.

O material residual, parte insolúvel em água, foi pesado e adicionado 7,5g de diclorometano (CH_2Cl_2) a cada 1g de resíduo contido no tubo. O tubo contendo a mistura foi colocado em centrifugação nas mesmas condições da extração da fase aquosa. O procedimento de extração da fase orgânica foi realizado três vezes visando à máxima solubilidade de compostos orgânicos no diclorometano. Após cada processo o sobrenadante foi coletado e homogeneizado e, posteriormente, foram armazenados em frascos âmbar no congelador, sob temperatura de -2°C, para subsequente análises e caracterizações. 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.

Para a análise no CG/MS, a fase orgânica do bio-óleo foi diluída em diclorometano na razão 1:1, e filtrada em filtros de seringa PTFE de 0,45 μm. Posteriormente, foram dispostas em *vials* para determinação dos compostos orgânicos presente nas amostras.

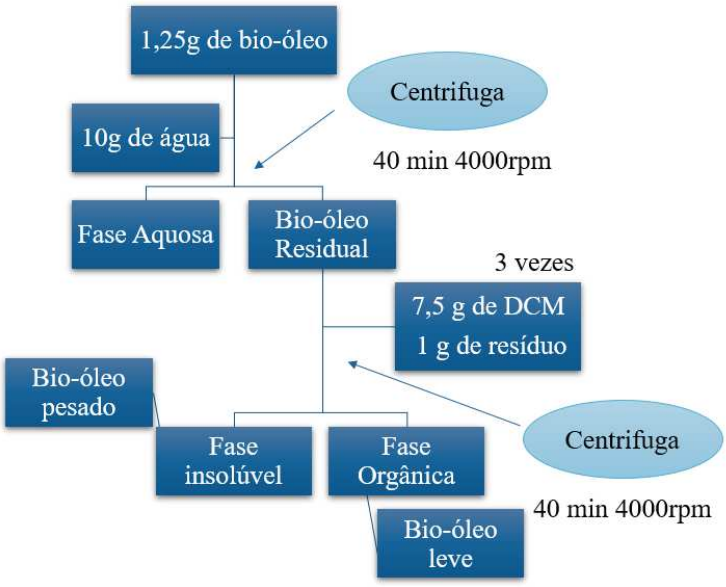


Figura 3.17: Fracionamento do bio-óleo

3.5.12 Análise dos gases na unidade de pirólise de leito de jorro.

Para avaliar se houve perda de rendimento líquido no processo de pirólise, foi verificada a composição dos gases na saída do precipitador eletrostático. Para isso, foi coletado com o auxílio de uma bolsa para amostragem de gases os vapores na saída do precipitador eletrostático. Os gases coletados foram analisados no GC/MS pelo mesmo método de análise das amostras líquidas.

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

Os produtos dos testes realizados na micropirólise e na unidade de leito de jorro foram analisados em um cromatógrafo gasoso acoplados em um espectrômetro de massa. A separação dos compostos foi realizada utilizando uma coluna Rtx-1701 (60 m x 0,25 mm x 0,25 mm) com hélio como gás de arraste. O forno do GC foi aquecido com uma rampa de 3 °C/min. Inicialmente foi mantido por 4 minutos numa temperatura de 45°C até um patamar de 235 °C onde permanecia por 13 minutos. A interface entre o pirolisador e o GC foi mantida em uma temperatura de 300 °C para evitar a condensação dos vapores gerados. O injetor e a interface GC/MS foram mantidos com temperatura de 250 e 235°C, respectivamente.

A programação da temperatura na coluna contribui para a separação dos analitos de acordo com suas características, e assim, apresentam tempos de retenção diferentes. De acordo

com MD Ghazi (2022) os picos obtidos nos espectros devem ser bem separados, ter estabilidade ao longo do tempo, e consequentemente fácil identificação.

O GC foi programado com modo de injeção split, devido à alta concentração dos compostos, de modo a não saturar a coluna com os analitos. Para a análise da micropirólise, os vapores gerados foram injetados diretamente no GC/MS, com isso, foi utilizando uma razão de split 1:300. Já amostras de bio-óleo obtidas na pirólise em leito de jorro foram fracionadas e diluídas, assim, foram injetadas 1 µL com split 10, ou seja, a amostra injetada foi dividida em 10 partes em que 1 parte é forçada a vaporizar dentro do *liner* e desceu em direção a coluna, enquanto o excesso sai por baixo do *liner* e segue em direção a válvula de purga.

O MS foi operado com ionização eletrônica em uma faixa escaneada de 30 a 300 m/z e registrado com energia de ionização de 70 eV. A análise qualitativa baseou-se na utilização do cromatógrafo de íons totais (TICs) obtidos por varredura completa e tensão do detector de 350V. A identificação dos picos foi feita com base na correspondência dos espectros de massa obtidos com a biblioteca NIST 11 com similaridade superior a 80%. Para similaridade inferior a 80% os compostos não são identificados. O método de análise no GC/MS foi adaptado de Branca, Giudicianni e Blasi (2003).

3.6 Análise estatística e otimização

O tratamento dos dados experimentais obtidos a partir dos planejamentos experimentais foi realizado por técnicas de regressão. Assim, são geradas respostas conforme a Equação (3.26) com a propósito de avaliar os efeitos lineares, quadráticos e de interação das variáveis independentes.

$$\mathbf{Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon} \qquad \mathbf{(3.26)}$$

Em que Y é a resposta prevista, n é o número de experimentos, β_0, β_i β_{ii} e β_{ij} são, respectivamente, o coeficiente linear, quadrático e de interação, e X_i e X_j representam as variáveis independentes codificadas.

A análise estatística foi realizada através de teste de hipótese (valor de p) e teste de Fisher. Os parâmetros significativos foram determinados por análise de variância (ANOVA) e os termos não significativos desconsiderados no modelo reduzido. A significância foi

determinada por meio comparativo entre o valor do F calculado o valor tabelado (Fisher), tal que o valor de p satisfez a relação p<0,10 e nível de confiança de 90%. O quadrado do coeficiente de correlação múltipla (R^2), e a análise de resíduos, foram usados para avaliar os ajustes dos modelos.

Também foi realizado a otimização simultânea de múltiplas respostas por meio da função Desejabilidade (DERRINGER; SUICH, 1980). Para isso, os valores preditos dos modelos (Y_n) são transformados em escala adimensional (d_n) com valores de desejabilidade variando de 0 a 1, em que para $d_n = 0$ representa que a resposta é completamente indesejável e $d_n = 1$ indica o processo totalmente otimizado. A Equação (3.27) representa a desejabilidade individual para maximizar os modelos preditos (BEZERRA *et al.,* 2008; VIACAVA *et al.,* 2015; BURATTI *et al.,* 2017).

$$\mathbf{d_n} = \begin{cases} \mathbf{0}, & \mathbf{Y_n \leq Y_n^{min}} \\ \left(\dfrac{\mathbf{Y_n - Y_n^{min}}}{\mathbf{Y_n^{max} - Y_n^{min}}}\right)^{\boldsymbol{s}}, & \mathbf{Y_n^{min} \leq Y_n \leq Y_n^{max}} \\ \mathbf{1}, & \mathbf{Y_n \geq Y_n^{max}} \end{cases} \qquad \textbf{(3.27)}$$

Em que Y_n^{min} é o valor mínimo aceitável de Y_n, Y_n^{max} é o valor máximo que é considerado desejável e s é uma constante positiva. Assim, quando s = 1, a função desejabilidade é linear.

Com as respostas combinadas das desejabilidades individuais, é possível obter a desejabilidade geral (D), como uma média ponderada das desejabilidades individuais, conforme apresentado na Equação (3.28).

$$\mathbf{D} = \sqrt[\mathbf{n}]{\mathbf{d_1}, \mathbf{d_2}, \ldots, \mathbf{d_n}} \qquad \textbf{(3.28)}$$

Na qual n é o número de respostas estudadas no processo de otimização. Desse modo, o processo de otimização simultânea é reduzido para encontrar os níveis que demonstram a desejabilidade geral máxima. Logo, para valores de D mais próximos de 1 indica as funções mais desejáveis e melhores do sistema, que são consideradas as soluções ótimas.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados relativos à caracterização físico-química da biomassa e dos catalisadores utilizados. A biomassa foi caracterizada por meio de análises imediatas, análise elementar, poder calorífico, distribuição granulométrica e análise termogravimétrica. Já os catalisadores através de análise termogravimétrica, difração de raios X e fluorescência de raios X.

Também são apresentados os resultados e discussões dos ensaios preliminares realizados na micropirólise para avaliar o potencial dos catalisadores à base de óxido de cálcio e óxido de nióbio.

Na próxima seção, encontram-se os ensaios experimentais da utilização de resíduos à base de óxido de cálcio como catalisadores no processo de pirólise analítica. Assim como, os resultados do planejamento experimental do tipo 3^k para utilização como catalisador de um resíduo industrial proveniente de uma indústria de fertilizante e os resultados do planejamento composto central para o resíduo de cascas de ovos como catalisador.

Posteriormente, são apresentados os resultados do planejamento experimental realizados na unidade de pirólise em leito de jorro sem catalisador, assim como, os resultados de um estudo de otimização visando a maximização simultânea do rendimento e da qualidade do bio-óleo.

Por fim, são mostrados os resultados do planejamento experimental da pirólise catalítica em leito de jorro, bem como o respectivo estudo de otimização do rendimento e da qualidade do bio-óleo. Foi feito também uma comparação entre os processos catalítico e não catalítico.

4.1 Caracterização da biomassa

4.1.1 Análise Imediata, Análise Elementar e Poder Calorífico

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das análises imediata, elementar e poder calorífico realizadas para o bagaço de malte *in natura* e a comparação com os resultados de outros trabalhos apresentados na literatura.

Tabela 4.1: Análise Imediata, Análise Elementar e Poder Calorífico do bagaço de malte e comparação com outros trabalhos

	Este trabalho	Olszewski *et al.* (2019)	Dessì *et al.* (2022)
Análise Imediata (%)			
Umidade úmida (b.u)	76,43 ±0,15	-	-
Umidade seca (b.s)	4,07 ± 0,04	3,75	-
Voláteis	82,20 ± 0,30	79,22	73,06
Cinzas	2,42 ± 0,10	4,32	2,48
Carbono fixo	14,75 ± 0,30	16,46	21,23
Análise Elementar %(p/p)			
Carbono (C)	47,20	53,50	50,93
Hidrogênio (H)	7,20	7,30	6,00
Nitrogênio (N)	3,60	4,90	3,30
Enxofre (S)	1,10	0,30	0,30
Oxigênio (O)*	38,10	34,00	38,50
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)			
PCS	19,76 ± 0,60	23,53	19,17

* Calculado por diferença

O bagaço de malte apresentou características e composição coerente com valores encontrados na literatura para o mesmo material (OLSZEWSKI *et al.,* 2019; DESSÌ *et al.,* 2022). A análise imediata mostrou que a biomassa apresentou teor de umidade de 76,43% ±0,15 b.u, o qual foi reduzido para 4,07 ± 0,04 % após a secagem. A quantidade de água presente na biomassa vai inteiramente para o produto líquido, o que resulta em baixos valores de pH e de poder caloríficos e, consequentemente, diminuindo a qualidade do bio-óleo (TSAI; LEE e CHANG, 2006; ASADULLAH *et al.,* 2007). De acordo com Kan *et al.* (2015), a secagem da biomassa antes da pirólise aumenta a eficiência energética do processo e melhora a qualidade do bio-óleo. Bridgwater (2012) afirmou que teores de umidade abaixo de 10% são necessários para o processo de pirólise rápida, pois resulta em uma eficiente transferência de calor entre as partículas de biomassa. Os resultados mostram que após a secagem, a biomassa apresentou umidade de aproximadamente 4% que é imprescindível para o processo de pirólise rápida ser eficiente. As caracterizações subsequentes foram realizadas com o bagaço de malte após a secagem.

A fração de material volátil presente na biomassa, deriva principalmente da celulose e hemicelulose e, provavelmente, são convertidas em bio-óleo no processo de pirólise. Os resultados da análise imediata mostram que o bagaço de malte continha um alto teor de material volátil (82,20%) e baixo teor de cinzas (2,42%). Segundo Sait *et al.* (2012), maiores teores de material volátil e menores quantidades de cinzas indicam rápidas taxas de degradação da

biomassa que são almejados para o processo de pirólise. Além disso, de acordo com Mishra e Mohanty (2018), biomassas que apresentam maiores teores de cinzas são prejudiciais para a conversão de energia e tem combustão mais lenta.

Já o teor de carbono fixo, pode ser associado à formação de biocarvão no processo de pirólise e deriva principalmente da lignina presente no bagaço de malte (ASADULLAH *et al.,* 2007). Dessa forma, altos teores de carbono fixo, resultaria no aumento de rendimento do produto sólido, além de materiais menos reativos para o processo de pirólise. O bagaço de malte apresentou baixo teor de carbono fixo de 14,75% em comparação com o material volátil, que são características desejáveis para obtenção de bio-óleo.

Na Figura 4.1 são apresentados os valores da composição elementar do bagaço de malte em comparação com outras fontes de biomassa.

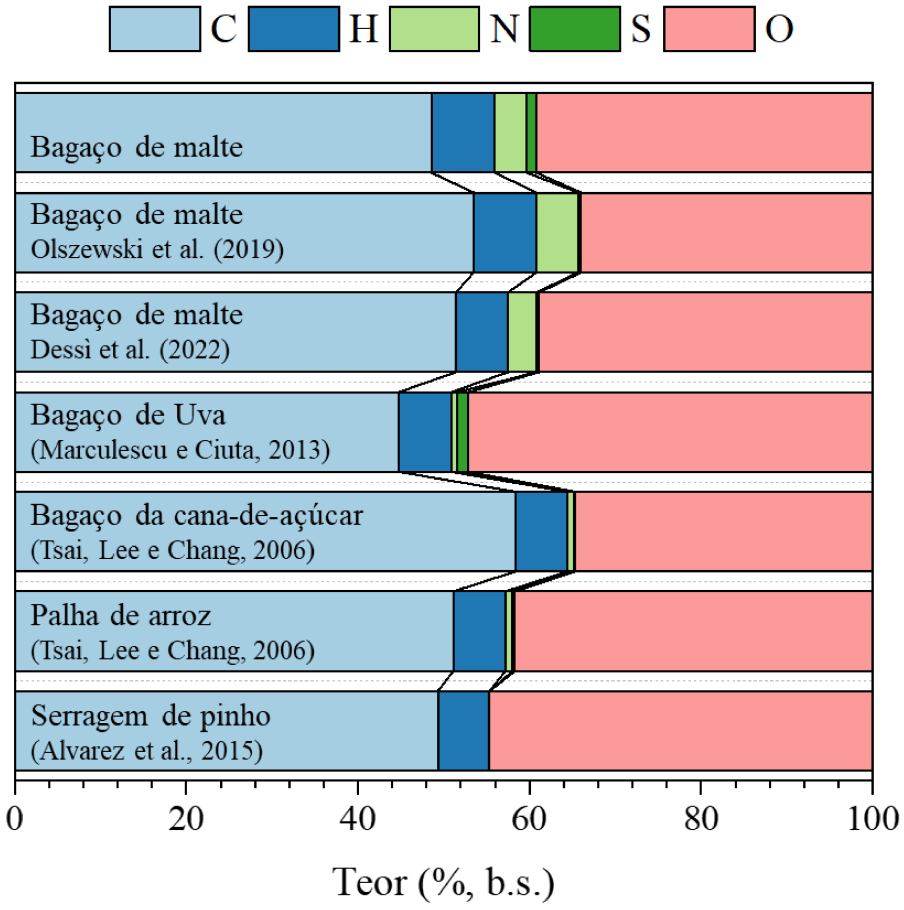


Figura 4.1: Análise elementar do bagaço de malte e outras biomassas utilizadas em processos de conversão

Apesar do bagaço de malte ter apresentado teor de enxofre de 1,11% e ser considerado elevado em comparação com outras biomassas, como por exemplo o bagaço de cana (TSAI;

LEE e CHANG, 2006), a palha de arroz (TSAI; LEE e CHANG, 2006) e a serragem de pinho (ALVAREZ *et al*., 2015), que apresentaram teor abaixo de 0,23% nesses estudos citados. O teor de enxofre foi próximo ao reportado por Marculescu e Ciuta (2013) para o bagaço de uva (1,23%) e Aqsha *et al*. (2017) para a palha de trigo (1,08%), aveia (1,14%), linho (1,14%) e cevada (1,18%).

Ademais, quando comparados com outros combustíveis de origem animal, o bagaço de malte apresentou baixo teor de enxofre. Alterary e Marei (2020) analisaram por CHNS a composição das cinzas de carvão mineral após o processo de combustão, e observaram porcentual de enxofre de 6,9%. Vale ressaltar que, após o processo de combustão, os materiais tendem a reduzir o percentual de N e S, devido à volatilização dos componentes.

De acordo com Mishra e Mohanty (2018), a quantidades de nitrogênio e enxofre indicam a formação de óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x) no processo de pirólise, e que altas quantidades desses óxidos podem reduzir o rendimento de hidrocarbonetos durante a conversão termoquímica.

Em relação ao teor de nitrogenados, o bagaço de malte apresentou valores condizentes com a literatura para o mesmo material (OLSZEWSKI *et al.,* 2019; DESSÌ *et al.,* 2022). Além disso, quando comparado com materiais como as microalgas, *Chlamydomonas reinhardtii* (10,58%) e *Spirulina platensis* (9,64%), o porcentual de nitrogenados foi significativamente menor (ANDRADE *et al.,* 2020). Isso indica que o bagaço de malte pode ser utilizado no processo de pirólise rápida sem prejuízos na conversão de hidrocarbonetos.

Com a análise elementar, também foi possível observar que os principais compostos do bagaço de malte foram o carbono (47%), oxigênio (38%) e em menor quantidade o nitrogênio (7%). De acordo com Mishra e Mohanty (2018) maiores teores de carbono na composição da biomassa é um bom indicativo para produção de combustível e energia.

Além disso, os teores de carbono, oxigênio e hidrogênio podem ser analisados em conjunto por razões atômicas de H/C e O/C. Essas razões avaliadas podem mensurar a quantidade de energia liberada pela quebra das ligações e, consequentemente, fornece informações sobre o poder calorífico da biomassa (PRINS; PTASINSKI e JANSSEN, 2007).

De modo a comparar o comportamento de diferentes biomassas, foi construído o diagrama de Van Krevelen apresentado na Figura 4.2, que correlaciona os parâmetros de H/C e O/C por meio das razões atômicas desses compostos. Para isso, foram utilizados os dados obtidos neste trabalho juntamente com as informações de análise elementar reportadas na literatura para diferentes biomassas (TSAI; LEE e CHANG, 2006; YIN, 2011; MARCULESCU e CIUTA, 2013; ALVAREZ *et al.,* 2015; DOUMER *et al.,* 2015).

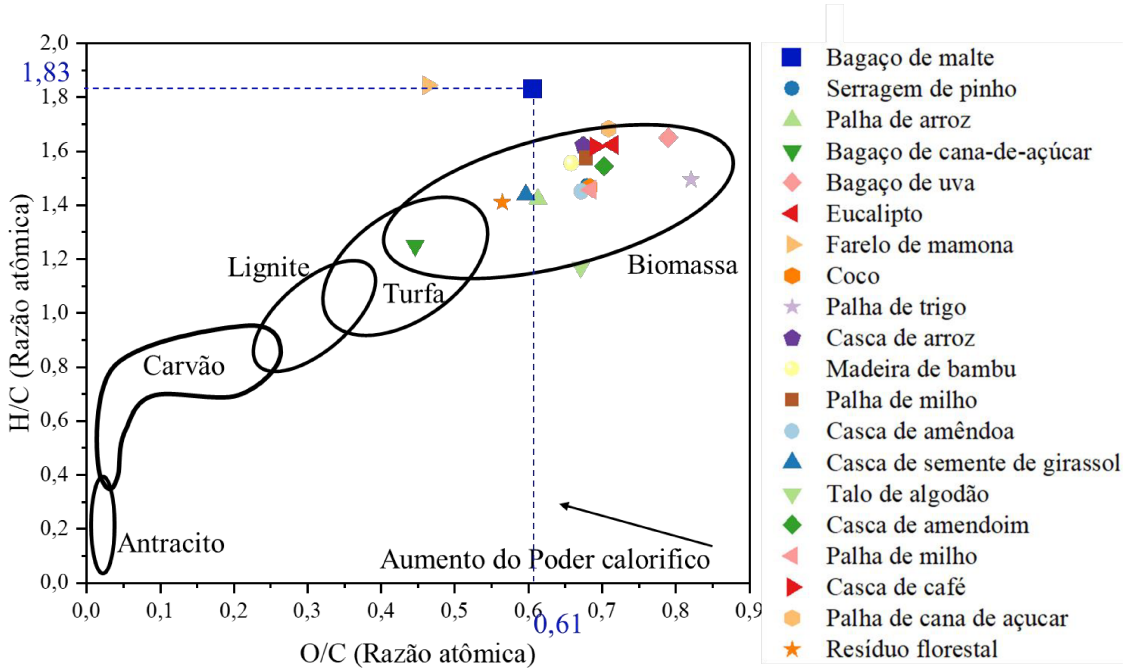


Figura 4.2: Diagrama de Van Krevelen para diferentes fontes de biomassas

A partir do diagrama, pode ser constatado que o bagaço de malte apresentou uma razão atômica de H/C superior quando comparados com a maioria das biomassas confrontados a partir da literatura, incluindo precursor à base de madeira. De acordo com Bridgwater (2012) a conversão de hidrocarbonetos é mais difícil para biomassas que apresentam razões baixas de H/C. O bagaço de malte apresentou uma razão de H/C de 1,83, indicativo de que essa biomassa é uma boa alternativa para a produção de bio-óleo, visando uma melhor conversão em hidrocarbonetos.

Além disso, com o diagrama de Van Krevelen, é possível obter informações sobre o poder calorífico dos materiais, visto que a energia liberada está relacionada com as razões de H/C e O/C presente nos materiais. Dessa forma, o diagrama prever que o poder calorífico dos materiais aumenta com o aumento de carbono presente na amostra. Contudo, segundo Mckendry (2002), a redução do valor energético pode estar relacionada com a maior proporção de oxigênio e hidrogênio, em comparação com o carbono. Isso ocorre devido à menor energia contida nas ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio, do que nas ligações carbono-carbono.

Com isso, espera-se que o bagaço de malte apresente alto poder calorífico, em comparação com a maioria dos produtos à base de madeira, resíduos agrícolas, culturas energéticas e outras matérias-primas (DHYANI e BHASKAR, 2018). Em contrapartida, menor

valores que o farelo de mamona e o bagaço de uva (MARCULESCU e CIUTA, 2013; DOUMER *et al.,* 2015).

Esse comportamento é corroborado com os resultados obtidos experimentalmente do poder calorífico superior (PCS) e apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores do poder calorífico (PCS) para diferentes fontes de biomassas

Biomassa	**PCS (MJ/kg)**	**Referência**
Bagaço de malte	19,76	Este trabalho
Serragem de móveis	15,79	Dhyani e Bhaskar (2018)
Palha de cevada	15,70	Dhyani e Bhaskar (2018)
Bagaço de cana-de-açúcar	18,61	Tsai, Lee e Chang (2006)
Palha de arroz	16,35	Tsai, Lee e Chang (2006)
Bagaço de uva	20,05	Marculescu e Ciuta (2013)
Farelo da mamona	21,25	Doumer *et al.,* (2015)
Serragem de pinho	19,80	Alvarez *et al.,* (2015)

4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A decomposição térmica do bagaço de malte foi estudada por meio da análise termogravimétrica (TGA) e a derivativa (DrTGA). Os resultados dessas análises estão apresentados na Figura 4.3.

Foi possível observar três estágios de decomposição referente ao perfil de perda de massa para o bagaço de malte. O primeiro deles, compreendido entre 30 e 150°C, correspondeu à etapa de secagem e perda de umidade, no qual o bagaço de malte apresentou perda mássica de aproximadamente 4% na temperatura de 105°C. Esse resultado corrobora os resultados obtidos na análise imediata, em que o bagaço de malte apresentou perda de umidade de 4,07%. RAJ *et al*., (2015) avaliaram diferentes biomassas lignocelulósica e observaram o mesmo comportamento, a presença de uma região de degradação térmica referente a secagem e perda de água livre.

No segundo estágio, entre 150 e 450 °C, ocorreu a desvolatilização dos compostos da biomassa, que corresponde principalmente à degradação da celulose e hemicelulose. E por fim, a terceira região é atribuída a degradação da lignina, que apresentou uma ampla faixa de degradação, porém a perda foi mais evidenciada em temperaturas acima de 400°C.

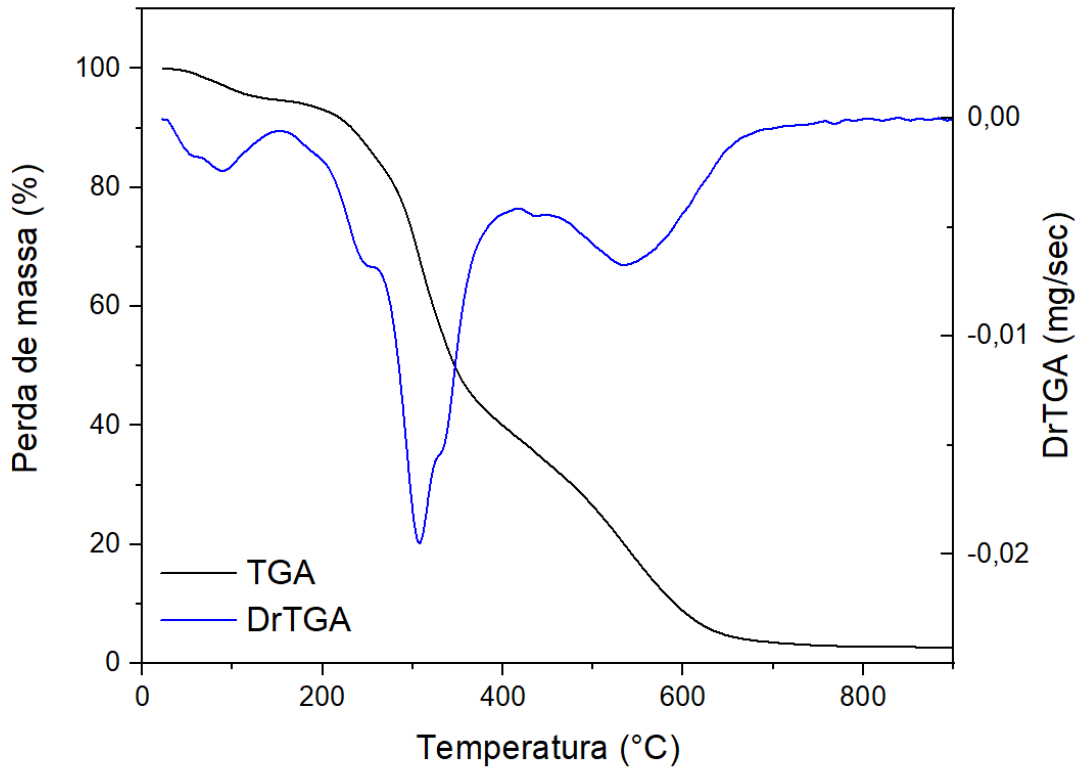


Figura 4.3: Curvas TGA e DrTGA de decomposição térmica do bagaço de malte

À decomposição térmica da biomassa verificada no presente trabalho, apresentou um comportamento similar ao observado nos estudos realizado por Escalante *et al*., (2022) para diferentes biomassas lignocelulósica. Os autores avaliaram a degradação térmica de componentes lignocelulósico e separaram a perda de massa em quatro diferentes etapas. A primeira etapa foi atribuída à remoção de umidade e componentes voláteis, ocorrendo em temperaturas inferiores a 120°C. A segunda etapa foi identificada entre temperaturas de 220 °C a 325 °C e, segundo os autores, corresponde à decomposição de hemicelulose. Em seguida, a terceira etapa, que ficou localizada entre temperaturas de 315 e 400 °C, os autores atribuíram à decomposição da celulose. E por fim, a perda de massa em temperaturas superiores a 450°C foi relacionada à decomposição da lignina.

Borel *et al*. (2018) estimaram os parâmetros cinéticos de desvolatilização do bagaço de malte por meio do modelo de reações paralelas independentes (RPI). Os autores consideraram quatro reações paralelas que são os principais constituintes da biomassa lignocelulósica. Assim, eles avaliaram a cinética de desvolatilização do bagaço de malte pelas equações paralelas de extrativos, hemicelulose, celulose e lignina e verificaram uma boa concordância do experimental com o modelo de reações paralelas. Em seus estudos, estimaram que a degradação

do bagaço de malte ocorre em três estágios, sendo que o primeiro estágio foi associado à perda de umidade e voláteis leves. O segundo estágio ocorre a desvolatilização ou pirólise ativa, em que os principais componentes da biomassa são degradados. E, por fim, o terceiro estágio, ocorre a pirólise passiva ou carbonização, em que a perda de massa ocorre de forma menos acentuada. Foi observado que o bagaço de malte no presente estudo apresentou comportamento semelhante ao obtido por Borel *et al*. (2018) para a análise termogravimétrica.

Nos resultados apresentados por Chen *et al*., (2019), foram identificados mecanismo de degradação térmica para os principais constituintes da biomassa. Em seus estudos, esses pesquisadores revelaram que a decomposição da hemicelulose ocorreu principalmente entre 200 e 340°C, enquanto a celulose se decompõe em temperaturas um pouco mais elevadas, na faixa de 300 a 400 °C. A lignina apresenta uma faixa mais abrangente de temperatura de degradação de 138 a 780°C, em que a perda de massa primária ocorreu em temperaturas em torno de 254 e 350°C e correspondeu à decomposição da estrutura do polímero da lignina. A decomposição térmica que ocorreu em temperaturas altas de 763°C foi atribuída à decomposição de matérias carbonáceas.

A degradação mássica do bagaço de malte não apresentou regiões distintas para degradação de celulose e hemicelulose. Analisando a curva de derivada termogravimétrica, foi observado que houve um decaimento menos acentuado na faixa de temperatura de 220 a 260°C que seria correspondente à etapa de degradação da hemicelulose. De acordo com Raj *et al*. (2015) essa etapa é atribuída à despolimerização da hemicelulose e, consequentemente, à degradação de uma parte da hemicelulose, da celulose e da água ligada. Segundo Chen *et al*., (2015) esse comportamento representa a conversão rápida da hemicelulose. Desse modo, a um decaimento menos acentuado sobrepõe a perda de massa referente à degradação da celulose.

Verifica-se também que no segundo estágio ocorreu a maior perda do material volátil em decorrência da degradação dos principais constituintes da biomassa (hemicelulose, celulose e parte da lignina) e é a etapa em que ocorre efetivamente o processo de pirólise (CHEN *et al*., 2015; MISHRA e MOHANTY, 2018). O bagaço de malte apresentou percentual de aproximadamente 72% de perda mássica até a temperatura de 450°C, o que corresponde a maior parte do material volátil. Assim, pode-se dizer que o bagaço de malte apresenta comportamento favorável para aplicação do processo de pirólise em temperaturas superiores a 450ºC.

4.1.3 Distribuição granulométrica

Foi realizado a medida da distribuição de tamanho de partículas do bagaço de malte após a secagem do material utilizando peneiramento e o equipamento Camsizer. Os resultados da distribuição e as propriedades físicas estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Análise granulométricas do bagaço de malte obtidas no Camsizer

Distribuição granulométrica			
Seco		**Classificado em peneira 10 mesh e 7 mesh**	
D (mm)	**X (%)**	**D (mm)**	**X (%)**
9,0	100,0	5,0	100
8,1	99,5	4,5	99,5
7,2	99,1	4,0	97,6
6,3	97,5	3,5	88,2
5,4	94,7	2,8	64,7
4,6	89,1	2,3	36,2
3,7	76,6	1,8	15,3
2,8	54,3	1,3	4,8
1,9	25,7	0,8	0,8
1,0	3,7	0,6	0,3
0,0	0,0	0,0	0,0
Propriedades físicas			
$\overline{D_s}$ (mm)	2,15	$\overline{D_s}$ (mm)	2,26
φ	0,46	φ	0,52
Simetria	0,77	Simetria	0,79
RA	0,48	RA	0,52

$\overline{D_s}$ é o diâmetro médio de Sauter, φ a esfericidade e a RA a razão de aspecto

Em testes preliminares observou-se um bom comportamento do jorro para partículas com diâmetro de peneira entre 1,70 e 2,85 mm, ou seja, 10 e 7 mesh. O bagaço de malte, após a secagem, apresentou porcentagem de distribuição de tamanho, obtida pelo Camsizer, de 76,6% de partículas menores que 3,7 mm. Desse modo, maior parte do material pode ser utilizado nos testes de pirólise em leito de jorro. Para um bom funcionamento da unidade utilizada neste trabalho, é necessária a obtenção de partículas na faixa de 1,70 a 2,85 mm para garantir partículas jorráveis e a estabilidade no alimentador de biomassa.

Um dos principais problemas no funcionamento em unidades de pirólise, é a alimentação de sólidos. Segundo Bórel (2018), a forma e tamanho da partícula pode afetar diretamente a fluidodinâmica e dificultar o funcionamento dos alimentadores nos reatores de pirólise.

O diâmetro médio do bagaço de malte apresentou valores de 2,15 mm após a secagem e 2,26 mm após a classificação em peneiras. Assim, de acordo com a classificação de Geldart para o diâmetro médio, o bagaço de malte pertence ao grupo D, o que garante partículas adequadas para operação em leito de jorro (GELDART e ABRAHAMSEN, 1978). No entanto, apesar do bagaço de malte ser classificado na faixa de diâmetro de peneiras de 1,70 a 2,85 mm, ele apresentou resultados um pouco diferentes na análise com o Camsizer. Esse comportamento pode ter ocorrido devido a alguma quebra ou aglomeração das partículas, ou mais provavelmente devido a sua forma irregular.

Em relação aos resultados de forma da partícula, obtidas pelo Camsizer, uma esfericidade próxima de 1,0 significa que o material é mais esférico é o material. Já a razão de aspecto é a relação entre a largura e o comprimento da partícula, assim, quando menores valores da razão de aspecto, mais alongadas são as partículas (SZMAŃDA e WITKOWSKI, 2021; ISLAM *et al*., 2022). O bagaço de malte apresentou razão de aspecto e esfericidade de aproximadamente 0,5, o que sugere uma forma elipsoide mais alongada das partículas, o que pode interferir nas diferenças entre os resultados de tamanho obtidos pelo peneiramento e o Camsizer, uma vez que apresenta aproximadamente o dobro do comprimento em relação ao diâmetro e baixa esfericidade. Esses resultados corroboram com as imagens tiradas no Camsizer para as partículas do bagaço de malte (Figura 4.4).

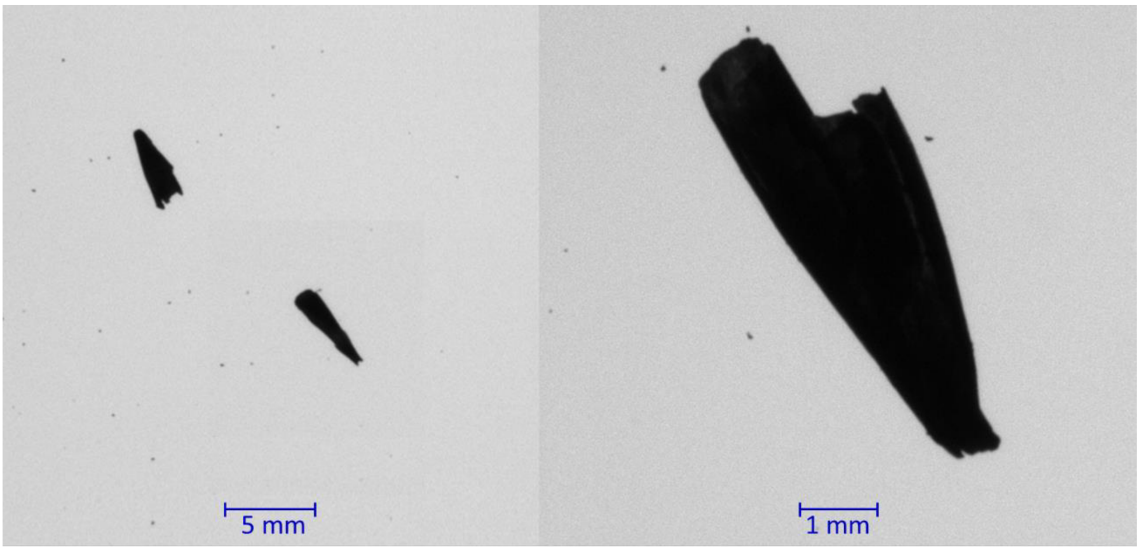


Figura 4.4: Imagem do bagaço de malte geradas no Camsizer

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi importante para conhecer a estabilidade térmica dos catalisadores. As curvas referentes aos perfis de perda de massa para os catalisadores à base de óxido de cálcio estão representadas na Figura 4.5.

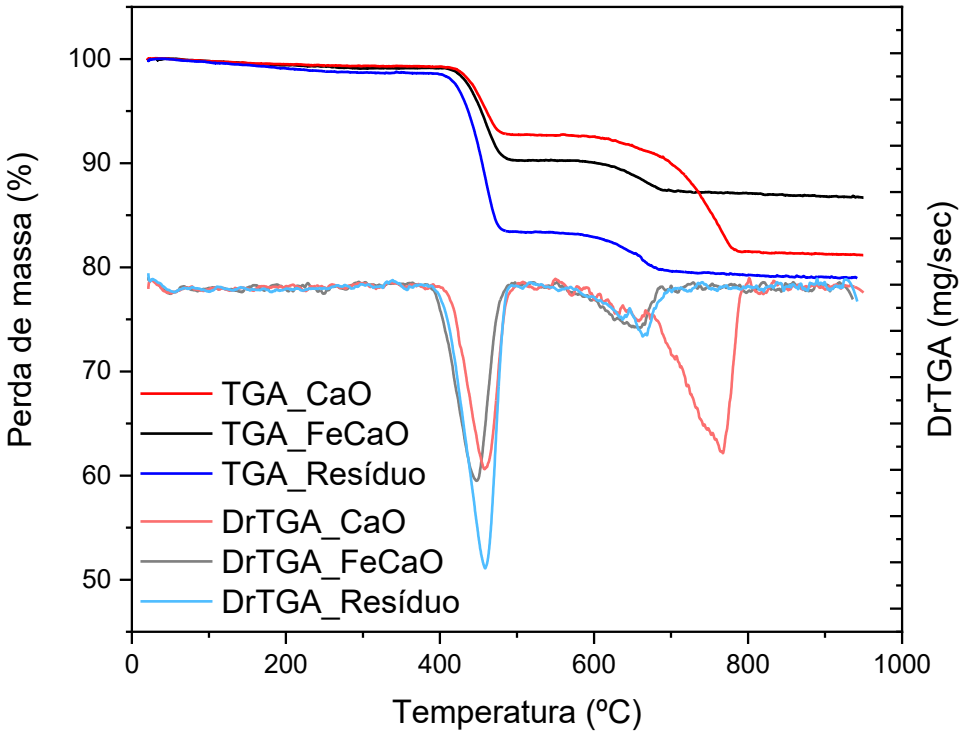


Figura 4.5: Curvas TGA e DrTGA de decomposição térmica dos catalisadores a base de óxido de cálcio

As curvas termogravimétricas para os catalisadores à base de óxido de cálcio apresentaram comportamentos similares, com destaque em duas regiões de decaimento mássico. A primeira região, compreendida entre 390 e 500°C pode ser atribuída à perda de água adsorvida fisicamente na superfície do material. Já na região entre 550 e 800 °C, apresenta um decaimento mássico relacionado a decomposição do carbonato de cálcio e liberação de dióxido de carbono (CO_2) resultando na formação de óxido de cálcio. (FREIRE, *et al.*, 2006; MOSADDEGH, 2013; CORREIA, *et al.*, 2014).

Sang *et al.* (2019) verificaram à decomposição térmica para diferentes catalisadores suportado em CaO. Os autores atribuíram a perda de massa entre 350 e 450°C à decomposição

de $Ca(OH)_2$. Murakami *et al*., (2007) verificaram a estabilidade térmica do carbonato de cálcio, material percursor para a formação do óxido de cálcio, e observaram que a decomposição ocorreu em uma única etapa entre a faixa de 601 a 770°C. Os catalisadores à base de óxido de cálcio apresentaram comportamento similar aos reportados na literatura, sendo que a primeira região de perda de massa refere-se à decomposição hidróxido de cálcio e a segunda, à decomposição do carbonato de cálcio.

O resíduo industrial, apresentou uma maior perda de massa até a temperatura de 460°C em comparação aos catalisadores de óxido de cálcio. Esse comportamento provavelmente está relacionado com a presença de magnésio, composto presente no resíduo industrial. A decomposição do hidróxido de magnésio ocorre a partir de 350°C. Segundo Rezaei, Khajenoori e Nematollahi (2011) a perda de massa na temperatura de 390°C está relacionada à decomposição de $Mg(OH)_2$.

Comparado com o CaO puro, a adição do Ferro promoveu uma melhoria na redução na perda mássica do catalisador, de 19% para 13%. Isso sugere uma diminuição no material carbonatado e uma melhor estabilidade do catalisador. Resultados similares foram observados por Zeng *et al*. (2021), em que a adição de Ni ou Fe exerceram uma diminuição na perda mássica de catalisadores à base de CaO.

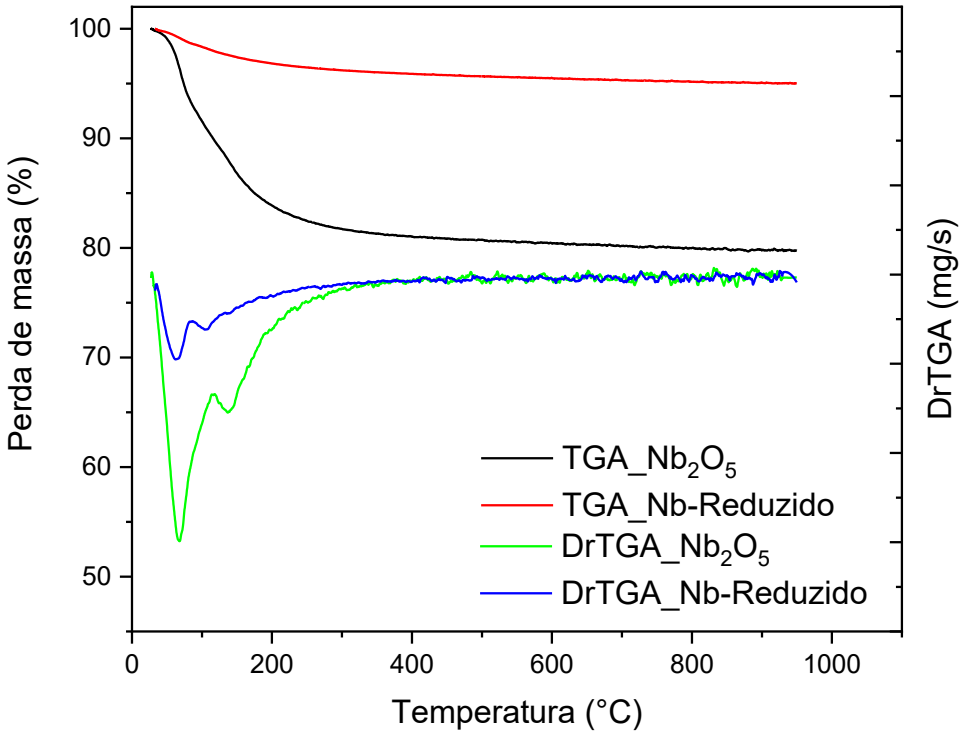


Figura 4.6: Curvas TGA e DrTGA de decomposição térmica dos catalisadores a base de óxido de nióbio

A Figura 4.6 apresenta as curvas referentes aos perfis de perda de massa para os catalisadores à base de óxido de nióbio. Foi observado que os catalisadores à base de nióbio apresentaram boa estabilidade térmica, visto que apresentaram baixas perdas de massa. Também pode ser verificado, pela análise da curva de derivada, dois estágios de perda de massa no intervalo de 30 a 350 °C. Resultados similares foram observados por Maschio *et al*. (2012), em que os autores observaram baixa perda de massa para na análise termogravimétrica do Nb_2O_5. Em seus estudos, os autores atribuíram a primeira perda mássica à água adsorvida fisicamente, e a segunda à condensação dos grupos hidroxilas.

Comparado o Nb_2O_5, sem nenhum tratamento, com o Nb_2O_5 reduzido e passivado, observa-se que o tratamento promoveu uma melhor estabilidade térmica, visto que o processo diminuiu a perda de massa de 19% para 5%.

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

O difratograma dos catalisadores de ferro suportado em óxido de cálcio está apresentado na Figura 4.7.

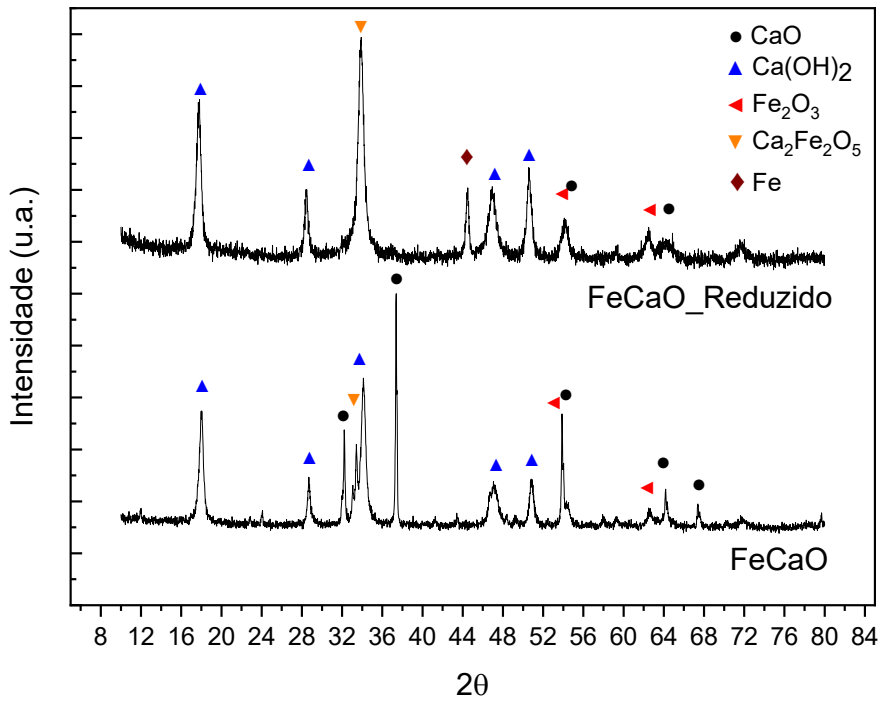


Figura 4.7: Difratograma dos catalisadores à base de óxido de cálcio

O difratograma mostrou a existência de quatro diferentes fases cristalina: CaO (2θ = 54,0°, 64,0° e 67,5° - PDF 82-1690), $Ca(OH)_2$ (2θ = 18,0°, 28,8°, 34,2°, 47,3° e 51,0° - PDF 85-1108), Fe_2O_3 (2θ = 54,0°, 62,2° - PDF 85-599) e $Ca_2Fe_2O_5$ (2θ = 34,0° - PDF 74-1860).

Foi verificado também a presença de compostos com ferro como o óxido de ferro (III) e ferrita de cálcio ($Ca_2Fe_2O_5$) o que indica que houve impregnação do ferro na estrutura do catalisador. De acordo com Zhang *et al*. (2014b), quando o Fe é suportado em CaO, ocorre a formação da ferrita de cálcio, indicando a forte reação entre esses compostos. O mesmo comportamento foi observado por Chen *et al*. (2022) na formação de ferrita de cálcio quando impregnado ferro no catalisador de cálcio. Os autores observaram também que o aumento do teor de Fe aumenta a intensidade da fase $Ca_2Fe_2O_5$ no difratograma.

Também foi observado que para o catalisador de FeCaO_Reduzido houve a formação de Fe (2θ = 44,5° - PDF 85-1410). No entanto, a estrutura metálica do ferro é difícil de ser obtida com as condições utilizadas na redução e passivação do catalisador. Coombes *et al.* (2021) verificaram o comportamento de redução do óxido de ferro para obtenção do ferro metálico, em seus estudos eles observaram que o surgimento de picos de difração (baixa intensidade) correspondente ao ferro metálico para temperaturas de redução superiores a 700°C. Além disso, boa parte do material permanece difícil de reduzir mesmo em condições propícias para formação de ferro metálico. Assim, é provável que o pico apresentado esteja sendo confundido com outro material que não foi identificado nas fases cristalinas estudadas. Neste trabalho o catalisador foi reduzido em temperatura de 500°C, visando o melhoramento da estabilidade do catalisador, e não a formação de ferro metálico.

Comparando os catalisadores, verifica uma redução dos picos após o processo de passivação e redução do catalisador, o que sugere uma redução dos componentes por meio do tratamento térmico. A presença de $Ca(OH)_2$ pode ser justificada devido à absorção de umidade no catalisador (CHEN *et al*., 2021; GUPTA *et al*., 2021). Esse comportamento foi mais evidenciado pois as amostras ficaram armazenada durante alguns meses antes da realização da análise de DRX. Isso ocorreu por limitações experimentais, visto que o equipamento não estava em funcionamento no período de preparo dos catalisadores.

O difratograma dos catalisadores à base de óxido de nióbio está apresentado na Figura 4.8. Nenhum padrão de difração foi observado no catalisador de Nb_2O_5, sem nenhum tratamento, indicando que esse material apresenta uma estrutura amorfa. Para os catalisadores de Nb_2O_5 reduzido e Nb_2O_5 impregnado com níquel, foram observados os picos característicos do composto de Nb_2O_5 (2θ = 22,8°, 28,8°, 37,0°, 46,5°, 50,9° e 55,7°- PDF 28-317). Chan *et al.* (2017) obtiveram óxido de nióbio em diferentes temperaturas de calcinação e compararam

com o Nb_2O_5 sem nenhum preparo térmico. Em seus estudos foi observado mesmo comportamento que o apresentado neste trabalho e os mesmo picos característicos de óxido de nióbio no difratograma. Para o catalisador impregnado com níquel foi observado uma sobreposição de picos referentes ao composto NiO (2θ = 37,0° - PDF 65-2901). Assim, não se pode afirmar, pela análise de DRX, que ocorreu a formação do óxido de níquel.

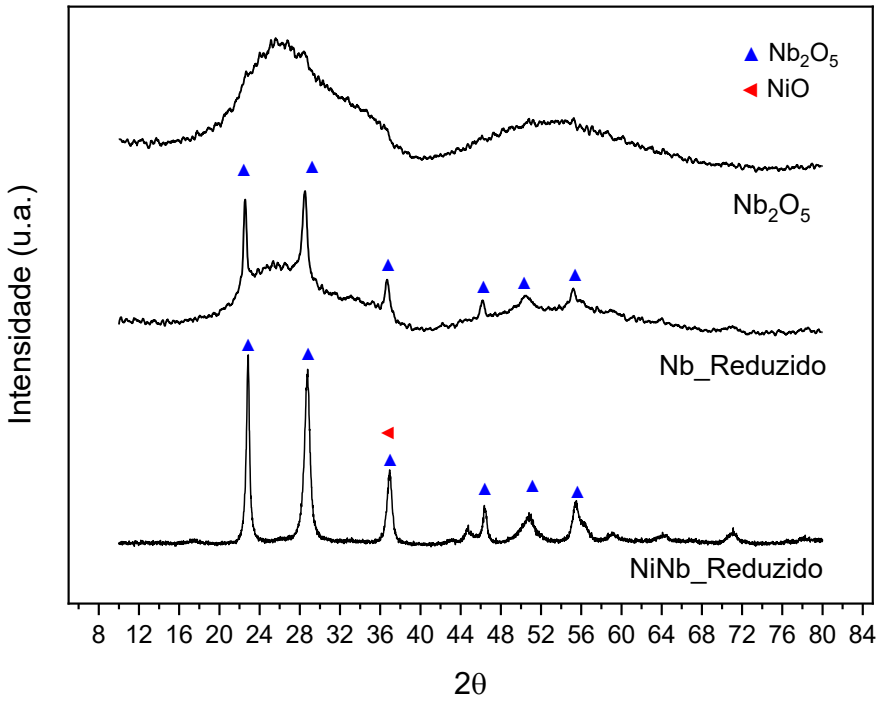


Figura 4.8: Difratograma dos catalisadores à base de óxido de nióbio

4.2.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

Foi realizada a análise de FRX a fim de identificar a composição química do catalisador de ferro suportado em óxido de cálcio (FeCaO) após o processo de impregnação a seco. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 4.4.

O processo de impregnação a seco foi realizado com o intuito de sintetizar um catalisador com 5% de ferro suportado em óxido de cálcio. De acordo com a composição apresentada para os elementos presente na amostra, foi observado uma concentração de 7,20% de ferro, valor próximo ao desejado.

Tabela 4.4: Análise de FRX para os principais componentes do FeCaO

Componente	Concentração (%)	Elementos	Concentração (%)
CaO	74,20	Ca	78,27
Fe_2O_3	8,51	Fe	7,20
SiO_2	2,33	Si	1,12
MgO	0,99	Br	1,07
SrO	0,41	Mg	0,56
P_2O_5	0,17	Sr	0,44
ZrO_2	0,08	Zr	0,09
SO_3	0,07	K	0,03
CuO	0,02	S	0,03
		Cu	0,01
*CO_2		Tb	40 PPM

* Calculado pela análise de perda ao fogo

A composição química do resíduo industrial proveniente de uma indústria de fertilizante foi obtida por FRX e está apresentada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Análise de FRX para os principais componentes do resíduo industrial

Componente	Concentração (%)
CaO	44,12
MgO	8,45
Fe_2O_3	2,29
SiO_2	1,54
P_2O_5	0,86
Al_2O_3	0,77
SO_3	0,60
SrO	0,55
*CO_2	39,70

* Calculado pela análise de perda ao fogo

Foi observado que o resíduo industrial apresentou uma composição diversificada, quando comparada a catalisadores puros ou sintetizados. No entanto, apresenta um alto percentual de óxido de cálcio em sua composição, seguido de óxido de magnésio e óxido de ferro. Ambos os constituintes são reportados na literatura como potenciais catalisadores no processo de pirólise e *upgrading* do bio-óleo (LU *et al*., 2010; LIU *et al*., 2014; SUN *et al*., 2016; VICHAPHUND; SRICHAROENCHAIKUL e ATONG, 2017).

Os resultados referentes à composição química dos catalisadores à base de óxido de nióbio estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Análise de FRX para os principais componentes dos catalisadores à base de nióbio

Nb_2O_5		**Nb_reduzido**	
Componente	**Concentração (%)**	**Componente**	**Concentração (%)**
Nb_2O_5	77,30	Nb_2O_5	92,40
MoO_3	1,79	MoO_3	1,75
ZrO_2	0,6	ZrO_2	0,63
Y_2O_3	0,04	SiO_2	0,18
CuO	0,04	Y_2O_3	0,04
*CO_2	18,8	CuO	0,04
		*CO_2	4,98

* Calculado pela análise de perda ao fogo

Por meio da análise é possível constatar que os catalisadores apresentam predominantemente óxido de nióbio em sua composição química. E que os resultados da concentração de CO_2 (obtidos pela análise de perda ao fogo) corroboram com a perda de massa apresentada na análise termogravimétrica.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados da composição química do catalisador de níquel suportado em óxido de nióbio (NiNb).

Tabela 4.7: Análise de FRX para os principais componentes do NiNb

Componente	**Concentração (%)**	**Elementos**	**Concentração (%)**
Nb_2O_5	86,96	Nb	78,79
NiO	6,94	Ni	6,91
SiO_2	1,48	Si	0,72
CeO_2	0,21	Ce	0,21
Fe_2O_3	0,18	Fe	0,15
Na_2O	0,14	Na	0,10
*CO_2	3,87	Cl	0,07

* Calculado pela análise de perda ao fogo

O catalisador de NiNb foi impregnado a seco com o intuito de sintetizar um produto com 5% de níquel suportado em óxido de nióbio. De acordo com a composição apresentada, o catalisador apresentou uma concentração de 6,91% de níquel, valor próximo ao almejado.

4.3 Micropirólise do bagaço de malte

A micropirólise foi empregada com o intuito de avaliar o potencial da aplicação do bagaço de malte como matéria-prima para a obtenção de biocombustíveis por meio da análise

dos vapores pirolíticos. Para isso, foi estudado o efeito da temperatura de pirólise de 550, 650 e 750 °C e a influência de diferentes catalisadores à base de óxido de cálcio e nióbio.

4.3.1 Influência da temperatura na micropirólise do bagaço de malte

Os vapores pirolíticos são uma complexa mistura de compostos orgânicos que podem ser afetados de acordo com as condições de pirólise. Com isso, foi investigado o efeito da temperatura na pirólise não catalítica do bagaço de malte com o intuito de avaliar a formação dos principais compostos. A Figura 4.9 apresenta o comportamento dos hidrocarbonetos, compostos oxigenados e compostos nitrogenados nas diferentes temperaturas de micropirólise sem o uso de catalisadores.

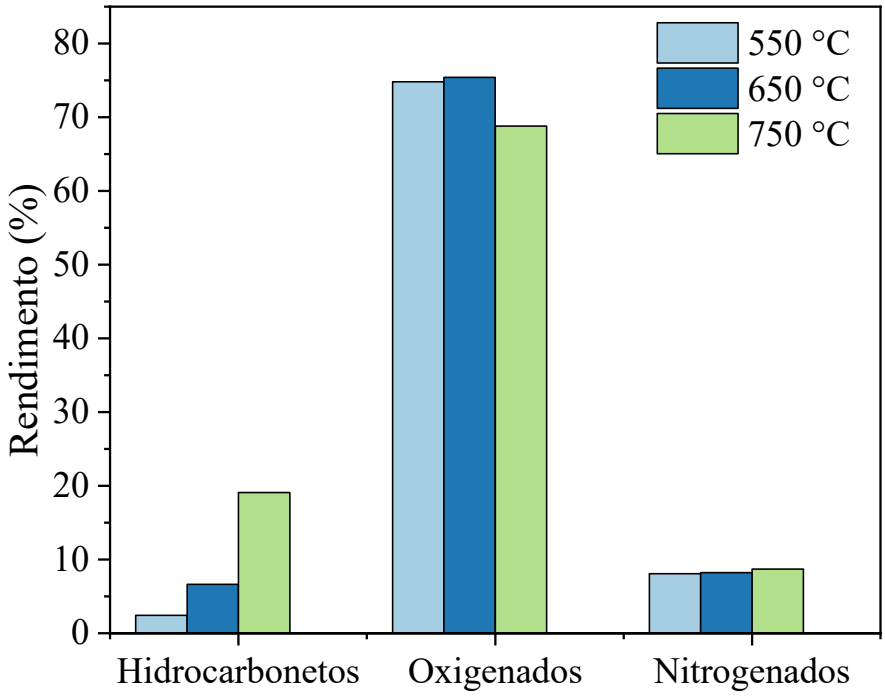


Figura 4.9: Efeito da temperatura na micropirólise do bagaço de malte

A micropirólise do bagaço de malte apresenta teores elevados de compostos oxigenados, com quantidades entre 65 e 75%, e compostos nitrogenados na faixa de 8%. A presença significativa de hidrocarbonetos na composição dos produtos, faz com que o bagaço de malte seja promissor para geração de combustíveis. Ohra-aho *et al*. (2015) avaliaram a pirólise analítica da madeira de pinho, lignina kraft e da celulose com e sem catalisadores na

temperatura de 600°C. Os resultados não catalíticos apresentam a conversão de hidrocarbonetos 0,2% para a madeira de pinho, 0,5% para a lignina e 0% para a celulose.

A Tabela 4.8 apresenta os principais compostos identificados na pirólise analítica do bagaço de malte nas temperaturas de 550, 650 e 750°C. Foi observado que a porcentagem de compostos não identificados (similaridade inferior a 80%) diminuiu com o aumento da temperatura. O mesmo comportamento foi observado por Xin *et al.* (2018) para o processo de pirólise analítica de lascas de madeira, em que os autores observaram que a proporção da área total de picos identificados em relação a área total é maior para as temperaturas mais altas de pirólise.

Tabela 4.8: Rendimento dos principais compostos identificados na micropirólise do bagaço de malte

Componentes	**Rendimento (%)**		
	550 °C	**650 °C**	**750 °C**
Hidrocarbonetos	2,42	6,64	19,08
Oxigenados	64,8	75,42	68,79
Fenóis	1,6	1,55	1,99
Ésteres	1,07	2,13	1,69
Cetonas	7,55	7,56	10,33
Aldeídos	6,4	9,25	13,11
Álcoois	9,05	8,57	7,84
Ácidos	3,96	3,54	4,3
Furanos	10,09	9,27	10,56
Açúcares	25,07	17,96	18,98
Outros	9,16	15,57	0
Nitrogenados	8,08	8,21	8,71
Não identificados	15,54	9,73	3,42

4.3.2 Influência de diferentes catalisadores na micropirólise do bagaço de malte

De modo a avaliar o efeito do catalisador na composição dos vapores pirolíticos, os compostos foram identificados, separados e agrupados em hidrocarbonetos, heteroaromáticos, oxigenados e nitrogenados. No entanto, para os compostos oxigenados, equivalentes à maior parcela dos compostos obtidos, foram subdivididos em subgrupos como produtos oxigenados contendo um, dois e três ou mais oxigênio.

4.3.2.1 Hidrocarbonetos

A Figura 4.10 apresenta o efeito do uso de catalisadores à base de óxido de cálcio e óxido de nióbio na composição de hidrocarbonetos nas temperaturas de 550, 650 e 750°C. Como pode ser observado, a pirólise analítica do bagaço de malte, sem catalisador, apresentou menores rendimento de hidrocarbonetos. A adição do catalisador promoveu o aumento da conversão de hidrocarbonetos para todos os catalisadores, independentemente da temperatura.

Na temperatura de 550°C, o aumento de hidrocarbonetos foi mais evidenciado com o uso dos catalisadores à base de óxido de cálcio, em destaque para o FeCaO_reduzido. A adição do ferro no catalisador foi benéfica para a maior conversão de hidrocarbonetos nos vapores pirolíticos. O mesmo comportamento foi reportado por Zhang *et al*. (2014b), em que os autores compararam os catalisadores de CaO e Fe/CaO no processo de pirólise analítica da serragem de madeira. Os autores verificaram um aumento de hidrocarbonetos com o uso do catalisador em comparação com o processo não catalisado, e que o Fe/CaO apresentou melhor desempenho que CaO puro.

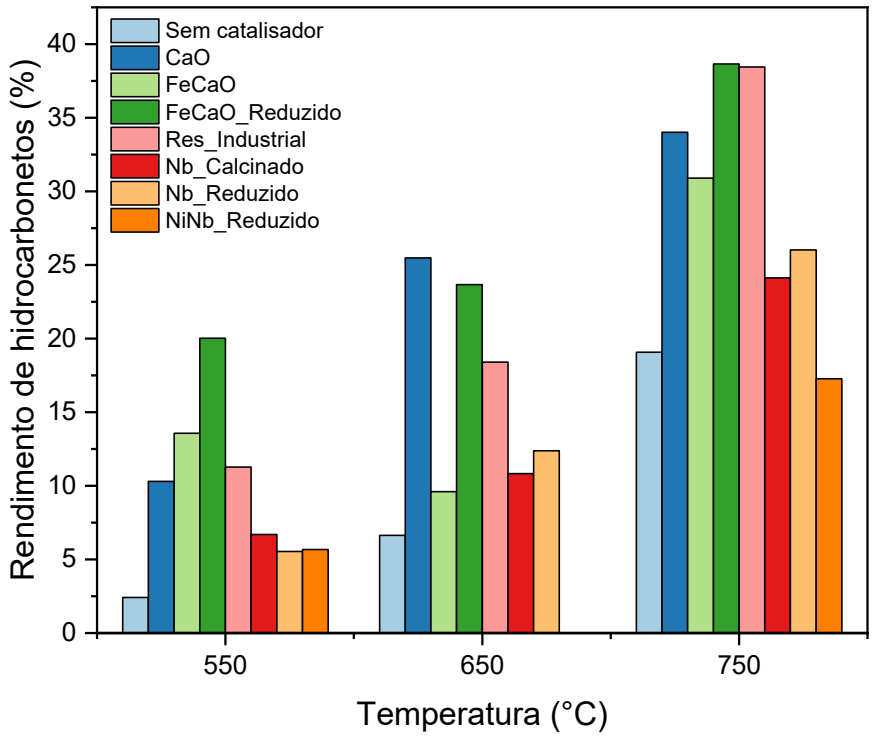


Figura 4.10: Efeito de diferentes catalisadores na composição de hidrocarbonetos na micropirólise do bagaço de malte nas temperaturas de a 550, 650 e 750°C

De acordo com Zheng *et al*. (2022), os óxidos metálicos como CaO e Nb_2O_5 possuem excelentes propriedades catalíticas devido às suas propriedades ácido-base. Além disso, catalisadores com metais em transição têm estado de oxidação mais estáveis e criam sítios ácidos de Lewis, o que melhora a seletividade dos produtos de craqueamento catalítico. Desse modo, a formação de compostos como Fe_2O_3 pode melhorar a qualidade do bio-óleo por meio da redução dos compostos oxigenados e aumento de hidrocarbonetos. Logo, adição do ferro sugere uma melhora na estabilidade do catalisador, além de promover uma melhor conversão de hidrocarbonetos devido à fase ativa do metal.

Nos estudos de Chen *et al*., (2022) para o processo de pirólise de talos de algodão com Fe/CaO foi observado que a adição do ferro no óxido de cálcio melhorou a atividade de craqueamento e desoxigenação do CaO. Os autores também afirmaram que esse comportamento está associado à fase ativa a base de ferro. Observa-se que o catalisador FeCaO_reduzido que foi ativado e reduzido para preservação da fase ativa, apresentou maior influência na conversão de hidrocarbonetos que o Fe/CaO sem nenhum tratamento. Pela análise de DRX é observado que o catalisador FeCaO_reduzido apresentou maior intensidade da fase de ferrita de cálcio ($Ca_2Fe_2O_5$) o que sugere um melhoramento na atividade catalítica do catalisador. Ademais, diversos estudos estão verificando que utilização de óxidos mistos além de potencializar o efeito do catalisador, também reduz a desativação (TORRI *et al*., 2010; LAPPAS *et al*., 2012; CHIRESHE, COLLARD e GÖRGENS, 2020).

4.3.2.2 Heteroaromáticos

Os rendimentos de heteroaromáticos estão apresentados na Figura 4.11. A classe de heteroaromáticos estão atribuídos os compostos de fenóis e furanos e outros heteroaromáticos contendo nitrogênio e oxigênio em menores quantidades.

Ao analisar os testes catalisados por óxido de cálcio, observa-se que os rendimentos dos compostos heteroaromáticos aumentaram principalmente na temperatura de 550 °C em comparação a pirólise não catalisada. Além disso, com o aumento da temperatura os rendimentos tenderam a diminuir esse efeito. Esse comportamento pode ser associado à rápida degradação da lignina potencializada com o uso dos catalisadores nas temperaturas de 550°C. Dessa forma ocorreu uma maior conversão de fenóis em temperaturas mais baixas. O aumento da temperatura sugeriu uma melhora na capacidade de desoxigenação e, consequentemente, uma maior conversão de fenóis em aromáticos, assim o rendimento de fenóis tendem a diminuir

(ZHANG *et al*., 2014a). Os resultados obtidos no presente trabalho com relação ao rendimento de heteroaromáticos estão de acordo com essa hipótese apresentada por Zhang *et al*. (2014a).

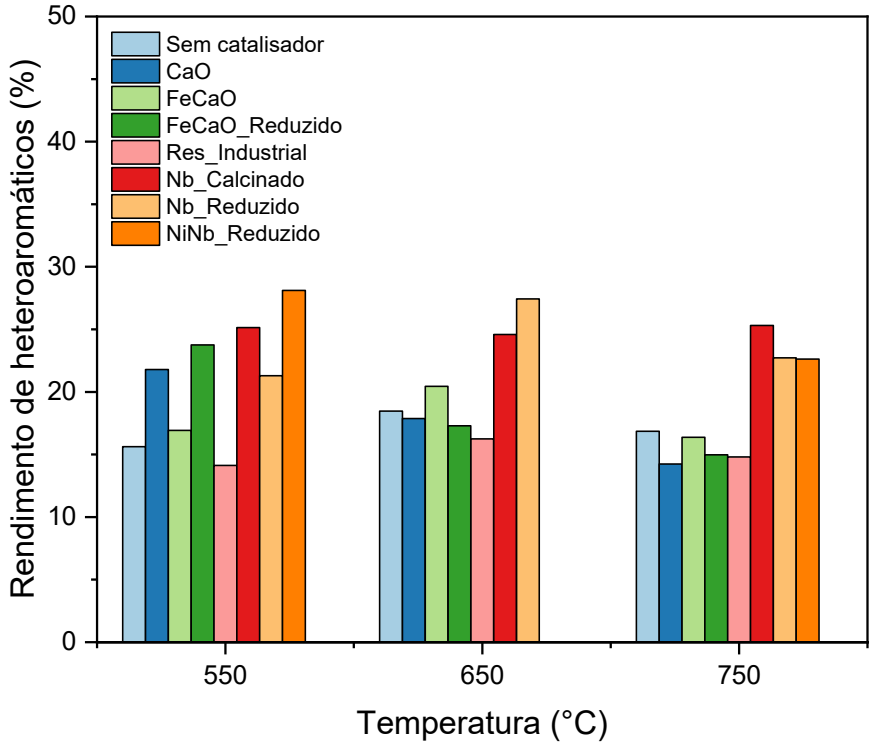


Figura 4.11: Efeito de diferentes catalisadores na composição de heteroaromáticos na micropirólise do bagaço de malte nas temperaturas de a 550 650 e 750°C

Com relação aos catalisadores à base de óxido de nióbio, observa-se que os rendimentos de heteroaromáticos continuaram elevados em temperaturas maiores. Chen *et al*., (2022) realizaram a pirólise catalítica de talo de algodão catalisada com CaO e CaO modificado com Fe. Eles observaram que os rendimentos dos compostos fenólicos oriundos do processo de pirólise catalítica foram similares ao rendimento não catalítico. No entanto, o rendimento estava associado a compostos de menor peso molecular o que sugere a desoxigenação parcial na presença do catalisador.

Ademais o rendimento de heteroaromáticos são menos prejudiciais que os compostos oxigenados e podem apresentar maior valor agregado na composição dos vapores pirolíticos. Segundo Lu *et al*. (2013), os compostos fenólicos oriundos do processo de pirólise apresentam grande valor agregado por serem substitutos do fenol na produção de resinas. De acordo com Yildiz *et al*., (2013) altos rendimentos de heteroaromáticos como fenóis e furanos aumenta a atratividade econômica do processo. Dessa forma, os catalisadores estudados promoveram

aumento no rendimento de heteroaromáticos que pode ser benéfico para a conversão em produtos fenólicos.

Além disso, de acordo com Shahsavari e Sadrameli (2020), as condições de processo como porcentagem de deposição de metal no catalisador e proporção biomassa/catalisador podem influenciar na produção de hidrocarbonetos aromáticos e heteroaromáticos. Os autores observaram que o mecanismo de reação desses componentes com o catalisador pode favorecer um determinando produto em detrimento do outro. Assim, de acordo com os parâmetros de processo pode-se obter uma maior seletividade para hidrocarbonetos aromáticos.

4.3.2.3 Oxigenados

A influência dos catalisadores à base de óxido de cálcio e óxido de nióbio na composição dos oxigenados nas temperaturas de 550, 650 e 750°C está apresentada na Figura 4.12.

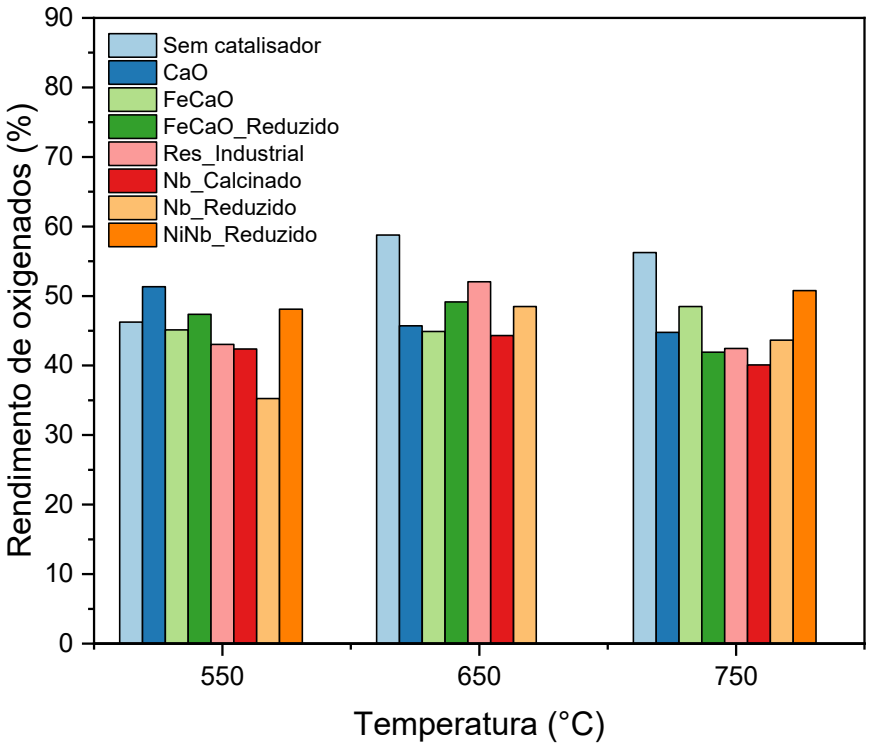


Figura 4.12: Efeito de diferentes catalisadores na composição de oxigenados na micropirólise do bagaço de malte nas temperaturas de a 550 650 e 750°C

Foi observado uma pequena diminuição no rendimento de oxigenados para os testes catalíticos nas temperaturas de 650 e 750 °C. No entanto, apresentaram valores de rendimento

próximos quando comparados com o teste sem catalisador. Para a temperatura de 550 °C, não foi possível observar a influência dos catalisadores no rendimento de oxigenados nos vapores pirolíticos. Diversos trabalhos são reportados na literatura sobre a capacidade de desoxigenação com o uso de diferentes catalisadores (DICKERSON e SORIA, 2013; ZHANG *et al*., 2014; GOLLAKOTA *et al*., 2016; ANDRADE *et al*., 2018; ZHENG *et al*., 2022). De acordo com Chireshe, Collard e Görgens (2020), os catalisadores de CaO e MgO possuem capacidade significativa de desoxigenação. Em seus estudos, os autores avaliaram a desoxigenação no processo de pirólise de resíduos florestais por meio do aumento do poder calorífico.

Assim, para melhor avaliar a desoxigenação no processo de pirólise, os compostos oxigenados foram subdivididos em oxigenados contendo 1 oxigênio (1 O), 2 oxigênios (2 O) e 3 ou mais oxigênios (3 ou + O) e estão apresentados para as temperaturas de 550, 650 e 750°C nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, respectivamente.

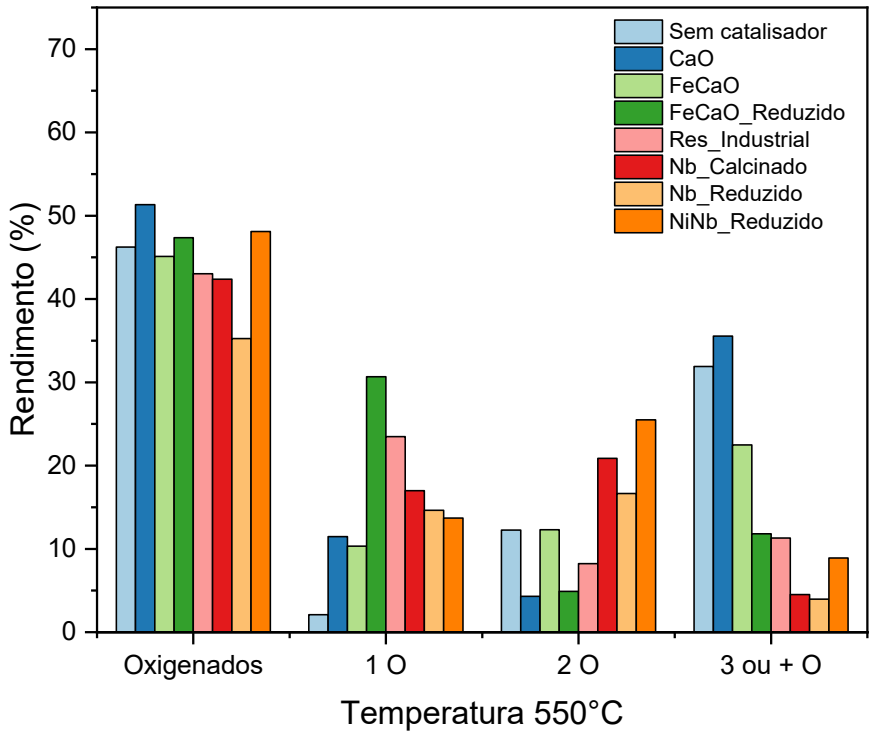


Figura 4.13: Efeito da desoxigenação com uso dos diferentes catalisadores na micropirólise do bagaço de malte nas temperaturas de a 550°C

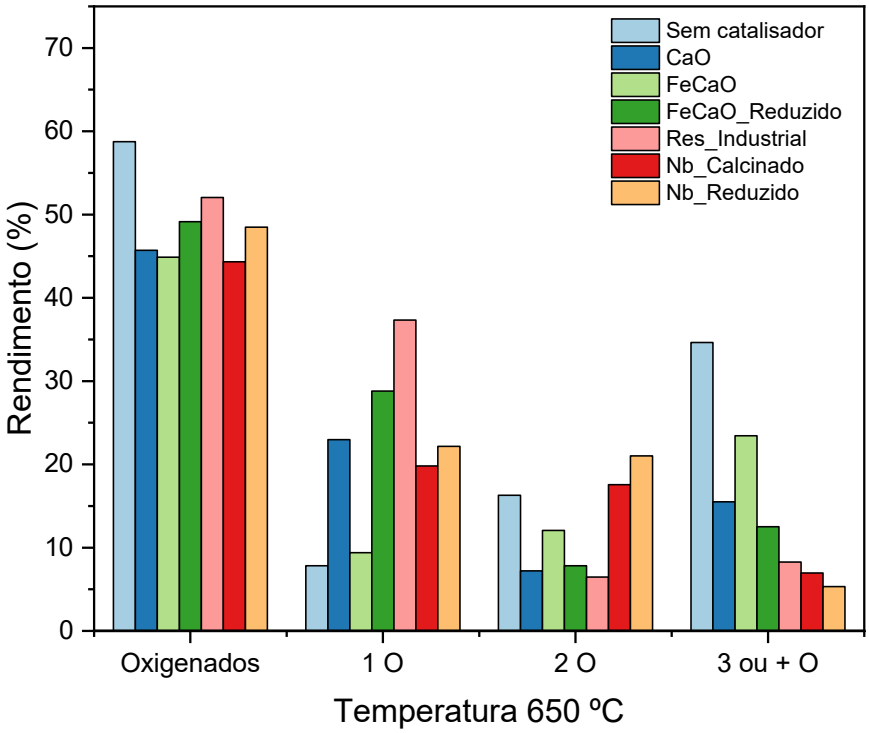


Figura 4.14: Efeito da desoxigenação com uso dos diferentes catalisadores na micropirólise do bagaço de malte nas temperaturas de a 650°C

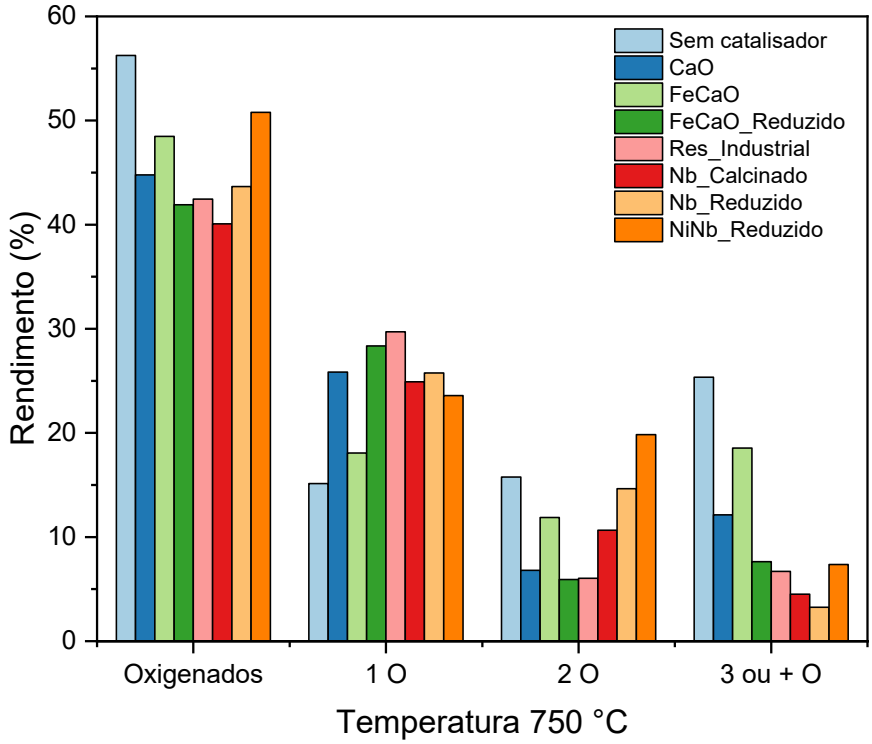


Figura 4.15: Efeito da desoxigenação com uso dos diferentes catalisadores na micropirólise do bagaço de malte nas temperaturas de a 750°C

Comparando os testes catalítico em relação ao teste sem catalisador para a temperatura de 550 °C, foi observado uma diminuição no rendimento dos compostos oxigenados com 3 ou mais oxigênio para a maioria dos catalisadores. Também foi verificado um aumento no rendimento dos compostos com apenas 1 oxigênio. Isso sugere uma desoxigenação parcial dos compostos oxigenados. Esse mesmo comportamento foi evidenciado com o aumento da temperatura, que contribuiu positivamente com a desoxigenação para todos os catalisadores estudados. Segundo Kersten *et al*., (2007), a desoxigenação parcial, para retirar parte dos oxigênios, pode ser uma opção viável para o uso do bio-óleo como combustível misturados com outros combustíveis rico em hidrocarbonetos.

4.3.3 Micropirólise de resíduos à base de óxido de cálcio

4.3.3.1 Resíduo Industrial

Devido a diversidade na composição química do resíduo industrial, foi avaliado a calcinação em forno mufla por meio de um planejamento 3^2 para sua utilização como catalisador. Foram estudadas temperaturas de 750, 850 e 950 °C para os tempos de 30, 45 e 60 min, de modo a avaliar a calcinação do resíduo e seu comportamento como catalisador pirólise analítica. Como resultados foram obtidos a redução mássica percentual (R) calculada conforme a Equação (3.1) e a conversão em termos de perda ao fogo (X_{res}) calculada por meio da Equação (3.2). Os resultados dos testes experimentais em mufla estão apresentados na Tabela 4.9 e o comportamento da conversão em relação ao tempo e temperatura de calcinação está apresentado na Figura 4.16.

Tabela 4.9: Conversão do resíduo industrial por meio de um planejamento experimental 3^2

Teste	**T(°C)**	**t (min)**	**R (%)**	**X_{Res} (%)**
1	750	30	9,77	24,61
2	750	45	10,44	26,30
3	750	60	11,97	30,15
4	850	30	27,41	69,04
5	850	45	36,55	92,07
6	850	60	36,86	92,85
7	950	30	37,59	94,69
8	950	45	37,65	94,84
9	950	60	37,60	94,71

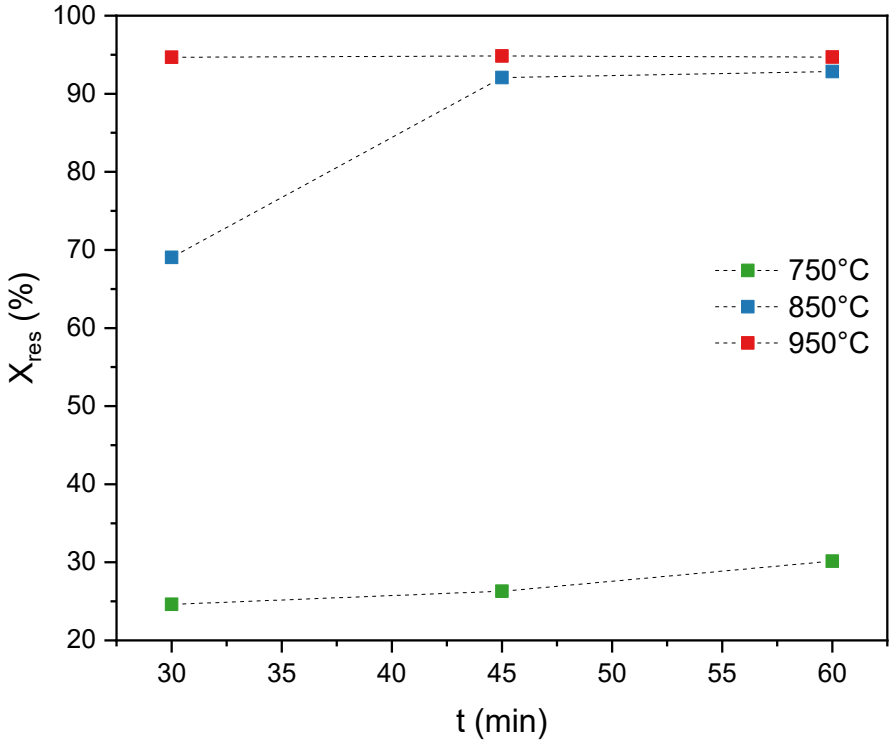


Figura 4.16: Conversão do resíduo industrial para as temperaturas de calcinação de 750, 850 e 950 °C

Nas condições estudadas, foi possível verificar que o resíduo industrial apresentou menores valores de redução e conversão para a menor temperatura (750°C) e menor tempo (30min). Isso implica que, nestas condições, o material não foi completamente calcinado para a forma de óxido de cálcio, material predominante na composição do resíduo.

Para a temperatura de 850°C, foi observado que para o tempo de 30 min não ocorreu a completa conversão do material. Já com o aumento do tempo para 45 min, o resíduo apresentou conversão próxima ao valor máximo. Também foi observado que para a temperatura de 950°C o resíduo apresentou conversão máxima em todos os tempos estudados.

Com base nas informações experimentais, realizou-se uma análise estatística para avaliar o efeito das variáveis independentes na conversão do resíduo industrial. Com isso, foram utilizadas técnicas de regressão para a estimar as equações empíricas que descrevem o comportamento da conversão em função da temperatura de reação (X_1) e do tempo (X_2). A Equação (4.1) representa o modelo reduzido com base na análise do quadro de ANOVA para as variáveis significativas ($p<0,10$). A equação apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,97 e está descrita na forma codificadas conforme as equações descritas no item 3.3.1.

$$\%\mathbf{X_{Res}} = \mathbf{68,81 + 67,72X_1 + 23,77X_1^2 + 9,79X_2} \quad \textbf{(4.1)}$$

De acordo com o modelo, foi observado que as variáveis X_1 e X_2 influenciam de forma positiva na conversão do resíduo industrial. No entanto, o efeito da temperatura (X_1) é bem maior quando comparados com o efeito do tempo (X_2). Já que a temperatura apresenta efeito positivo linear e quadrático maior no aumento da conversão, enquanto o tempo apresenta apenas um menor efeito linear. O efeito da temperatura pode ser associado ao carbonato de cálcio presente na amostra, dessa forma são necessárias altas temperaturas para sua decomposição e conversão para a forma de óxido (FREIRE, *et al*., 2006; MOSADDEGH, 2013; CORREIA, *et al*., 2014).

O valor máximo previsto pelo modelo, para a faixa estudada, é de 94% de conversão na maior temperatura (950 °C). O tempo não apresentou resultados expressivos nessas condições, visto que para todos os tempos estudados o resíduo apresentou conversão máxima.

De modo a avaliar a influência das condições de calcinação do resíduo industrial como catalisador, foi realizado testes na micropirólise na temperatura de 550°C. Os testes foram conduzidos conforme descrito no item 3.2. Foram utilizados os catalisadores calcinados nas diferentes temperaturas (750, 650 e 950 °C) no tempo de 45 min. Os resultados dos vapores pirolíticos obtidos no GC/MS estão dispostos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Composição dos vapores pirolíticos para as diferentes condições de calcinação do resíduo industrial

Compostos	**Teste 2 (750 °C e 45 min)**	**Teste 5 (850 °C e 45 min)**	**Teste 8 (950 °C e 45 min)**
Hidrocarbonetos	2,14	4,93	8,59
Alifáticos	0,00	2,08	5,12
Cíclico	2,14	2,85	3,47
Oxigenados	57,53	57,69	56,74
Com 1 O	5,39	12,94	13,69
Com 2 O	23,95	18,89	18,33
Com 3 ou + O	28,20	25,86	24,72
Heteroaromáticos	19,90	20,88	21,63
Heteroaromáticos O	0,00	0,00	0,62
Fenóis	4,81	5,84	5,48
Furanos	12,27	11,94	12,52
Heteroaromáticos N	2,81	3,10	3,01
Nitrogenados	10,27	8,23	7,54
Outros	2,55	3,03	1,87
Não identificados	7,61	5,23	3,64

Foi verificado uma mudança na composição dos vapores pirolíticos de acordo com as condições de calcinação do resíduo industrial. O resíduo industrial calcinado na temperatura de 950°C por 45 minutos (teste 8) foi o que apresentou maior rendimento de hidrocarbonetos 8,59%. Essa condição também apresentou máxima conversão do resíduo industrial para a formação de óxido de cálcio. Já para o resíduo calcinado na temperatura de 750 °C por 45 min (teste 2), em que o material não foi completamente calcinado, apresentou o menor rendimento de hidrocarbonetos 2,14%, ou seja, foram obtidos valores próximos aos apresentados para a pirólise do bagaço de malte sem catalisador na mesma temperatura (550 °C). O teste 5 (850 ºC e 45 min), obteve valores intermediários de rendimento de hidrocarbonetos, resultados esperados visto que essa condição apresentou valores intermediários de conversão do resíduo industrial.

Além disso, ao comparar os catalisadores, foi observado que o calcinado na maior temperatura (950 °C) apresentou uma diminuição dos compostos oxigenados com três ou mais oxigênios e aumento nos compostos com apenas 1 oxigênio. Isso sugere uma maior desoxigenação parcial em relação aos catalisadores calcinados em menores temperaturas. Em relação aos outros componentes, observa-se um pequeno aumento no rendimento de heteroaromáticos e diminuição do rendimento de nitrogenados. Isso sugere um melhor desempenho do catalisador para a condição de calcinação de 950 °C e 45 min.

4.3.3.2 Cascas de ovos

Para obtenção do catalisador, foram realizados três ensaios experimentais na unidade de calcinação solar entre os meses de julho e agosto. Os testes foram realizados em condições (em geral) de céu claro sem nebulosidade aparente, utilizando 2 g de cascas de ovos com granulometria na faixa de 600 a 1000 μm e tempo de 30 min. A radiação solar e a temperatura média em cada experimento estão descritas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Resultados da calcinação solar de cascas de ovos

Teste	T(°C)	G (W/m^2)
1	830±93	892±4
2	868±83	942±3
3	844±74	884±11

A conversão máxima foi determinada com base na Equação (**3.5**) descrita no item 3.3.1. Pelos valores calculados, todos os experimentos apresentaram conversão de 100%

considerando a perda ao fogo. No entanto, foi observado que os testes 1 e 2 apresentaram conversão completa, enquanto o teste 3 apresentou a presença de resíduo escuro, o que indicam a calcinação incompleta das cascas de ovos. O teste 3, apesar de ter iniciado em condições de céu claro sem nebulosidade, ao longo do experimento houve a presença de névoas e ventos. Provavelmente essas condições climáticas influenciaram na temperatura reacional, e consequentemente, na conversão das cascas de ovos. Dos ensaios realizados, foi escolhido o teste 2 por estar condizente com as condições prevista pelo modelo de Palhares (2022), além disso, apresentou a melhor temperatura média dentro da faixa predita pelo modelo. Desse modo, foi utilizado como catalisador na micropirólise do bagaço de malte.

Com a finalidade de caracterizar o catalisador foram realizados testes de análise termogravimétrica (TGA), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Figura 4.17 representa as curvas termogravimétricas das cascas de ovos *in natura* e calcinada.

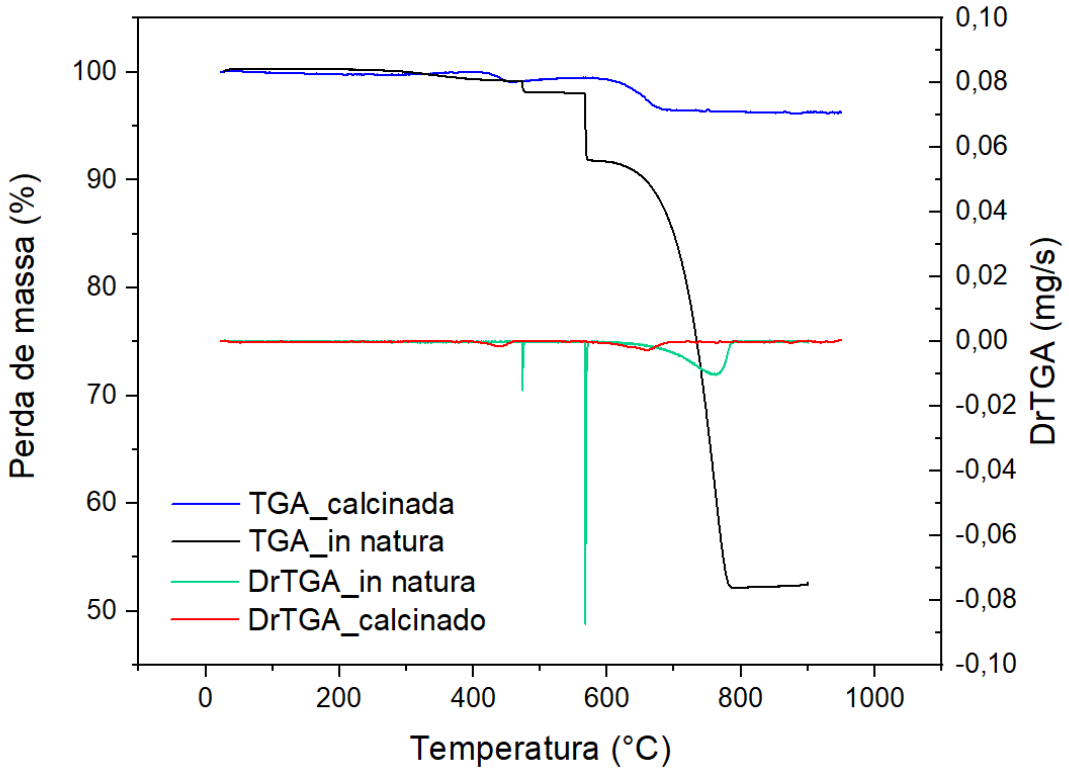


Figura 4.17: Curvas TGA e DrTGA de decomposição térmica das cascas de ovos *in natura* e calcinada

Para as cascas de ovos *in natura* foi verificado uma perda mássica de aproximadamente 9%, em temperaturas inferiores a 600 °C, esse decaimento mássico pode ser atribuído à

decomposição de matéria orgânica presente nas cascas como a membrana do ovo (VILARINHO *et al*., 2022). A perda de massa que ocorre em temperaturas acima de 600 °C corresponde à conversão de $CaCO_3$ (principal componente das cascas de ovos) em CaO e liberação de CO_2 (NATH *et al*., 2021; VILARINHO *et al*., 2022).

Em relação a cascas de ovos calcinada, verifica que a decomposição térmica ocorreu basicamente em um estágio. Ao comparado com o óxido de cálcio comercializado (item 4.2.1), foi verificado um menor decaimento mássico e menor intensidade dos picos característicos da curva derivada, o que sugere uma maior estabilidade térmica em relação ao CaO comercializado. O mesmo comportamento foi observado por Awogbemi *et al*. (2020) ao compararem as cascas de ovos calcinada com o óxido de cálcio comercial.

A composição química das cascas de ovos foi obtida por meio da análise de FRX e os resultados estão apresentados na Tabela 4.12. Os resultados de FRX demonstram que a presença de CaO como o principal componente (51,43%) e uma pequena concentração de outros óxidos. Ibrahim *et al*., (2021) encontraram valores similares para a composição das cascas de ovos por meio da análise de FRX. Ayodeji *et al*., (2018), compararam a composição das cascas de ovos (não calcinada e calcinada) com o óxido de cálcio (CaO) e observaram que as cascas de ovos possuem composição química similar com o óxido de cálcio puro.

Tabela 4.12: Análise de FRX para os principais componentes das cascas de ovos

Componente	**Concentração (%)**
CaO	51,43
MgO	0,53
Pe_2O_5	0,21
SrO	0,16
SO_3	0,14
Na_2O	0,11
K_2O	0,04
Cl	0,01
ZrO_2	0,01
CO_2	47,3

Por meio das caracterizações das cascas de ovos foi viabilizado o uso desse material para obtenção de óxido de cálcio. No entanto, para avaliar o desempenho das cascas de ovos como catalisador, foi realizado um planejamento composto central na micropirólise para estudar o efeito da temperatura de pirólise (T) e da fração mássica de catalisador (F). Como resposta foi analisada a composição dos vapores pirolíticos em termos de rendimento de

hidrocarbonetos (R_H), de oxigenados (R_O), de heteroaromáticos (R_{HET}) e de nitrogenados (R_N). Os resultados do planejamento composto central são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Resultados obtidos na micropirólise do bagaço de malte catalisador por cascas de ovos calcinadas em um concentrador solar

Teste	T (°C)	F (%)	R_H	R_O	R_{HET}	R_N
1	550	26	15,6	50,9	23,9	9,5
2	550	74	16,3	53,4	21,7	5,9
3	750	26	24,0	43,6	25,0	10,5
4	750	74	50,4	32,6	14,7	5,1
5	509	50	12,4	55,2	21,7	10,4
6	791	50	49,9	31,5	14,9	6,1
7	650	16	7,5	60,5	23,9	9,9
8	650	84	32,1	38,6	18,6	8,6
9	650	50	25,6	39,6	22,9	12,5
10	650	50	26,2	44,9	22,9	9,1

A Figura 4.18 apresenta a composição dos vapores pirolíticos nas condições experimentais utilizadas no planejamento.

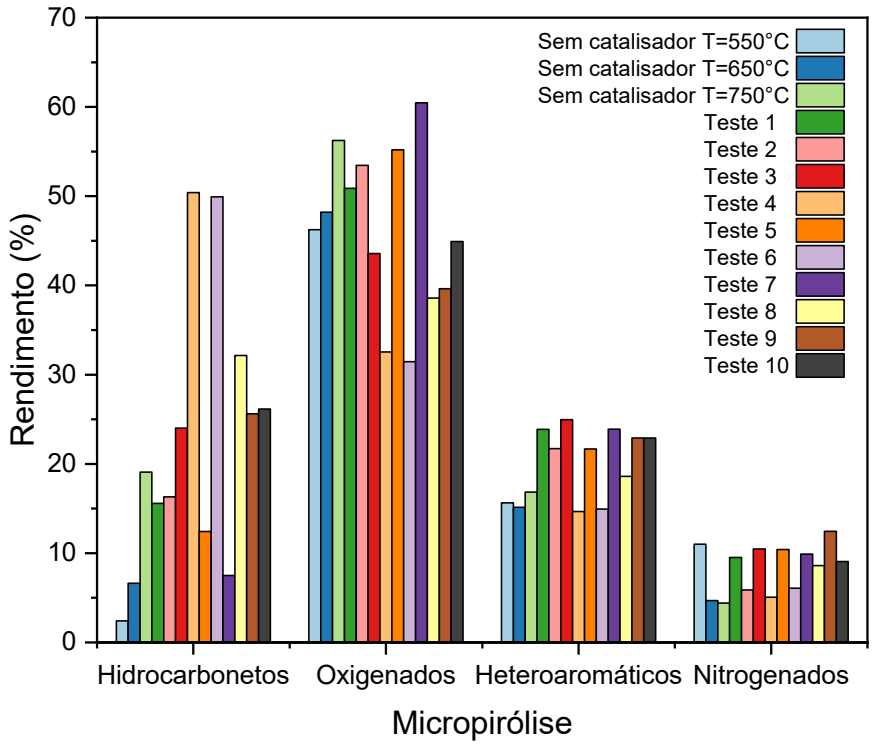


Figura 4.18: Composição dos vapores pirolíticos para o catalisador de cascas de ovos

Em relação ao rendimento de hidrocarbonetos, foi observado que os testes 4 e 6 foram os que apresentam maior conversão. Esses testes foram realizados nas maiores temperaturas (750 e 791 °C) com quantidades altas e intermediárias de catalisador. Esse comportamento é esperado, pois o aumento da temperatura favorece a atividade catalítica no processo de pirólise (WANG *et al*., 2010; ZHANG *et al*., 2015; ANDRADE *et al*. 2018).

Já os testes realizados na menor temperatura (teste 5) e menor quantidade de catalisador (teste 7) foram os que apresentaram as menores conversões em hidrocarbonetos. Ao analisar os testes 3 e 4 realizados na mesma temperatura de pirólise (750 °C), e variando a quantidade de catalisador. Verifica-se que o aumento da quantidade de catalisador (teste 4), favoreceu ao aumento da conversão de hidrocarbonetos.

Ao comparar os testes não catalítico em 550 °C com os realizados na mesma temperatura de pirólise e com adição de catalisador (testes 1 e 2), foi verificado um aumento na conversão de hidrocarbonetos. Os testes catalíticos em 550°C apresentaram resultados similares de rendimento de hidrocarbonetos ao teste sem catalisador na temperatura de 750 °C. O aumento da temperatura de pirólise tende a potencializa a degradação dos compostos lignocelulósico e favorece a conversão de hidrocarbonetos. No entanto, foi observado o mesmo um comportamento similar com a adição de catalisador no processo.

Comparando o teste não catalítico com os testes realizado na temperatura de 650 °C (testes 7, 8, 9 e 10), foi observado que o aumento de hidrocarbonetos não foi expressivo para o teste 7, realizado na menor quantidade de catalisador. No entanto, com o aumento da razão de catalisador, o rendimento de hidrocarbonetos aumentou significativamente. O mesmo comportamento foi observado para os testes em 750 °C, em que o rendimento de hidrocarbonetos foi potencializado nas maiores razões de catalisador.

Também foi avaliado a influência do catalisador na desoxigenação dos vapores pirolíticos. Assim, para verificar melhor o efeito dos compostos oxigenados, os produtos foram subdivididos em oxigenados contendo 1 oxigênio (1 O), 2 oxigênios (2 O) e 3 ou mais oxigênios (3 ou + O), que estão apresentados na Figura 4.19.

Foi observado que os testes que apresentaram menores rendimentos de compostos oxigenados com 3 ou mais oxigênio foram os testes 4, 6 e 8. Esses experimentos representam os realizados nas maiores temperatura de pirólise (750 e 791 °C) e maior fração mássica de catalisador (84%), respectivamente. Foi observado também que as menores influências na desoxigenação para os testes 1, 2 5 e 7, que foram realizados nas menores temperaturas de pirólise (550 e 501 °C), ou com a menor fração mássica de catalisador (exceto no teste 2).

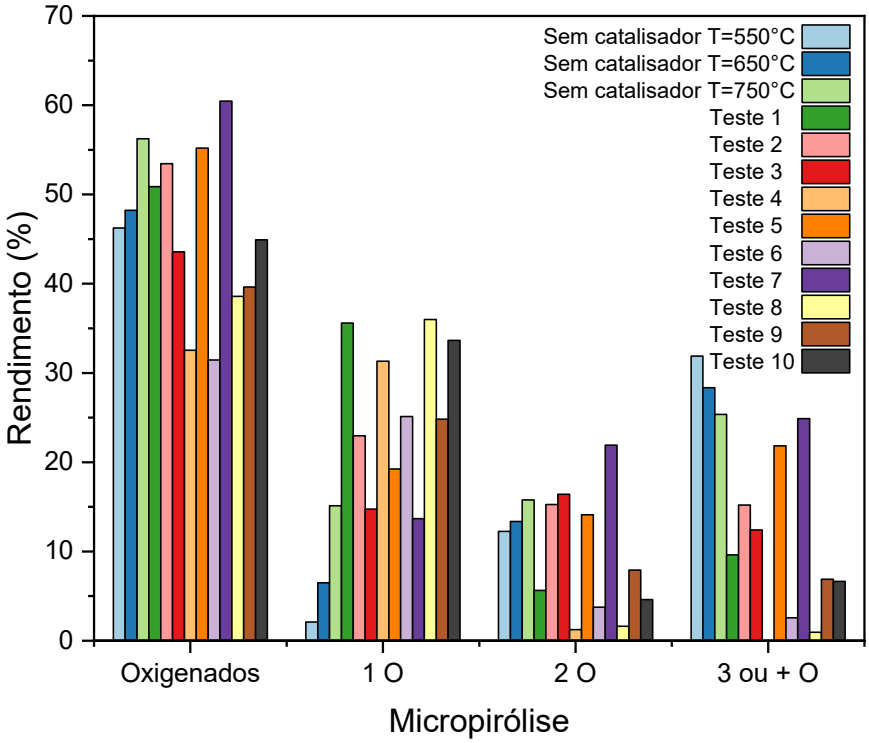


Figura 4.19: Composição dos compostos oxigenados para as diferentes condições experimentais

Além disso, ao comparar os testes catalíticos com os realizados sem a presença de catalisador, foi observado uma desoxigenação parcial. Visto que, para basicamente todas as condições experimentais, a adição de catalisador diminuiu o rendimento de oxigenados com 3 ou mais oxigênio e aumentou o rendimento de compostos contendo apenas 1 oxigênio.

Desse modo, em geral, foi verificado que os melhores resultados dos testes foram aqueles realizados nas maiores temperaturas de pirólise e maiores frações mássica de catalisador. Visto que apresentaram aumento de hidrocarbonetos e desoxigenação dos vapores pirolíticos, que são características desejáveis no processo de pirólise.

Com base nos resultados experimentais da composição dos vapores pirolíticos, foi realizada análise de regressão para a obtenção do modelo empírico que descreve o comportamento da resposta de hidrocarboneto (produto almejado no processo de pirólise) em função das variáveis independentes analisadas.

A equação (4.2) representa a equação que descreve o comportamento do rendimento de hidrocarbonetos em função da temperatura de pirólise (X_3) e da fração mássica de catalisador (X_4). A análise do quadro de ANOVA, apresentou que os efeitos lineares, quadráticos e de

iteração foram significativos (p<0,10). A equação apresentou coeficiente de determinação (R^2) de 0,988.

$$\%\mathbf{R_H} = \mathbf{25,89 + 23,88X_3 + 5,83X_3^2 + 15,49X_4 - 5,52X_4^2 + 12,83\ X_3X_4} \qquad \mathbf{(4.2)}$$

A superfície de resposta que descreve o comportamento do rendimento de hidrocarbonetos está apresentada na Figura 4.20. Com a superfície de resposta o comportamento do rendimento de hidrocarbonetos em função das variáveis estudadas pode ter uma melhor visualização. Verifica-se que o rendimento de hidrocarbonetos foi favorecido com o aumento da temperatura de pirólise e fração mássica de catalisador. Resultados similares foram reportados por Wang *et al*. (2010), em que os autores investigaram a influência do CaO na pirólise de sabugo de milho. Em seus estudos eles observaram que o aumento da temperatura nos testes catalisador por CaO promoveram um aumento na formação de hidrocarbonetos.

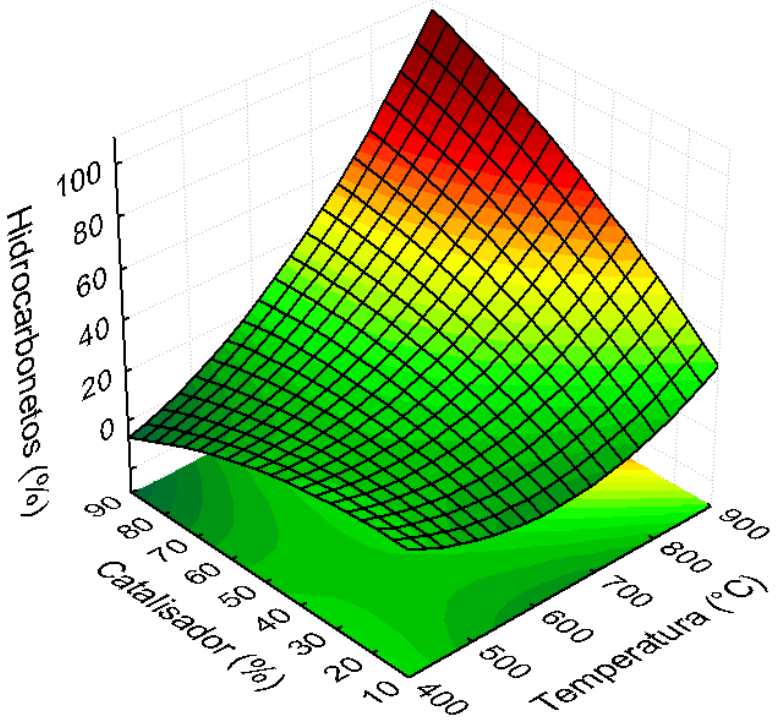


Figura 4.20: Superfície de resposta para o rendimento de hidrocarbonetos em função temperatura de pirólise (X_3) e da fração mássica de catalisador (X_4)

Além disso, o aumento de hidrocarbonetos pode estar associado a desoxigenação dos vapores. De acordo com Gollakota *et al*. (2016) o processo de desoxigenação por meio de reações simultâneas pode resultar na formação de hidrocarbonetos. Chireshe, Collard e Görgens (2020) reportaram a desoxigenação do bio-óleo (produto obtido pela condensação dos vapores pirolíticos) por meio da pirólise de resíduos florestais catalisada por CaO. Os autores

observaram que o aumento da temperatura e concentração de catalisador resultou numa maior desoxigenação dos compostos da fase orgânica do bio-óleo.

4.4 Pirólise do bagaço de malte em leito de jorro

4.4.1 Rendimento dos produtos de pirólise não catalítico e catalítico

Os rendimentos obtidos na pirólise rápida do bagaço de malte, sem o uso de catalisadores, para as diferentes temperaturas de reação (T) e vazão de alimentação (V) são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Rendimentos dos produtos obtidos por meio da pirólise não catalítica do bagaço de malte em leito de jorro.

Teste	X_5	X_6	T (°C)	V (g/h)	R_L (%)	R_S (%)	R_G (%)
1	-1	-1	480	480	30,0	29,0	41,0
2	-1	1	480	1440	30,0	26,0	44,0
3	1	-1	620	480	31,0	21,0	48,0
4	1	1	620	1440	34,0	21,0	45,0
5	-1,414	0	451	960	27,8	26,0	46,2
6	1,414	0	649	960	41,0	21,0	38,0
7	0	-1,414	550	281	21,0	27,0	52,0
8	0	1,414	550	1639	32,8	24,9	42,3
9	0	0	550	960	41,7	23,0	35,3
10	0	0	550	960	40,0	25,0	35,0

Para os testes de pirólise catalítica do bagaço de malte, o catalisador utilizado foi determinando de acordo com os testes realizados na micropirólise. Foi verificado que os catalisadores à base de óxido de cálcio apresentaram os melhores resultados para melhoramento dos vapores pirolíticos do bagaço de malte. O catalisador de ferro suportado em óxido de cálcio reduzido e passivado foi o que apresentou resultados mais promissores no aumento de hidrocarbonetos e desoxigenação dos vapores pirolíticos. No entanto, a micropirólise necessita de pequenas quantidades de catalisador (em torno de mg), já os testes realizados no leito de jorro, são necessárias quantidades maiores de catalisadores, com mínimas de 32 g de catalisador, chegando até 52 g para a condição de maior quantidade de catalisador. Com isso, optou-se em utilizar o CaO puro visto que apresentou resultados satisfatórios no melhoramento dos vapores pirolíticos e não necessita de nenhum tratamento térmico.

Os rendimentos obtidos na pirólise do bagaço de malte catalisada com óxido de cálcio, para as diferentes temperaturas de reação (T) e concentração de catalisador (C) são apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Rendimentos dos produtos obtidos por meio da pirolise catalítica do bagaço de malte em leito de jorro

Teste	X_7	X_8	T (°C)	C (%)	R_L (%)	R_S (%)	R_G (%)
1	-1	-1	480	20	37,4	28,0	34,6
2	-1	1	480	30	38,6	27,0	34,4
3	1	-1	620	20	38,1	21,0	40,9
4	1	1	620	30	41,0	21,0	38,0
5	-1,414	0	451	25	36,9	29,0	34,1
6	1,414	0	649	25	38,8	21,0	40,2
7	0	-1,414	550	18	40,0	25,0	35,0
8	0	1,414	550	32	42,5	26,0	31,5
9	0	0	550	25	41,4	24,0	34,6
10	0	0	550	25	42,2	25,0	32,8

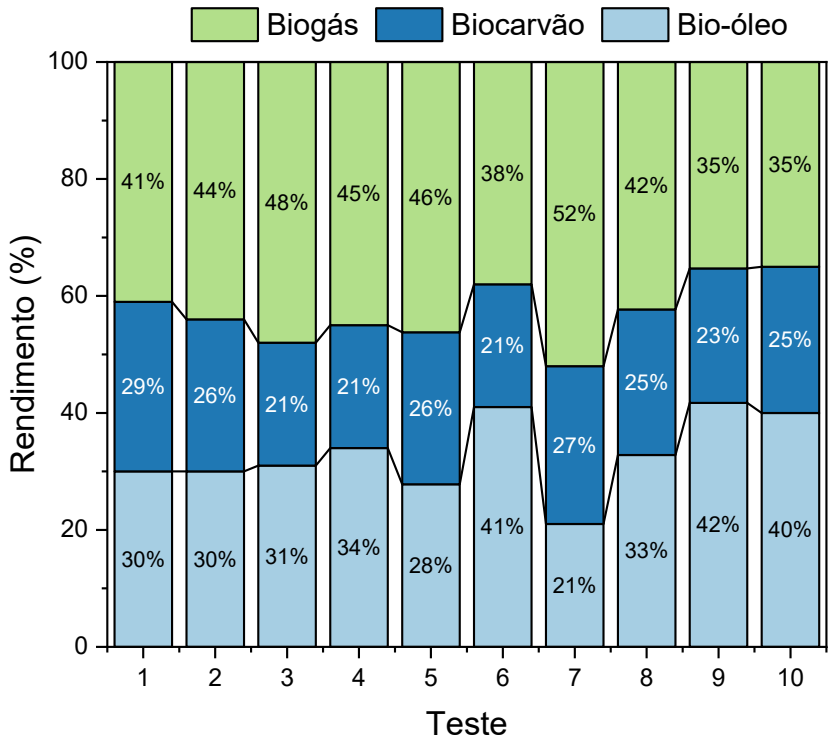


Figura 4.21: Rendimento dos produtos sólido, líquido e gasoso da pirólise não catalítica do bagaço de malte em leito de jorro

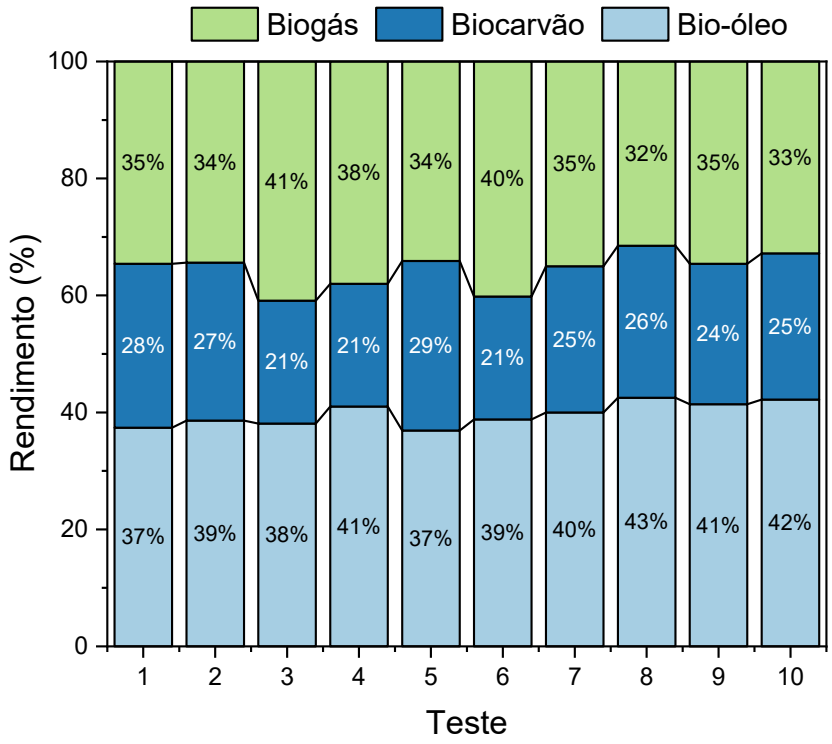


Figura 4.22: Rendimento dos produtos sólido, líquido e gasoso da pirólise catalítica do bagaço de malte em leito de jorro

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam a distribuição dos rendimentos dos produtos líquido, sólido e gás para o processo de pirólise não catalítica e catalítica, respectivamente. Os resultados foram obtidos segundo as condições experimentais do Planejamento Compostos Central (PCC) utilizando as mesmas temperaturas de pirólise nos planejamentos e avaliando o efeito da vazão de alimentação (não catalítico) e concentração de catalisador (catalítico). Os testes catalíticos foram conduzidos com a vazão de alimentação de biomassa de 1232 g/h.

Os resultados indicam que, para a maioria dos testes, o rendimento de sólido foi inferior quando comparados com os rendimentos de líquido e gás. Esse comportamento é característico do processo de pirólise rápida ou intermediaria. Na pirólise rápida, as condições experimentais tendem a maximizar o rendimento líquido e diminuir o rendimento de sólido, que pode variar entre 12 e 25% de acordo com as condições utilizadas (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; BRIDGWATER, 2012). Observa-se que o rendimento de biocarvão variou de 21 a 29%, para os testes sem catalisador e com catalisador. Foi verificado também que os maiores rendimentos de biocarvão foram obtidos para as temperaturas mais baixa (451 °C e 480°C), em ambos os processos, comportamento esperado, conforme relatado no capítulo de revisão bibliográfica. Além disso, os resultados que apresentaram maiores rendimentos sólidos que os reportados pela

literatura, pode ser associado a não completa volatilização da biomassa. Ademais, ao comparar os processos foi observado que a adição do catalisador no não influenciou no rendimento do produto sólido, visto que, o leito catalítico foi adicionado após os ciclones de coleta de biocarvão.

Com relação ao bio-óleo, o máximo rendimento obtido no processo de pirólise não catalítico foi de 42% em condições intermediárias de temperatura (550°C) e vazão de alimentação e (960 g/h). Também é possível observar que os menores rendimentos líquidos ocorreram nas menores temperaturas de reação e menores vazões de alimentação de biomassa. Resultados similares de rendimento de bio-óleo no reator de leito de jorro, foram reportados por Park *et al*., (2019a). Os autores realizaram a pirólise da serragem de madeira em leito de jorro e obtiveram resultado de rendimento de bio-óleo de 43,9% a 550°C.

Os testes catalíticos foram conduzidos com a mesma vazão de alimentação de biomassa (1232 g/h), variando a massa de catalisador. Foi observado que os máximos rendimentos do processo de pirólise catalítica foram similares aos testes realizados sem catalisador. No entanto, ao analisar os testes realizados nas mesmas temperaturas de pirólise e com adição de catalisador, foi possível verificar uma melhora para os testes catalíticos em comparação com os testes não catalíticos.

A Tabela 4.16 apresenta a porcentagem de aumento do rendimento líquido quando comparados os processos de pirólise não catalítica e catalítica em leito de jorro.

Tabela 4.16: Comparação do rendimento líquido para o processo de pirólise não catalítica e catalítica

Teste	**T (°C)**	**R_L (%)** Não catalítico	**R_L (%)** Catalítico	**Aumento de R_L (%)**
1	480	30,0	37,4	25
2	480	30,0	38,6	29
3	620	31,0	38,1	23
4	620	34,0	41,0	21
5	451	27,8	36,9	33
6	649	41,0	38,8	Diminuiu 5
7	550	21,0	40,0	90
8	550	32,8	42,5	30
9	550	41,7	41,4	Diminuiu 1
10	550	40,0	42,2	6

Ao analisar o aumento do rendimento líquido, nas mesmas temperaturas de pirólise, foi observado um aumento no rendimento de bio-óleo para todas as condições estudadas quando comparado os testes catalíticos com os não catalíticos. Esse aumento foi maior evidenciado no teste 7 que representou 90% quando comparado o teste catalítico com o não catalítico. Esse

teste foi realizado na maior vazão de alimentação de biomassa no processo não catalítico, condição que desfavorece o rendimento líquido. Além disso, o teste catalítico foi realizado na vazão de condição ótima, e a adição de catalisador beneficia a formação de compostos condensáveis e, consequentemente, aumento do rendimento de bio-óleo.

Para os testes realizado nas menores temperatura (teste 1, 2 e 5) foi observado um aumento de bio-óleo entre 25 e 33 % com adição do catalisador. Com o aumento da temperatura de pirólise, esse comportamento foi menos evidenciado, visto que, essas condições favorecem o máximo rendimento líquido. Dessa forma, na temperatura de 550 °C, apenas o teste realizado com maior concentração de catalisador apresentou um aumento expressivo. Já na temperatura de 620 °C, o rendimento de bio-óleo tende a reduzir devido ao aumento das reações secundarias. No entanto, foi observado que esse efeito foi reduzido com a adição de catalisador, assim, os testes catalíticos apresentaram um aumento em comparação aos testes não catalíticos.

Diversos autores descrevem que o rendimento de bio-óleo é maximizado em condições de pirólise com altas taxas de aquecimento e transferência de calor, baixos tempos de residência e remoção rápida do carvão no sistema reacional. Essas condições estão relacionadas com o tipo de reator do processo de pirólise e as condições operacionais do processo (BRIDGWATER; MEIER e RADLEIN; 1999; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; BRIDGWATER, 2012; ISAHAK *et al*., 2012).

Isahak *et al*. (2012) reportaram o rendimento de bio-óleo para diferentes biomassas em diversos sistemas reacionais. Os autores relataram que os maiores rendimentos obtidos foram para reatores de leito de jorro seguido dos reatores de leito fluidizado. Esse comportamento pode ser observado ao comparar com os dados previamente reportados em outros sistemas reacionais para o bagaço de malte. Bieniek *et al*. (2022) realizaram a pirólise do bagaço de malte em leito fixo, e obtiveram um rendimento sólido de 28% a 500°C. Por sua vez, o rendimento da fração líquida ficou na faixa entre 23,56% e 32,88% com variação de temperatura de 500 a 700°C. É notório que o rendimento sólido do bagaço de malte foi similar em ambos os reatores para temperaturas próximas a 500°C, enquanto o rendimento de bio-óleo apresentou resultados superiores para a maioria das condições realizadas neste trabalho para o leito de jorro.

Apesar dos testes catalíticos apresentarem um aumento no rendimento de bio-óleo quando comparados com os testes em leito de jorro não catalítico, esses resultados são inferiores aos reportados na literatura para o processo de pirólise em reatores de leito de jorro, que apresentaram rendimentos superiores a 55% (FERNANDEZ-AKARREGI *et al*., 2013; AMUTIO *et al*., 2015; ALVAREZ *et al*., 2018).

A provável causa do menor rendimento, quando comparado com algumas referências, pode estar associada ao sistema de condensação. Visto que, para os dois processos, o máximo rendimento alcançado foi de aproximadamente 43%. Assim, foi verificada a composição dos gases na saída do precipitador por meio do GC/MS que será apresentada no item 4.4.4.

4.4.2 Caracterização do biocarvão

Foi realizada a caracterização dos biocarvões obtidos no processo de pirólise não catalítica, visto que para esse processo foi avaliada a temperatura de pirólise e a vazão de alimentação de biomassa. Nos experimentos de pirólise catalítica em leito de jorro, o processo ocorreu na configuração *ex situ*, assim, o catalisador teve como intuito melhorar os vapores pirolíticos. A Figura 4.23 apresenta os espectros de FT-IR da biomassa e dos biocarvões produzidos nas temperaturas de 451, 550 e 649°C, que correspondem aos testes 5, 10 e 6, no processo de pirólise não catalítica, respectivamente.

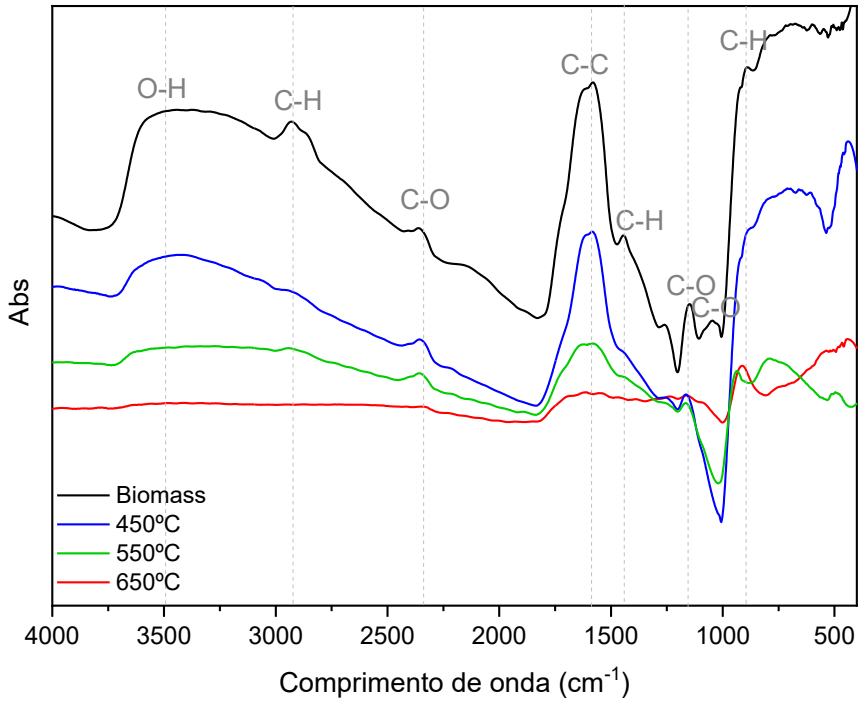


Figura 4.23: Espectros FT-IR da biomassa em comparação com os biocarvões T5, T6 e T10

As mudanças nas propriedades dos biocarvões podem ser analisadas pelo espectro de FT-IR de modo a identificar os grupos funcionais ativos. De acordo com Pérez-Flores *et al.* (2019) e Wang *et al.* (2020), a banda identificada na região em torno de 3480 cm^{-1} pode ser

atribuída às vibrações de estiramento O-H nos grupos hidroxila. Essas ligações são associadas à água, álcoois, éteres, fenóis e compostos estruturais presentes nas amostras. Verifica-se uma diminuição progressiva da intensidade dessa banda com o aumento da temperatura, o que implica na desidratação e despolimerização do material (PANDEY e PITMAN, 2003).

O pico em torno de 2930 cm^{-1} pode ser relacionado com deformação axial (estiramento) do CH_x alifático que é relacionado com conteúdo lipídico no bagaço de malte (PANDEY e PITMAN, 2003). Já, os picos de 2340 cm^{-1} são característicos de ligações C-O que podem estar relacionados à presença de CO_2. De acordo com Ma *et al*. (2016), a deformação de CH_x pode ser atribuída principalmente à decomposição de metoxi (OCH_3), metil (CH_3) e grupos metileno (CH_2). Já o CO_2 é formado por meio das reações de descarboxilação e quebra de grupos carbonila.

A banda na região em torno de 1600 cm^{-1} pode estar associada a compostos aromáticos, que representa ligações C-C no anel aromático da lignina (COATES, 2006; MA *et al*., 2016; RAVINDRAN *et al*., 2018). Enquanto isso, o pico em 1450cm^{-1} está associado à deformação do esqueleto aromático nas ligações C-H na lignina (PANDEY e PITMAN, 2003; COATES, 2006; ZHANG *et al*., 2016; RAVINDRAN *et al*., 2018).

Os picos 1140 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} são atribuídos a vibrações de estiramento C-O-C de grupos funcionais contendo oxigênio de superfície na celulose e hemicelulose (LIU *et al.* 2008; WU *et al*., 2012; WANG *et al*., 2020). Por outro lado, o pico próximo a 890cm^{-1} está relacionado às vibrações de CH que são características da deformação do conteúdo de celulose no bagaço de malte (PANDEY e PITMAN, 2003; WU *et al*., 2012; WANG *et al*., 2020). Liu *et al*., (2008) verificaram o comportamento dos espectros FTIR durante a degradação da lignina. Os autores perceberam que os espectros característicos do material não alteram com a temperatura de degradação do material, no entanto, podem apresentar variação na quantidade de material volátil, apresentando diferentes absorbâncias. Essa característica pode ser atribuída ao aumento da degradação dos compostos com o aumento da temperatura de pirólise.

Foi observado também que o aumento da temperatura de pirólise resultou na diminuição da intensidade dos picos nos espectros de FT-IR. Esse comportamento pode ser associado com a diminuição das ligações estruturais devido à volatilização dos componentes presente na biomassa. Desse modo, verifica que o biocarvão formado com temperatura de pirólise 649 °C apresentou a menor intensidade dos picos. Isso ocorreu, devido ao aumento da temperatura que favorece a degradação da matéria e, consequentemente, a redução à carvão. O mesmo comportamento foi relatado por Sharma *et al*. (2003), Wu *et al*. (2012) e Pehlivan *et al*. (2017) na caracterização do carvão de pirólise de biomassa lignocelulósica.

De modo a caracterizar a aromaticidade dos carvões produzidos e avaliar a viabilidade como combustível, foi utilizado o diagrama de Van Krevelen que descreve e compara as razões de molares de H/C e O/C com combustíveis comuns (ALVAREZ *et al*., 2018). O diagrama de Van Krevelen, apresentado na Figura 4.24, foi construído com base na composição elementar da biomassa e os biocarvões obtidos a partir de modelos empíricos proposto por Nhuchhen (2016) e descrito no item 3.4.2.

Para todos os carvões produzidos, ocorreu uma diminuição na razão H/C e O/C quando comparados com a biomassa. As razões de H/C e O/C podem ser utilizadas como indicadores do grau de carbonização de materiais lignocelulósica. Para valores elevados, as razões molares correspondem à baixa desidratação e descarbonização e indicam a presença de macromoléculas como a celulose e hemicelulose. Baixas razões H/C e O/C são típicas de estruturas mais carbonizadas como os carvões minerais como turfa, lignite, carvão e antracito (WU *et al*., 2012; CAO, *et al*., 2013; OLSZEWSKI *et al.,* 2019).

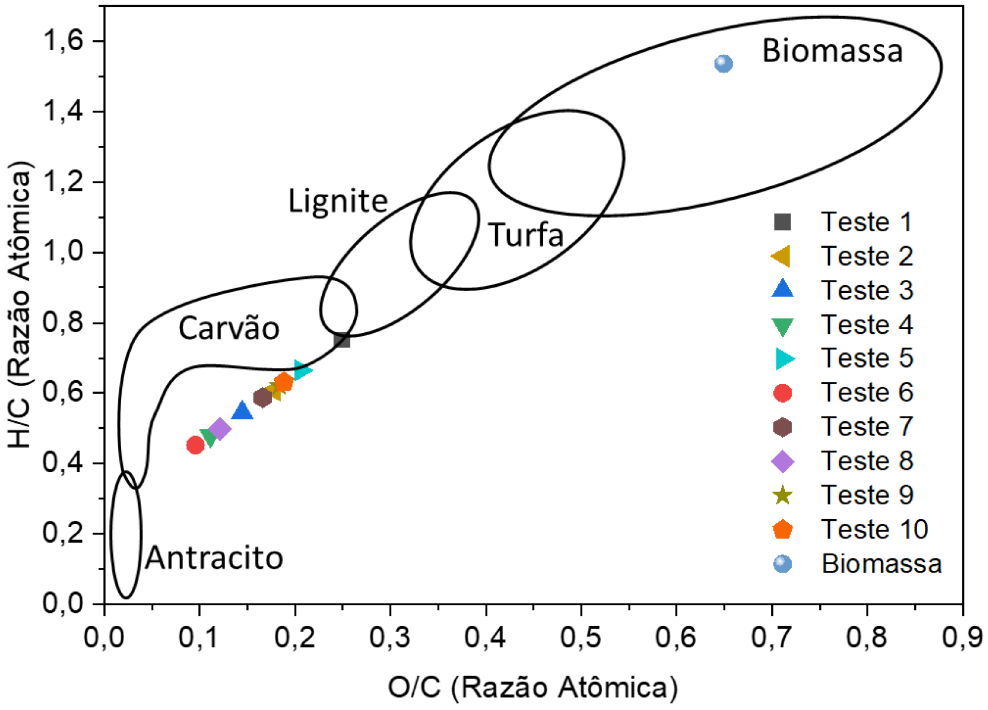


Figura 4.24: Diagrama de Van Krevelen para a biomassa e os biocarvões produzidos

Nota-se também que as maiores temperaturas de pirólise, testes 3 e 4 (620°C) e teste 6 (641°C) apresentaram menores razões de H/C e O/C. Por outro lado, os testes 1 e 5 (480 e 451°C) apresentaram menores razões molares dentre os biocarvões produzidos. Esses resultados corroboram com os apresentados pelo FT-IR nas temperaturas de 451°C (Teste 5) e

649°C (Teste 6), em que ocorre uma diminuição das ligações estruturais com o aumento da temperatura de pirólise, devido às reações de desidratação e descarboxilação do material lignocelulósico.

Observa-se também que todos os biocarvões apresentam características próximas aos carvões minerais e inferiores a biomassa (VAN KREVELEN, 1950). Resultados similares foram reportados por Azargohar *et al*. (2014), que avaliaram o efeito da temperatura nas características físico-químicas dos biocarvões produzidos no processo de pirólise rápida de resíduos agrícolas. Os autores observaram que para a maioria das temperaturas de pirólise (400-550°C), os biocarvões apresentaram relação O/C e H/C menores que 0,25 e 0,70, respectivamente, que são próximas às do carvão mineral. Excluindo o teste 1 (480°C), todos os biocarvões apresentaram razão O/C menor que 0,22 e de H/C menor que 0,72.

De acordo com Kambo *et al*. (2014) fontes de energia com baixas razões atômicas de H/C e O/C são almejadas devido à redução de fumaça, vapor d'água e perda de energia durante a combustão. Olszewski *et al.* (2019) produziram carvões de proveniente do bagaço de malte pelo processo de pirólise e hidrocarbonização nas temperaturas de 300, 500, 700 e 900°C. Eles observaram que os materiais carbonizados na temperatura de 900°C apresentaram característica do carvão antracito com a formação de uma estrutura condensada e aromática. Assim, observa-se que o bagaço de malte apresenta características promissoras para utilização como material precursor na formação de combustível sólido.

4.4.3 Caracterização do bio-óleo

4.4.3.1 Análise de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS)

A composição química do bio-óleo de pirólise é uma mistura complexa de compostos orgânicos. Assim, não existe uma única técnica analítica que possa ser usada para realizar uma análise completa do bio-óleo (BANKS e BRIDGWATER, 2016). Em geral, o bio-óleo é composto por água e componentes orgânicos como álcoois, furanos, fenóis, aldeídos e ácidos orgânicos. O bio-óleo coletado no precipitador eletrostático nos testes de pirólise em leito de jorro (catalítico e não catalítico) foram caracterizados por meio da técnica de GC/MS.

A Figura 4.25 apresenta a composição do bio-óleo separada e agrupada nos principais componentes (hidrocarbonetos, oxigenados, heteroaromáticos e nitrogenados).

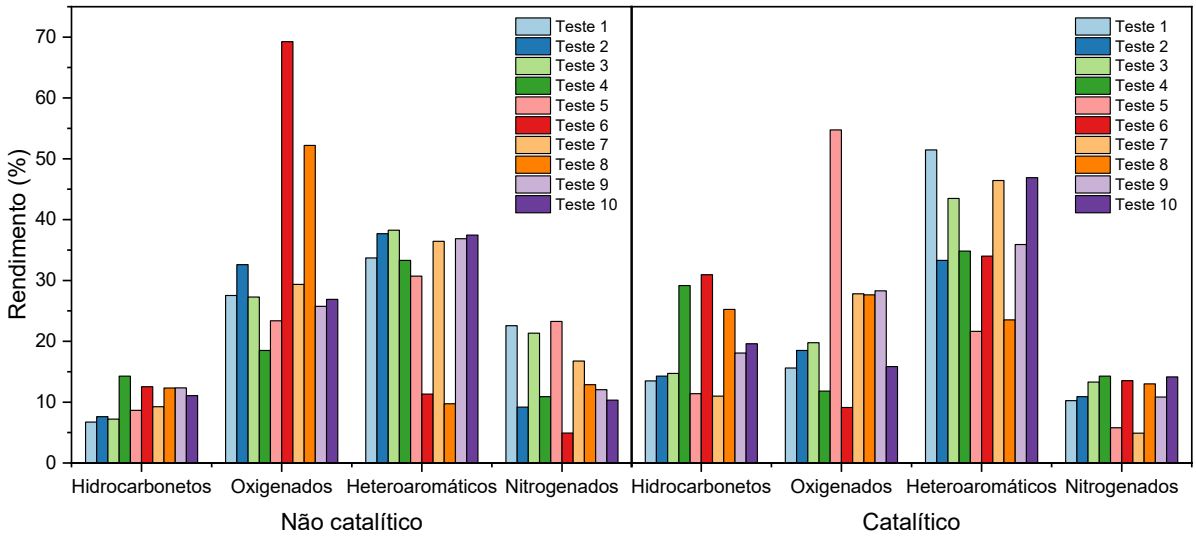


Figura 4.25: Composição do bio-óleo no precipitador eletrostático para os testes não catalíticos e catalíticos

Enquanto os testes não catalíticos avaliaram o efeito da vazão de alimentação de biomassa, os testes catalíticos verificaram a influência da quantidade de catalisador. Os testes catalíticos foram conduzidos com a vazão de alimentação de biomassa de 1232 g/h e nas mesmas temperaturas de pirólise que os não catalíticos.

Foi observado que com a utilização do catalisador de óxido de cálcio na pirólise, ocorreu um aumento de hidrocarbonetos e heteroaromáticos, assim como uma diminuição dos compostos oxigenados e nitrogenados quando comparados com os resultados do método de pirólise não catalítica com a pirólise catalisada com óxido de cálcio. Isso sugere uma melhora na composição do bio-óleo com a adição do catalisador visto que ocorreu uma desoxigenação e desnitrogenação e aumento de hidrocarbonetos (DICKERSON e SORIA, 2013; GOLLAKOTA *et al*., 2016; ZHENG *et al*., 2022).

A Figura 4.26 apresenta o efeito da composição dos hidrocarbonetos para as diferentes condições estudadas de modo a avaliar melhor o efeito do rendimento de hidrocarbonetos.

Ao observar os resultados para o bio-óleo oriundo do processo de pirólise não catalítica, verifica-se que, considerando todas as condições experimentais, obteve-se rendimentos de hidrocarbonetos, variando entre 6,72% e 14,27%. Amutio *et al*. (2015) realizaram a pirólise de resíduo de madeira em leito de jorro e caracterizaram o bio-óleo por técnica de GC/MS, e observaram que o bio-óleo não apresentou nenhum teor de hidrocarbonetos e sendo que os principais compostos encontrados foram fenóis, cetonas, furanos e ácidos. Liu *et al*., (2021)

realizaram a combinação de torrefação e pirólise rápida de holocelulose em leito fluidizado e os resultados obtidos não mostraram a presença de hidrocarbonetos no bio-óleo.

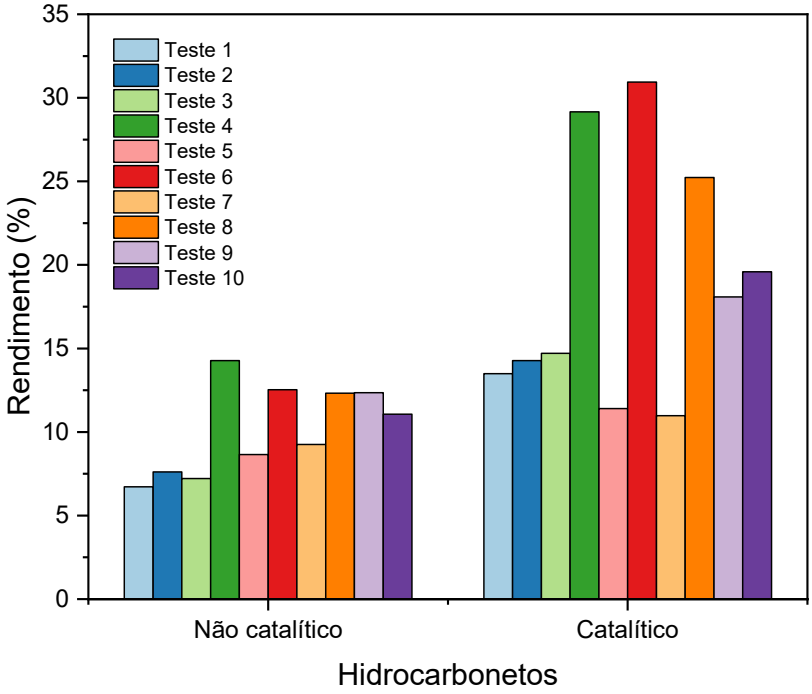


Figura 4.26: Composição de hidrocarbonetos do bio-óleo para os testes não catalíticos e catalíticos

Foi observado também que a temperatura teve uma pequena influência no rendimento de hidrocarbonetos, e os maiores rendimentos de hidrocarbonetos foram obtidos em temperaturas de 550°C, 620 e 649 °C. Ao verificar o efeito da vazão de alimentação nos testes realizados, foi observado que o aumento da vazão influenciou positivamente no rendimento de hidrocarbonetos. Nessas condições o contato entre a biomassa e o material inerte ocorreu de maneira menos acentuada e reduziu as reações de craqueamento. Com isso, menos gases não condensáveis foram gerados no processo de degradação do bagaço de malte.

Em relação aos testes catalíticos em leito de jorro, foi verificado um comportamento similar aos reportados neste trabalho para a micropirólise catalisada com CaO proveniente das cascas de ovos (item 4.3.3.2). Nas quais os maiores rendimentos de hidrocarbonetos foram encontrados para as maiores temperaturas de pirólise (teste 4 e 6), e para o teste realizado com a maior quantidade de catalisador (teste 8). E que o rendimento de hidrocarboneto foi desfavorecido nas menores temperaturas e concentração de catalisador.

Além disso, ao comparar os testes catalíticos com os testes sem catalisador, foi observado que a adição de óxido de cálcio foi benéfica para o aumento no rendimento de hidrocarbonetos (ANDRADE *et al*. 2018; ZHENG *et al*., 2022). Segundo Yildiz *et al*., (2013)

a produção de hidrocarbonetos torno o produto líquido mais adequado para utilização como biocombustíveis. Com isso, foi visado um maior rendimento na composição a fim de melhor a qualidade do bio-óleo no processo de pirólise em leito de jorro.

A presença de compostos oxigenados reduz a qualidade do bio-óleo para uso como combustível, devido à diminuição do poder calorífico. Além disso, esses compostos estão associados à instabilidade química, alta acidez e corrosividade do líquido que são características preocupantes para o armazenamento e transporte (BRIGDWATER, 2012; YILDIZ *et al*., 2013). De modo a identificar melhor a influência dos compostos oxigenados no processo de pirólise sem catalisador, os produtos obtidos foram divididos em subgrupos como ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres, açúcares e outros. A Tabela 4.17 apresenta os subgrupos dos principais componentes presentes no bio-óleo.

Tabela 4.17: Composição do bio-óleo no precipitador eletrostático para as diferentes condições experimentais dos testes não catalíticos

Compostos	**Teste 1**	**Teste 2**	**Teste 3**	**Teste 4**	**Teste 5**	**Teste 6**	**Teste 7**	**Teste 8**	**Teste 9**	**Teste 10**
Hidrocarbonetos	6,72	7,61	7,22	14,27	8,65	12,53	9,25	12,32	12,35	11,07
Oxigenados										
Ácidos	4,23	1,47	3,58	2,64	3,88	58,18	3,44	14,39	7,63	8,66
Álcoois	1,96	2,14	1,42	0,00	2,06	1,60	0,00	10,20	2,17	0,00
Aldeídos	1,02	1,82	2,19	6,30	2,74	0,38	6,29	10,03	0,00	1,13
Cetonas	5,04	1,46	3,80	0,69	3,01	2,41	5,52	1,18	4,71	6,03
Éteres	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85	0,63	0,00	0,00	0,57
Ésteres	9,02	24,00	8,32	6,36	8,71	5,15	6,98	14,28	5,32	6,52
Açúcares	8,97	0,00	9,20	0,81	5,61	0,83	9,11	0,00	4,37	4,49
Outros	0,00	2,01	2,70	0,00	1,23	0,00	1,13	2,27	1,18	1,04
Heteroaromáticos										
Fenóis	24,91	28,19	27,31	26,12	24,30	10,00	28,67	7,27	27,72	25,8
Furanos	6,98	10,08	10,25	8,88	4,69	1,17	5,78	2,47	9,50	11,14
Nitrogenados	22,56	9,19	21,33	10,91	23,26	4,93	16,75	12,87	12,04	10,32
Haletos	0,00	1,14	0,00	3,38	0,00	1,27	0,00	2,11	1,19	1,09
Não identificados	7,99	10,91	2,63	19,62	11,85	0,66	6,45	10,64	11,85	12,15

No grupo que representa os oxigenados, verificou-se a presença principalmente de compostos como cetonas, açúcares e ésteres. Esses materiais estão associados à quebra da celulose, hemicelulose e lignina. No entanto, observou-se que o aumento da temperatura potencializou a quebra celulose, hemicelulose e lignina, e consequentemente, o número de compostos oxigenados de cadeia menor, como pode ser observado no resultado do teste 6. Este experimento foi realizado na condição de maior temperatura, na qual foi observada a diminuição dos compostos heteroaromáticos, devido à quebra da lignina.

Dentro do grupo de heteroaromáticos, destacam-se os compostos fenólicos e furanos, embora existam outros compostos apresentaram em menor teores que não foram apresentados como heteroaromáticos na Tabela 4.17. Alguns desses compostos heteroaromáticos foram classificados como nitrogenados e oxigenados. De acordo com Yildiz *et al*. (2013), altos rendimentos de heteroaromáticos como fenóis e furanos aumenta a atratividade econômica do processo e são menos prejudiciais na composição do bio-óleo do que os compostos oxigenados.

Com relação aos compostos nitrogenados, foi observado que os testes que apresentaram menores temperaturas de pirólise e vazões de alimentação, apresentaram um aumento de compostos nitrogenados. Nessas condições a decomposição dos compostos não são favorecidas, assim é provável que mais compostos nitrogenados e oxigenados sejam formados (PRADO, RAO e KLERK, 2017).

De modo a avaliar a influência da adição do catalisador na desoxigenação do bio-óleo, os compostos oxigenados foram subdivididos em oxigenados contendo 1 oxigênio (1 O), 2 oxigênios (2 O) e 3 ou mais oxigênios (3 ou + O) e os resultados estão apresentados na Figura 4.27.

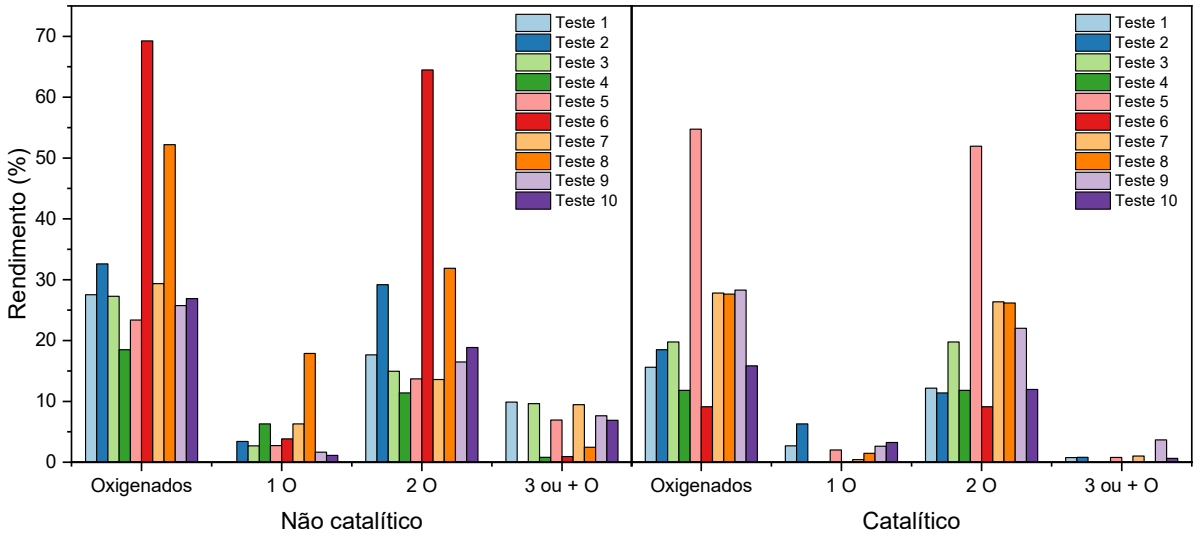


Figura 4.27: Composição de oxigenados do bio-óleo para os testes não catalíticos e catalíticos

Foi observado uma diminuição para a maioria das condições com a adição de catalisador de óxido de cálcio no processo de pirólise em leito de jorro. Esse comportamento foi mais evidenciando para os compostos contendo 3 ou mais oxigênio. Verifica-se que os testes não catalíticos apresentaram cerca de 10% desses compostos para a maioria das condições de

estudadas, enquanto os testes catalíticos apresentaram resultados inferiores a 1% para a maioria das condições.

Também foi verificado que o teste 6, realizado na maior temperatura de pirólise (649 °C), que ocorreu uma diminuição do rendimento de compostos oxigenados com a adição de catalisador de óxido de cálcio. O que sugere que os compostos oxigenados foram convertidos em hidrocarbonetos e heteroaromáticos (DICKERSON e SORIA, 2013; GOLLAKOTA *et al*., 2016; ZHENG *et al*., 2022).

O teste realizado na menor temperatura de pirólise (teste 5) apresentou maior porcentagem de oxigenados no processo catalítico. De acordo com Chen *et al*., (2019) o efeito do CaO como catalisador é maior evidenciado com o aumento da temperatura de pirólise. Esse comportamento é explicado pois em altas temperaturas os compostos do bio-óleo tendem a se decomporem ainda mais, assim, a CaO promove a conversão em compostos orgânicos leves e hidrocarbonetos por meio de catálise.

4.4.3.2 Karl Fisher

A Tabela 4.18 representam os resultados do teor de água do bio-óleo para testes realizados no processo de pirólise em leito de jorro não catalítico. Os resultados foram determinados por meio da análise de Karl Fisher e foram avaliados os efeitos da temperatura de pirólise e vazão de alimentação.

Tabela 4.18: Titulação Karl Fisher dos bio-óleos produzidos na pirólise não catalítica do bagaço de malte

Teste	T (°C)	V (g/h)	Teor de Água (%)
1	480	480	10,58
2	480	1440	33,00
3	620	480	1,64
4	620	1440	10,05
5	451	960	14,82
6	649	960	1,42
7	550	281	8,87
8	550	1639	7,33
9	550	960	10,61
10	550	960	8,90

De acordo com Isahak *et al*. (2012), o teor de água presente no bio-óleo é uma das principais desvantagens para a sua utilização com combustível. Segundo os autores, o teor de água no bio-óleo pode variar entre 15 e 30% e para alguns processos esses percentuais são ainda

maiores. Observou-se que o maior teor de água foi obtido no teste 2, realizado em temperaturas menores e vazões de biomassas maiores, o oposto é observado no teste 3.

A maioria dos testes produziu bio-óleos com teor de água menor que 11%, resultados inferiores que a maioria dos reportados na literatura. Amutio *et al*. (2015) realizaram a pirólise rápida de resíduo florestal em leito de jorro e obtiveram um teor de água de 35%, superior a todos as condições experimentais apresentadas neste trabalho. Park *et al*. (2019a) verificaram a influência do teor de água no poder calorífico do bio-óleo no processo de pirólise em leito de jorro. Em seus estudos, os bio-óleos produzidos apresentaram teor de água superior a 24% nas condições estudadas. Eles também observaram um aumento do poder calorífico em menores teores de água. Isso sugere que o poder calorífico do bio-óleo proveniente da pirólise do bagaço de malte é maior do que vários processos semelhantes reportados na literatura.

A Tabela 4.19 apresenta o teor de água no bio-óleo obtido por meio do processo de pirólise catalítica do bagaço de malte em leito de jorro.

Tabela 4.19: Titulação Karl Fisher dos bio-óleos produzidos na pirólise catalítica de bagaço de malte

Teste	T (°C)	C (%)	Teor de Água (%)
1	480	20	10,41
2	480	30	12,06
3	620	20	1,74
4	620	30	2,39
5	451	25	14,57
6	649	25	1,62
7	550	18	9,26
8	550	32	7,61
9	550	25	10,57
10	550	25	11,26

Foi observado que o teor de água diminuiu nos processos realizados nas temperaturas mais altas (620 e 649 °C). De acordo com Chireshe, Collard e Görgens (2020), o aumento da temperatura de pirólise em processos catalisados com CaO, tendem a diminuir o teor de água devido à competição com as reações de craqueamento que normalmente geram gases não condensáveis por mecanismo que não produz água.

Ao comparar os testes na temperatura de 480 °C e variando a concentração de catalisador (teste 1 e 2), foi observado um pequeno aumento no teor de água com aumento da concentração de catalisador. O mesmo comportamento foi reportado por Chen *et al*., (2017) em que os autores investigaram o processo de pirólise de talos de algodão catalisado por CaO. Em seus estudos foi observado que o aumento da razão catalisador/biomassa apresentou um pequeno aumento na composição de água do material. Esse comportamento foi atribuído à

liberação de oxigênio na forma de água potencializado pelo CaO, que promoveu a desoxigenação do bio-óleo por meio do craqueamento secundário dos vapores pirolíticos. Desse modo, o aumento do teor de água pode estar associado com o mecanismo de desoxigenação do processo pirolítico nesta temperatura.

Além disso, apesar do pequeno aumento do teor de água com a adição do CaO, os resultados mostram que o bio-óleo ainda apresentou baixo teor de água quando comparados com bio-óleo oriundo de outros processos de pirólise (ISAHAK *et al*., 2012). Essa característica foi observada para os testes realizados em leito de jorro em basicamente todas as condições de processo.

Além disso, o processo de pirólise rápida visa à produção de bio-óleo com altos rendimentos de compostos combustíveis (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos), produtos químicos especiais (fenólicos), ou apenas matéria-prima para mistura com produtos das refinarias de petróleo (YILDIZ *et al*., 2016). O bio-óleo do bagaço de malte, apresentou características promissoras em sua composição. Devido à presença de hidrocarbonetos, baixo teor de água e alto poder calorífico, pode-se dizer que o bio-óleo produzido possui um bom potencial para uso como combustível. Também, pode ser aplicado como precursor para compostos na indústria química. Ademais, a adição do catalisador no processo de pirólise foi benéfica para a qualidade do bio-óleo visto que aumentou a concentração de hidrocarbonetos em detrimento da concentração de compostos oxigenados.

4.4.4 Caracterização do biogás

A Figura 4.28 apresenta a composição dos gases obtidos no processo de pirólise catalítica, nas condições intermediarias de temperatura de pirólise e concentração de catalisador, ou seja, 550°C e 25%, respectivamente. Os gases foram classificados de maneira similar ao bio-óleo com os principais grupos como hidrocarbonetos, oxigenados, heteroaromáticos e nitrogenados.

Os gases de pirólise são compostos principalmente por gases que não são recuperados como bio-óleo, gases não condensáveis como CO, CO_2, H_2 e CH_4 (Nasir *et al*., 2013). Esses resultados também foram reportados por Trubetskaya *et al*., (2023), em que os autores caracterizaram os gases produzidos no processo de pirólise em leito fluidizado de caroço de oliveira e madeira de pinho em temperatura de 500 e 600°C. Em seus estudos eles verificaram que os principais produtos foram gases não condensáveis como H_2, CO, CO_2, H_2S, CH_4 e hidrocarbonetos de cadeia curta (C_2H_2 e C_2H_4). No entanto, foi verificado que os gases

coletados na saída do precipitador eletrostático apresentaram majoritariamente compostos condensáveis.

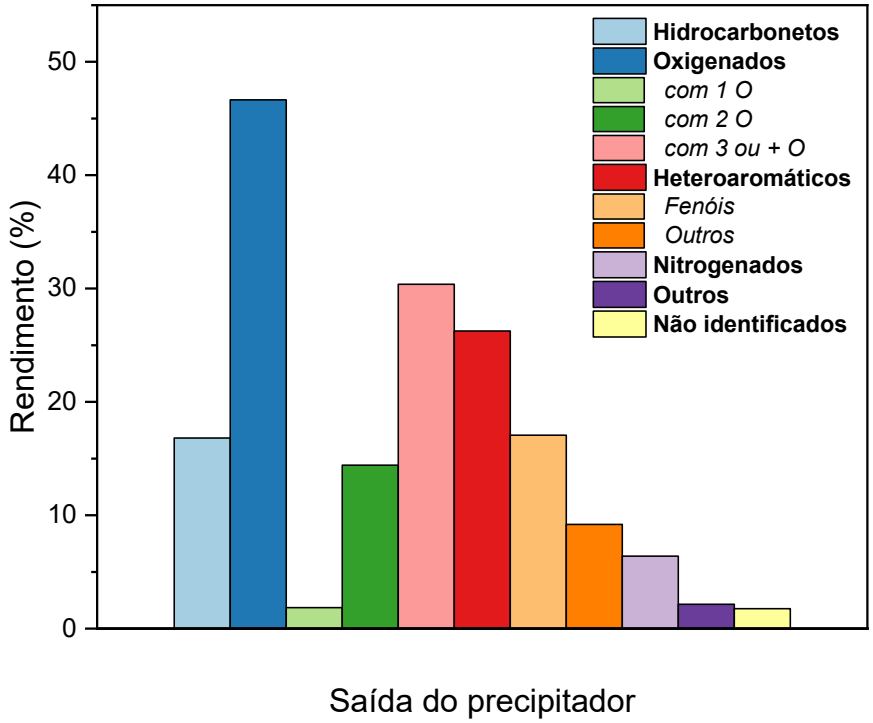


Figura 4.28: Composição dos gases na saída do precipitador eletrostático

Pode ser observado na Figura 4.28 que o produto gasoso apresentou um rendimento de hidrocarbonetos aromáticos de aproximadamente 17%, valores próximos ao rendimento de hidrocarbonetos do bio-óleo realizados nas mesmas condições experimentais (temperatura de pirólise de 550°C e concentração de catalisador de 25%). Além disso, os gases apresentaram um rendimento de compostos oxigenados e heteroaromáticos de 46 e 26%, respectivamente. Já a composição de gases não condensáveis não foram detectadas no GC/MS por apresentarem valores mínimos quando comparados com os gases condensáveis. Esses resultados corroboram com o menor rendimento de bio-óleo apresentado neste trabalho. Visto que, parte dos gases condensáveis não estão sendo recuperados no sistema de condensação. Assim, resultados melhores podem ser obtidos com a melhoria do sistema de condensação, como por exemplo a instalação de mais precipitadores eletrostáticos.

4.4.5 Efeito das variáveis independentes na pirólise não catalítica

Com base nas informações experimentais, realizou-se uma análise estatística para avaliar o efeito das variáveis independentes no rendimento dos produtos e na composição do

bio-óleo. Com isso, foram utilizadas técnicas de regressão para a obtenção de equações empíricas que descrevem o comportamento das respostas estudadas em função da temperatura de reação (X_5) e vazão de alimentação (X_6). A Equação (4.3) representa o modelo reduzido para rendimento líquido (R_L), com base na análise do quadro de ANOVA para as variáveis significativas ($p<0,10$). A equação apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,87 e está descrita na forma codificadas conforme as equações descritas no item 3.4.3.

$$\%\mathbf{R_L} = \mathbf{40,85 + 2,96X_5 - 3,07X_5^2 + 2,46X_6 - 6,82X_6^2} \quad \textbf{(4.3)}$$

Pela equação, observa-se que as variáveis estudadas apresentam efeitos significativos no rendimento do bio-óleo com influência na forma linear e quadrática. No entanto, a interação entre as variáveis X_5 (temperatura) e X_6 (vazão de alimentação) não foi significativa. Verifica-se que ambas as variáveis apresentam efeitos quadráticos no rendimento líquido. Para avaliar melhor um efeito das variáveis no rendimento líquido, foi construído a superfície de resposta mostrada na Figura 4.29.

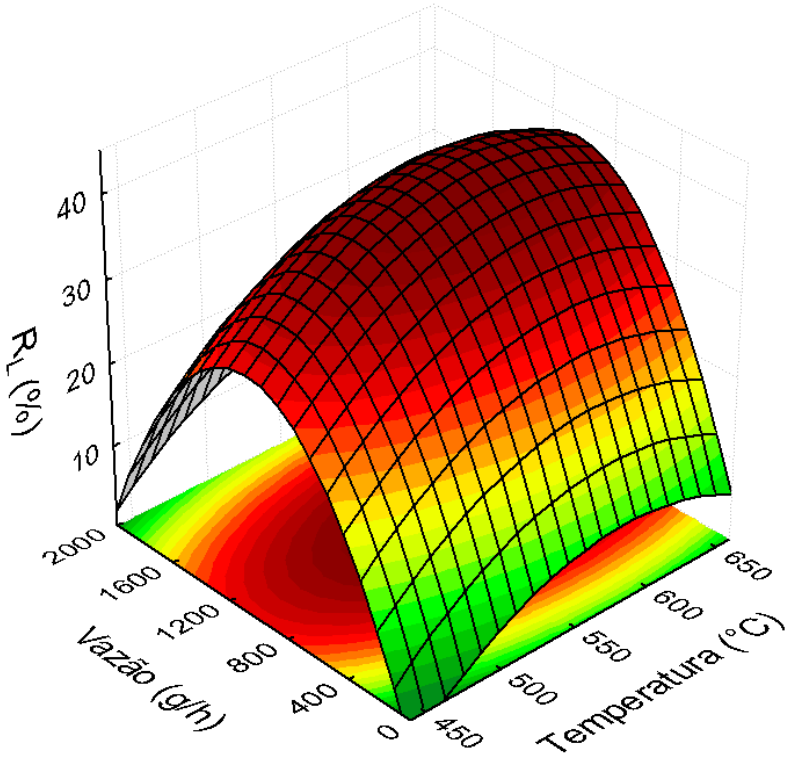


Figura 4.29: Superfície de resposta para o rendimento líquido em função da temperatura (X_5) e vazão de alimentação de biomassa (X_6)

Foi possível verificar que o rendimento líquido é favorecido em condições intermediárias de temperatura e vazão de alimentação. O baixo rendimento nas menores temperaturas pode ser associado à reação incompleta de pirólise do bagaço de malte. Esse comportamento é evidenciado na análise termogravimétrica do bagaço de malte, em que, a degradação da lignina ocorre em temperaturas superiores a 450°C. No entanto, o aumento de temperatura favorece a desvolatilização do bagaço de malte e potencializa reações secundarias como craqueamento e despolimerização. Assim, o aumento da temperatura favorece a formação de biogás em detrimento do bio-óleo e biocarvão (ALVAREZ *et al*., 2018; PARK *et al*., 2019a).

Amutio *et al*. (2012) avaliaram a influência da temperatura de pirólise de resíduo de madeira em reator de leito de jorro. Os autores estudaram a variação da temperatura de pirólise de 400 a 600°C e observaram comportamento similar para o rendimento de bio-óleo ao observado no presente trabalho. Foi constatado que o máximo rendimento ocorreu em temperatura média de 500°C, e esse comportamento está associado devido ao aumento de reações secundárias de craqueamento com o aumento da temperatura. Eles também relataram que em temperaturas baixas as reações de condensação são empobrecidas e isso reduz o rendimento líquido.

Ao analisar a influência da vazão de alimentação, é observa-se um comportamento similar à temperatura, em que, vazões intermediarias favorecem o rendimento líquido. Em altas vazões de alimentação, o contato entre o material inerte e a areia é dificultado, devido à maior quantidade de biomassa no sistema reacional. De acordo com Bridgwater (2012), para o máximo rendimento de bio-óleo é necessário que ocorram altas taxas de aquecimento e transferência de calor. Desse modo, altas vazões desfavorecem os mecanismos de transferência de calor e massa e, consequentemente, o rendimento líquido diminui. Já em vazões baixas de alimentação, existe o maior contato entre o material inerte e a biomassa. No entanto, o produto gerado fica exposto em condições de altas temperaturas por tempo maiores o que provoca o aumento das reações secundárias.

Em relação ao rendimento sólido (R_S), o modelo reduzido em função das variáveis codificadas é descrito pela Equação (4.4). Verifica-se que os efeitos significativos pela análise de ANOVA foram os efeitos lineares de X_5 e X_6 e o efeito quadrático de X_6. O modelo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,86.

$$\%\mathbf{R_S} = \mathbf{23,58 - 2,51X_5 - 0,75X_6 + 1,01X_6^2} \quad \textbf{(4.4)}$$

A superfície de resposta que descreve o comportamento do rendimento sólido está apresentada na Figura 4.30.

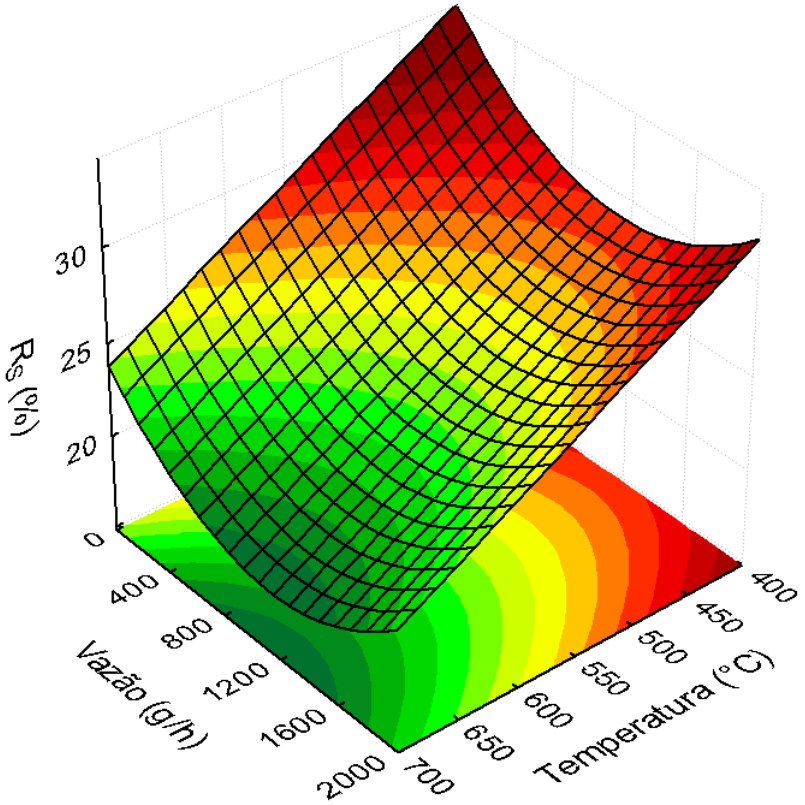


Figura 4.30: Superfície de resposta para o rendimento sólido em função da temperatura (X_5) e vazão de alimentação de biomassa (X_6)

Observa-se que o aumento da temperatura tem um efeito negativo no rendimento do produto sólido. Esse parâmetro pode ser representado pelo coeficiente linear negativo referente à temperatura (X_5) no modelo. Já para a vazão de alimentação (X_6) verifica-se que o efeito desta variável no rendimento sólido tem um comportamento não linear, sendo que essa influência é observada no modelo pelo coeficiente linear que tem efeito negativo, enquanto o coeficiente quadrático apresenta efeito positivo no rendimento. Verifica-se também que o efeito da temperatura tem maior intensidade quando comparado ao efeito da vazão.

De acordo com Park *et al*. (2019a), o decréscimo do rendimento com o aumento da temperatura ocorre devido à decomposição da matéria-prima e decomposição secundária do biocarvão formado. Essa tendência também foi reportada por Alvarez *et al*. (2014), em que o rendimento de biocarvão caiu de 32 para 25% com o acréscimo da temperatura de 400 para 450°C no processo de pirólise rápida da casca de arroz em reator de leiro de jorro. Esse comportamento também foi relatado por diversos autores em diferentes reatores (GAI *et al*., 2014; DOS SANTOS *et al*., 2019a; DOS SANTOS *et al*., 2019b).

Em relação à vazão de alimentação de biomassa, verificou-se que o rendimento sólido foi favorecido em altas e baixas vazões. Em altas vazões, o contato entre o material inerte e a biomassa ocorre de maneira menos acentuada, influenciando na decomposição do bagaço de malte. Nesses casos menos material é volatilizando. Para baixas vazões, também houve um pequeno aumento no rendimento sólido. Nessas condições, os vapores permanecem no reator em condições altas de temperatura e por tempos de residência maiores, o que pode causar o craqueamento secundário dos produtos primários (BRIDGWATER; MEIER e RADLEIN; 1999). Segundo Yildiz *et al*. (2013) curtos tempos de residência de vapor são imprescindíveis para evitar reações secundárias como condensação e oligomerização dentro do sistema reacional. Baixas vazões de alimentação potencializam reações secundárias que podem ocasionar repolimerização na superfície do carvão e, assim, aumentar o rendimento sólido.

O efeito do rendimento de hidrocarbonetos (R_H) na composição do bio-óleo é representado pelo modelo reduzido em função das variáveis codificadas que está descrito na Equação (4.5). Verifica-se que os efeitos significativos pela análise de ANOVA foram os efeitos lineares de X_1 e X_2 e a interação entre esses efeitos. O modelo apresentou coeficiente de correlação quadrático (R^2) de 0,85.

$$\%\mathbf{R_H} = \mathbf{10,11 + 3,16X_5 + 2,75X_6 + 3,08X_5X_6} \quad \textbf{(4.5)}$$

Foi construída uma superfície de resposta (Figura 4.31) para descrever melhor o efeito da temperatura (X_5) e vazão de alimentação (X_6) no rendimento de hidrocarbonetos.

É possível observar que o rendimento de hidrocarbonetos foi favorecido com o aumento da temperatura e da vazão de alimentação de biomassa. De acordo com Andrade *et al*. (2018), o aumento de hidrocarbonetos com o aumento da temperatura ocorre devido à desoxigenação ser favorecida em altas temperaturas. No entanto, essas condições são prejudiciais para o rendimento de bio-óleo. Com isso, foi realizado uma otimização multiresposta, visando maximizar tanto o rendimento do produto líquido, como da obtenção de hidrocarbonetos.

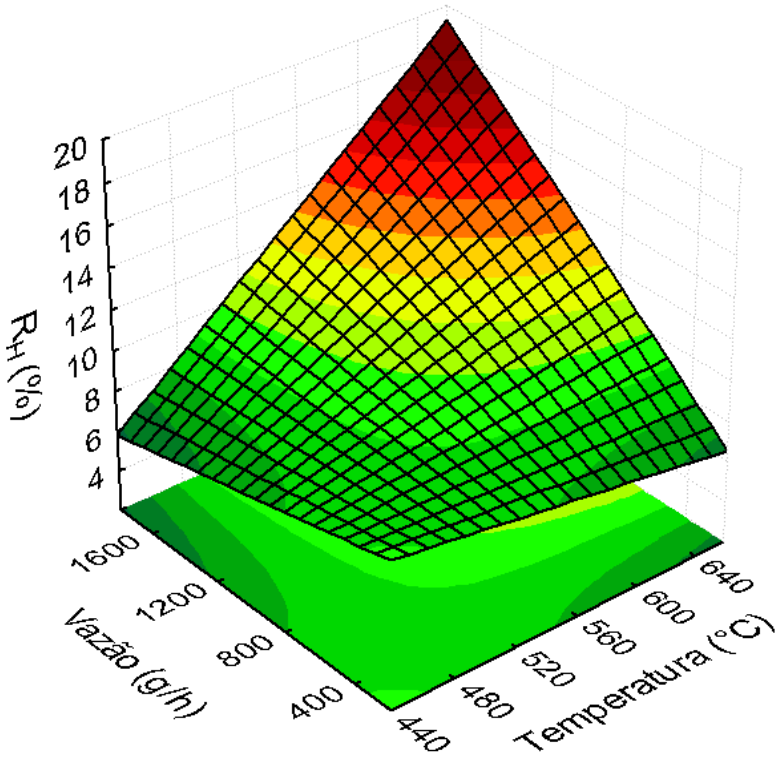


Figura 4.31: Superfície de resposta para o rendimento de hidrocarbonetos em função da temperatura (X_5) e vazão de alimentação de biomassa (X_6)

4.4.6 Otimização multivariável da pirólise não catalítica em leito de jorro

A maioria dos trabalhos reportados na literatura visa identificar as melhores condições do processo de pirólise avaliando somente o rendimento ou a qualidade de forma isolada. Sendo assim, a otimização realizada neste trabalho teve como objetivo de maximizar, simultaneamente, o rendimento de bio-óleo e a composição de hidrocarbonetos. Desse modo, por meio das respostas obtidas no planejamento experimental, foi realizado um estudo de otimização multiresposta usando a Função Desejabilidade descrita no item 3.6.

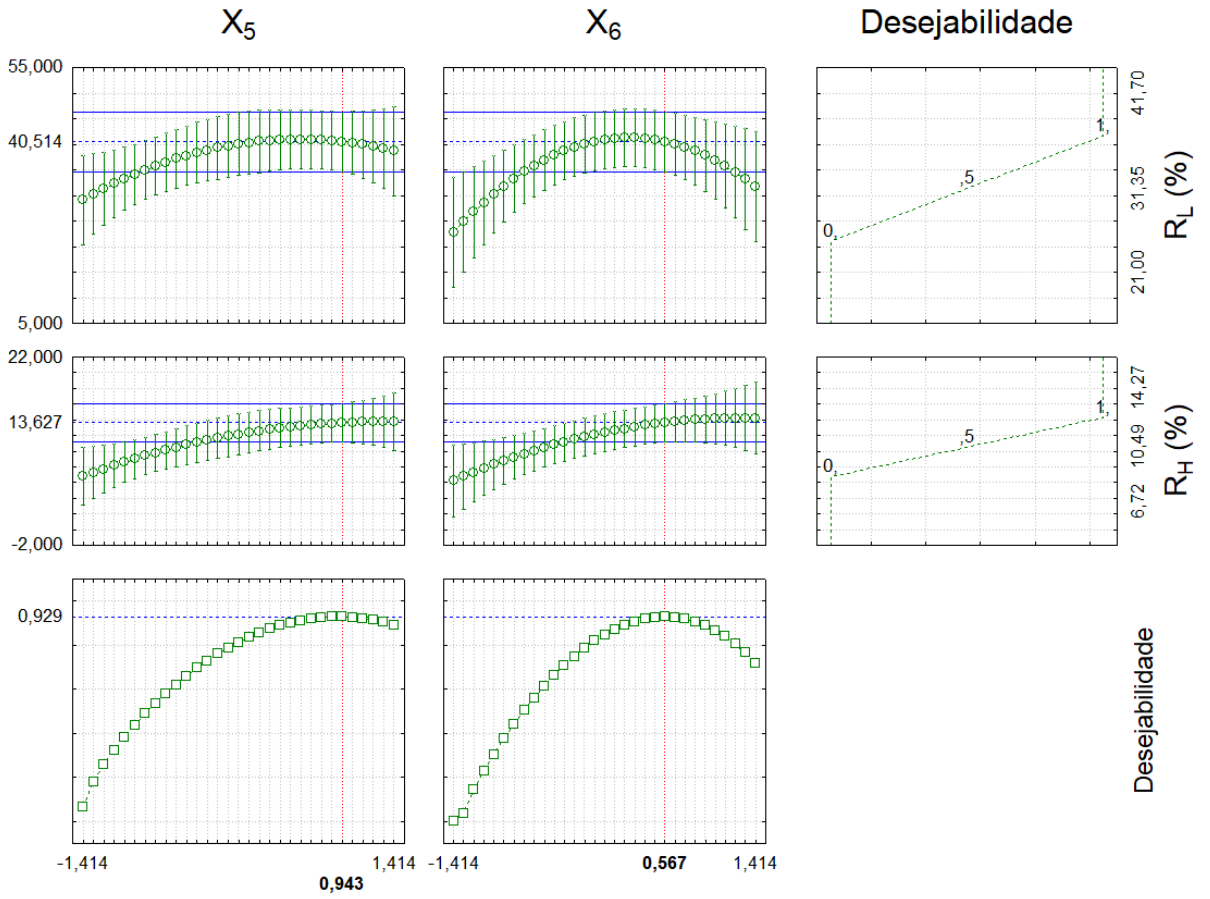


Figura 4.32: Análise da desejabilidade no processo de pirólise não catalítica em leito de jorro visando maximizar o rendimento líquido (R_L) e o rendimento de hidrocarbonetos (R_H)

A Figura 4.32 apresenta os perfis para as variáveis independentes temperatura (X_5) e vazão de alimentação de biomassa (X_6) em seus valores codificados, aplicados para maximizar as respostas de rendimento líquido (R_L) e o rendimento de hidrocarbonetos (R_H) no processo de pirólise rápida em leito de jorro.

Os valores codificados encontrados pela função desejabilidade, como ótimos para a temperatura e a vazão de alimentação foram 0,943 e 0,566, respectivamente. Assim, para essas condições prever um máximo rendimento de líquido de 40,51% e rendimento de hidrocarbonetos de 13,63 %, na temperatura ótima de 616°C e vazão de alimentação ótima de 1232 g/h. No entanto, verifica-se que para a temperatura (variável codificada X_5) foi encontrada uma ampla faixa de possíveis valores que apresentaram bons resultados. Visando à economia energética, optou-se por escolher o menor valor codificado de X_5 (0,282) que corresponde à menor temperatura na faixa de otimização. Os valores codificados e decodificado utilizados pelo estudo da função desejabilidade estão dispostos na Tabela 4.20.

Tabela 4.20: Condições ideias obtidas pelo estudo de otimização da pirólise não catalítica

Variável	Valor codificado	Variável	Valor decodificado
X_5	0,282	Temperatura	570°C
X_6	0,566	Vazão	1232 g/h

Com o objetivo de validar os resultados obtidos pela otimização multiresposta, foi realizado um teste confirmatório com os valores otimizados das variáveis. Os valores preditos pelo modelo para o rendimento de líquido (R_L) foi de 40,51% e rendimento de hidrocarbonetos (R_H) de 13,63%. Os resultados experimentais para a validação do modelo e os respectivos desvios são apresentados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21: Resultados experimentais e preditos no estudo de otimização

Resposta	Valor experimental	Valor Predito	Desvio
R_L (%)	41,8	40,51	1,29
R_H (%)	15,41	13,63	1,78

Observa-se que os resultados experimentais apresentaram valores próximos aos preditos pelo modelo com desvio de 1,29% e1,78%, para R_L e R_H, respectivamente. Dessa maneira, pode-se dizer que o modelo proposto pela função desejabilidade apresentou baixo desvio e boa concordância com os resultados experimentais. Assim, verifica que as equações de regressão apresentaram resultados satisfatório para descrever o processo de pirólise em leito de jorro na faixa estudada.

A Tabela 4.22 apresenta os compostos identificados no bio-óleo para o teste experimental no ponto ótimo. Os compostos foram separados em grupos de hidrocarbonetos, de oxigenados, de heteroaromáticos e de nitrogenados.

Tabela 4.22: Compostos identificados no bio-óleo da pirólise não catalítica do bagaço de malte em leito de jorro (Continua)

Compostos	Área (%)
Hidrocarbonetos	**15,41**
3-Tetradecene, (Z)-	1,41
Tetradecane	0,49
Pentadecane	3,39
3-Hexadecene, (Z)-	0,92
3-Octadecene, (E)-	0,43
9-Octadecene, (E)-	1,01

Compostos	Área (%)
1-Tetradecene	0,63
Hexadecane	0,46
Tetracosane	0,48
9-Eicosene, (E)-	0,39
1,E-11,Z-13-Octadecatriene	0,44
Heneicosane	0,57
Dodecane, 1-cyclopentyl-4-(3-cyclopentylpropyl)-	4,79
Oxigenados	**50,92**
Oxigenados com 1	
2-Nonenal, (E)-	2,85
2-Nonadecanone	0,4
Oxigenados com 2 O	
Acetic acid	1,98
2-Propanone, 1-hydroxy-	0,56
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	0,36
Hexadecanoic acid, methyl ester	0,55
n-Hexadecanoic acid	11,52
Octadecanoic acid, 2-propenyl ester	4,94
9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	0,42
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	21,4
Octadecanoic acid, 2-propenyl ester	2,62
Oxigenados com 3 ou + O	
1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	0,42
.beta.-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-	0,92
Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	1,98
Heteroaromáticos	**19,69**
Fenóis	
Phenol	1,37
Phenol, 2-methoxy-	0,42
Phenol, 2-methyl-	1,07
Phenol, 3-methyl-	3,19
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	0,6
Phenol, 2,6-dimethyl-	0,76
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	0,77
2-Methoxy-4-vinylphenol	5,31
Phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl)-, (E)-	1,09
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0,6
Furanos	
Furfural	0,52
2-Furanmethanol	0,93
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0,33
Benzofuran, 2,3-dihydro-	2,73
Nitrogenados	**8,05**
Hexadecanenitrile	1,65
Oleanitrile	0,55

Compostos	Área (%)
Benzyl nitrile	0,36
1H-Indole, 3-methyl-	0,44
N e O	
Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	0,66
5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine	0,58
Hexadecanamide	2,4
N-Methyldodecanamide	0,53
2-Methyliminoperhydro-1,3-oxazine	0,88
Não identificados	**5,93**

Foi observado que o bio-óleo realizado nas condições ideias apresentou hidrocarbonetos em sua composição, que são características desejáveis. Também foi verificado que o bio-óleo ainda apresenta altos rendimentos de compostos oxigenados que são prejudiciais para a qualidade como combustível. No entanto, vale ressaltar que estes resultados foram obtidos sem a presença de catalisadores para melhoria da qualidade do bio-óleo.

4.4.7 Efeito das variáveis independentes na pirólise catalítica

O modelo reduzido que descreve o comportamento do rendimento líquido (R_L) em função das variáveis codificadas está descrito na Equação (4.6). O modelo apresentou coeficiente de determinação (R^2) de 0,91 e efeitos significativos lineares de X_7 e X_8 e quadrático de X_7.com base na análise do quadro de ANOVA.

$$\%\mathbf{R_L} = \mathbf{41,26 + 1,44X_7 - 3,94\ X_7^2 + 1,91\ X_8} \quad \textbf{(4.6)}$$

Foi construída uma superfície de resposta (Figura 4.33) para descrever melhor o efeito da temperatura (X_7) e concentração de catalisador (X_8) no rendimento de hidrocarbonetos.

Os resultados mostram que o rendimento líquido é desfavorecido em maiores e menores temperaturas. O mesmo efeito foi observado para a temperatura de pirólise nos testes não catalíticos. O aumento da temperatura faz com que aumente os voláteis do processo e, consequentemente, gerando mais bio-óleo, mas atinge um máximo na temperatura intermediária. Esse comportamento é explicado pelo coeficiente positivo do parâmetro linear da temperatura (X_7). No entanto, ao elevar ainda mais a temperatura, o rendimento de bio-óleo é reduzido, devido ao efeito não linear da temperatura (X_7^2). Embora as condições de temperaturas elevadas favoreçam ainda mais a desvolatilização, as reações secundarias são mais

intensificadas, gerando, assim, mais compostos de pior condensação e não condensáveis (FU *et al.*, 2018).

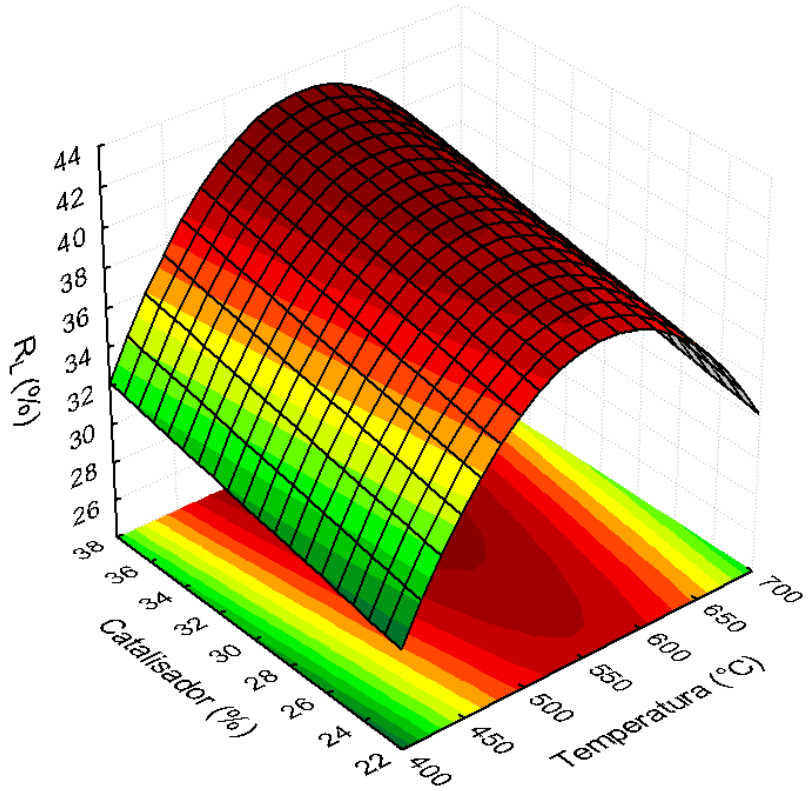


Figura 4.33: Superfície de resposta para o rendimento líquido em função temperatura (X_7) e concentração de catalisador (X_8)

Para o efeito do catalisador, foi observado um pequeno aumento no rendimento líquido com o aumento da concentração de catalisador, demostrado pelo coeficiente positivo da concentração (X_8). Assim, os maiores rendimentos são obtidos em maiores concentrações de catalisador.

O efeito das variáveis estudadas no rendimento de hidrocarbonetos (R_H) na composição do bio-óleo é descrito pelo modelo reduzido em função das variáveis codificadas na Equação (4.7). Verifica-se que os efeitos significativos pela análise de ANOVA foram os efeitos lineares de X_7 e X_8 e a interação entre esses efeitos. O modelo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,92.

$$\%\mathbf{R_H} = \mathbf{18,79 + 1,093X_7 + 8,85X_8 + 6,83X_7X_8} \quad \textbf{(4.7)}$$

A superfície de resposta que descreve o comportamento do rendimento de hidrocarbonetos no bio-óleo está apresentada na Figura 4.34.

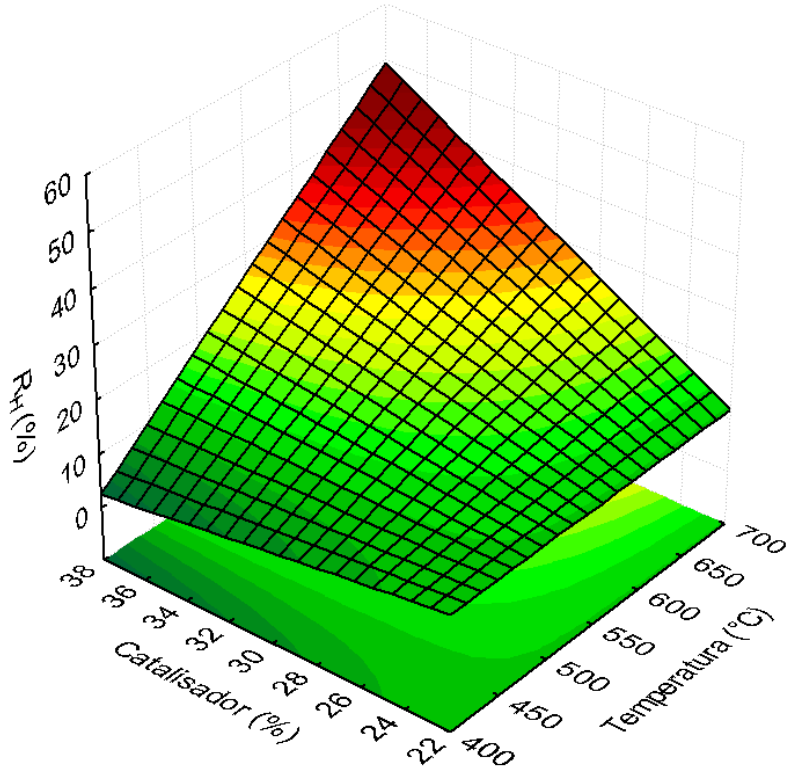


Figura 4.34: Superfície de resposta para o rendimento de hidrocarbonetos em função temperatura (X_7) e concentração de catalisador (X_8)

Os efeitos das variáveis estudadas no rendimento de hidrocarbonetos na pirólise catalítica em leito de jorro foram similares aos reportados na micropirólise. Verifica que o aumento da temperatura e concentração de catalisador foi benéfico para a produção de hidrocarbonetos.

O aumento do rendimento de hidrocarboneto com o aumento da temperatura (X_7) pode ser justificado pois nessas condições potencializa a degradação dos compostos lignocelulósico. Já para o aumento da concentração de catalisador (X_8), ocorre o aumento da conversão de hidrocarbonetos por meio das reações de desoxigenação no mecanismo de degradação dos compostos. A iteração entre esses efeitos é justificada devido o catalisador intensificar ainda mais a conversão de compostos em orgânicos leves e hidrocarbonetos (CHEN *et al*., 2019; ZHENG *et al*., 2022).

4.4.8 Otimização multivariável da pirólise catalítica em leito de jorro

A partir das respostas do planejamento experimental e as respectivas equações ajustadas foi realizado um estudo de otimização multiresposta usando a Função Desejabilidade. A Figura

4.35 apresenta os perfis para as variáveis independentes temperatura (X_7) e concentração de catalisador (X_8) em seus valores codificados, aplicados para maximizar simultaneamente as respostas de rendimento líquido (R_L) e o rendimento de hidrocarbonetos (R_H) no processo de pirólise catalítica em leito de jorro.

Os níveis das variáveis codificados encontrados como condições ótimas, considerando as duas repostas (R_L e R_H) simultaneamente foram de 0,660 e 1,414 para X_7 e X_8, respectivamente. Essas condições corresponde a temperatura de 596 °C e concentração de catalisador de 32%, que levam a um rendimento líquido predito de 42,14% com composição de hidrocarbonetos predita de 30,61% em rendimento.

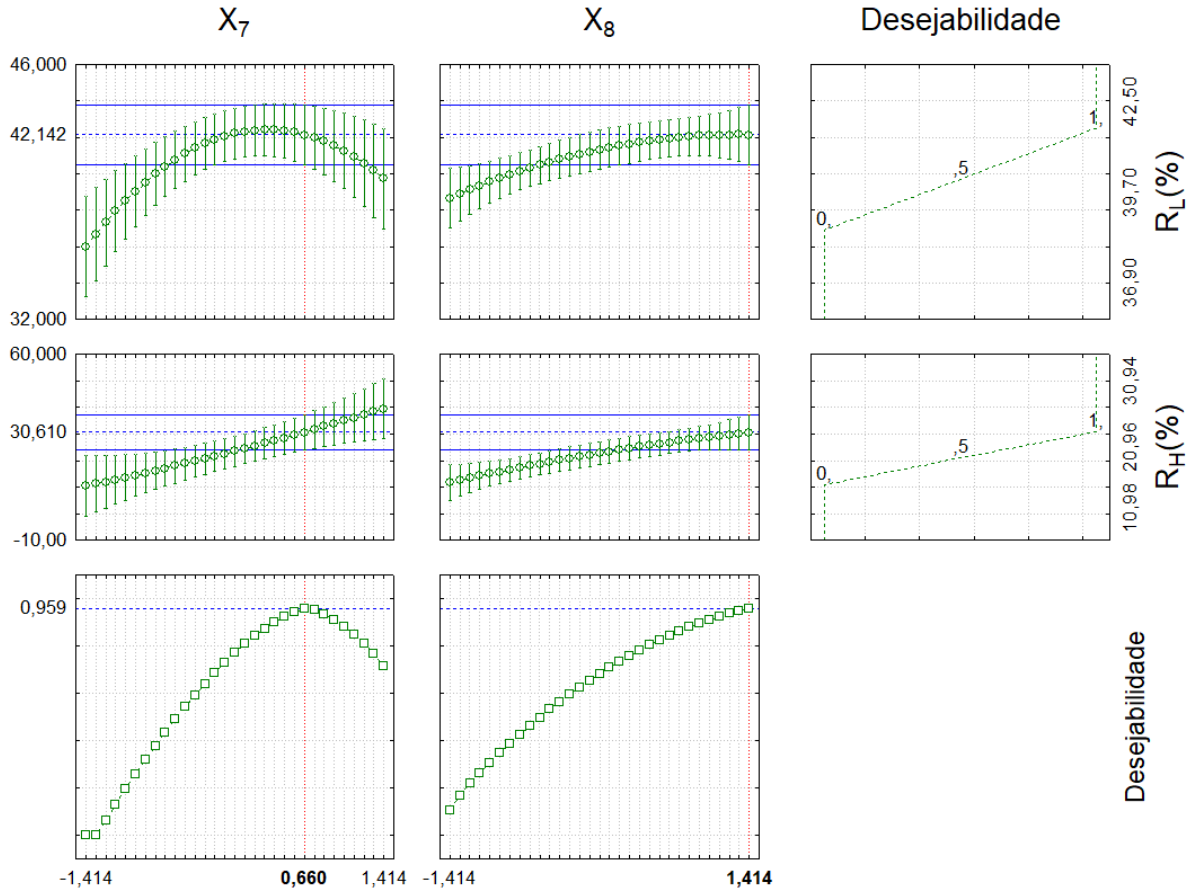


Figura 4.35: Análise da desejabilidade no processo de pirólise catalítica em leito de jorro visando maximizar o rendimento líquido (R_L) e o rendimento de hidrocarbonetos (R_H)

O teste experimental confirmatório para comparação com os valores preditos pela otimização multiresposta das variáveis foi realizado e os resultados experimentais encontrados estão apresentados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23: Resultados experimentais e preditos no estudo de otimização da pirólise catalítica

Resposta	Valor experimental	Valor Predito	Desvio
R_L (%)	42,50	42,14	0,36
R_H (%)	33,19	30,61	2,58

Foi verificado que o modelo apresentou baixos desvios em relação ao rendimento de bio-óleo e composição de hidrocarbonetos. Desse modo, pode-se concluir que as equações de regressões foram satisfatórias para descrever o comportamento do processo de pirólise catalítica do bagaço de malte, com o intuito de maximizar simultaneamente o rendimento líquido (R_L) e hidrocarbonetos (R_H).

A Tabela 4.24 apresenta os compostos identificados no bio-óleo para o teste experimental na condição ótima. Os compostos foram separados em grupos de hidrocarbonetos, de oxigenados, de heteroaromáticos e de nitrogenados.

Tabela 4.24: Compostos identificados no bio-óleo da pirólise catalítica do bagaço de malte em leito de jorro (Continua)

Compostos	Área (%)
Hidrocarbonetos	**33,19**
3-Tetradecene, (Z)-	2,93
Benzene, pentyl-	0,63
Benzene, hexyl-	0,68
Hexadecane	0,87
4-Tetradecene, (Z)-	5,52
Benzene, heptyl-	0,53
Benzene, 3-butenyl-	0,56
Pentadecane	6,96
3-Hexadecene, (Z)-	2,36
Cyclododecene, (Z)-	0,53
Hexadecane	0,94
3-Octadecene, (E)-	0,77
9-Octadecene, (E)-	2,06
1-Tetradecene	1,1
5,7-Dodecadiene, (Z,Z)-	2,28
Cyclooctene, 3-methyl-	0,9
Octadecane	1,13
Heptane, 2,6-diphenyl-3-methyl-	0,53
3-Eicosene, (E)-	0,53
Heneicosane	1,38
Oxigenados	**16,79**
Oxigenados com 1	

Compostos	Área (%)
1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl-	0,53
2-Nonadecanone	0,69
9,17-Octadecadienal, (Z)-	2,3
Oxigenados com 2 O	
Acetic acid	2,58
2-Propanone, 1-hydroxy-	0,74
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	0,49
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	0,73
Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	1,22
Octadecanoic acid, 2-propenyl ester	6,67
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	0,84
Oxigenados com 3 ou + O	
-	
Heteroaromáticos	**34,91**
Fenóis	
Phenol	2,2
Phenol, 2-methoxy-	0,73
Phenol, 2-methyl-	1,14
Phenol, 3-methyl-	6,47
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	1,09
Phenol, 2,6-dimethyl-	1,29
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	1,05
2-Methoxy-4-vinylphenol	10,72
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0,97
Furanos	
Furfural	1,09
2-Furanmethanol	1,29
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0,71
Benzofuran, 2,3-dihydro-	4,34
2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	0,55
Outros	
Benzyl nitrile	0,72
1H-Indole, 3-methyl-	0,55
Nitrogenados	**2,92**
Hexadecanenitrile	2,27
Oleanitrile	0,65
N e O	**6,64**
2-Methyliminoperhydro-1,3-oxazine	0,92
Hexadecanoic acid, 1-[[[(2-aminoethoxy)hydroxyphosphinyl]oxy]methyl]-1,2-ethanediyl ester	2,63
Hexadecanamide	2,99
Não identificados	**3,09**

Foi observado que a composição do bio-óleo na condição ótima apresentou majoritariamente hidrocarbonetos e heteroaromáticos. Além disso, foi verificado que o bio-óleo

apresentou baixo rendimento de oxigenados e a ausência de compostos com 3 ou mais oxigênio, que indica a efetiva desoxigenação com o uso do catalisador de óxido de cálcio.

4.4.9 Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior (PCS) da matéria-prima e dos produtos obtidos neste trabalho são mostrados na Tabela 4.25.

Tabela 4.25: Poder calorífico superior do bagaço de malte, biocarvão e bio-óleo

Material	**Poder Calorífico superior (MJ/Kg)**
Bagaço de Malte	19,8 ± 0,6
Biocarvão (não catalítico)	24,2 ± 0,5
Bio-óleo (não catalítico)	25,7 ± 0,2
Bio-óleo (catalítico)	28,2 ± 0,1

O biocarvão foi obtido na melhor condição do planejamento da pirólise em leito de jorro não catalítico, com temperatura de 570 °C e vazão de alimentação de 1232 g/h. O bio-óleo (não catalítico) foi analisando nas mesmas condições. O bio-óleo do processo catalítico, foi obtido na condição otimizada do processo de pirólise na temperatura de 596 °C e 32% de concentração de catalisador.

Tanto o biocarvão quanto o bio-óleo apresentaram maior poder calorífico em comparação com o bagaço de malte, indicando uma maior densidade energética dos produtos.

O biocarvão apresentou aumento de 22% de poder calorífico em relação à biomassa, esse comportamento pode ser justificado devido à redução de material volátil e aumento de carbono fixo decorrente do processo de pirólise. Além disso, de acordo com Guo *et al*. (2016), o biocarvão na faixa de 23,3 a 26,6 MJ/kg de poder calorífico indicam um combustível sólido a base de lignina. Assim, o biocarvão obtido neste trabalho é composto majoritariamente por lignina, visto que a maior parte da celulose e hemicelulose já foi degradada nessas condições de pirólise.

O bio-óleo (não catalítico) teve um ganho de densidade energética de 30 % com relação ao bagaço de malte, além disso, apresentou um maior poder calorífico quando comparados com o biocarvão. Isso pode ser justificado por conta da presença de compostos oxigenados na superfície do carvão que reduz o poder calorífico do material.

Para o bio-óleo (catalítico) foi observado um aumento de 42 % no poder calorífico e apresentou a maior densidade energética entre os produtos obtidos. Esse comportamento pode ser explicado por conta de desoxigenação promovida pela presença do catalisador no processo de pirólise (CHIRESHE, COLLARD e GÖRGENS, 2020).

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho a pirólise do bagaço de malte foi estudada com o intuito de avaliar a composição dos produtos e explorar as melhores condições de operação do processo. Também foi verificado a viabilidade da utilização de catalisadores para melhoramento da qualidade do bio-óleo via micropirólise foi verificada.

A caracterização do bagaço de malte mostrou propriedades desejáveis para o processo de pirólise, como alto teor de voláteis (82,20%) e baixo teor de cinzas (2,42%). Além disso, essa biomassa apresentou altas razões de H/C quando comparado com outras biomassas, indicativo de uma boa conversão de hidrocarbonetos no bio-óleo.

A temperatura apresentou influência na qualidade dos vapores pirolíticos nos testes de micropirólise. De modo que, o aumento da temperatura favoreceu a conversão de hidrocarbonetos e diminuição dos compostos oxigenados. Assim, o experimento realizado na temperatura de 750°C originou vapores pirolíticos com melhores características dos vapores pirolíticos. Já os testes de micropirólise catalítica mostraram que todos os catalisadores estudados conduziram ao aumento na formação de hidrocarbonetos. No entanto, os catalisadores à base de óxido de cálcio foram mais promissores no processo de desoxigenação e melhoria da qualidade dos vapores pirolíticos. Além disso, a adição de ferro ao catalisador à base de óxido de cálcio levou à maior formação de hidrocarbonetos.

Nos testes de pirólise não catalítica em leito de jorro, a aplicabilidade da conversão do bagaço de malte em produtos de maior valor agregado foi avaliada. Através de um planejamento experimental, os efeitos da temperatura e vazão de alimentação foram investigados. Os resultados mostram que o rendimento líquido, principal produto da pirólise rápida, foi favorecido em condições intermediarias de temperatura (550°C) e vazão de alimentação (960g/h). A caracterização do produto líquido por meio de GC/MS e Karl-Fisher mostrou que o bio-óleo produzido foi promissor, apresentando quantidades significativas de hidrocarbonetos e baixo teor de água. O estudo de otimização visou maximizar simultaneamente do rendimento de bio-óleo e o teor de hidrocarbonetos. Os resultados experimentais obtidos foram condizentes com a equação de predição obtida por técnica de regressão, atingindo valores de rendimento de

bio-óleo de 41,80% com teor de 15,41% de hidrocarbonetos, apresentando erros de 1,29 e 1,78%, respectivamente.

Os testes de pirólise catalítica em leito de jorro mostraram uma efetividade na adição de catalisador de óxido de cálcio na qualidade de bio-óleo, apresentando uma efetiva desoxigenação e aumento da concentração de hidrocarbonetos. O estudo de otimização mostrou que foi possível maximizar simultaneamente o rendimento líquido e hidrocarbonetos e obter resultados satisfatórios para estas importantes respostas do processo de pirólise catalítica do bagaço de malte. Os resultados obtidos na condição ótima foram de rendimento de bio-óleo de 42,80% com teor de 33,19% de hidrocarbonetos, apresentando erros de 0,36 e 2,58%, respectivamente, quando comparados com os respectivos valores preditos pelas equações propostas.

A caracterização do produto sólido demostrou um melhoramento nas propriedades do biocarvão quando comparados com o bagaço de malte. Além disso, apresentaram resultados promissores para a utilização como combustível devido ao seu poder calorífico de (23,71 MJ/kg) e propriedades similares aos carvões minerais. A caracterização do bio-óleo apresentou um aumento do poder calorífico 30% em relação matéria prima. Esse comportamento foi maior evidenciado com o uso do catalisador que aumentou para 42 % o poder calorífico em relação ao bagaço de malte. Além disso, o bio-óleo apresentou baixo teor de água que são características desejáveis na qualidade deste produto da pirólise. Todos esses resultados demostram a efetividade do processo de pirólise para conversão do bagaço de malte em biocombustíveis.

CAPÍTULO 6

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a esse estudo, são sugeridos para trabalhos futuros:

- Modificar o sistema de condensação, visando melhorar a coleta de bio-óleo, utilizando precipitadores em série;
- Estudar a influência de diferentes ângulos da sessão cônica do reator de leito de jorro, visando melhoramento no rendimento dos compostos pirolíticos;
- Avaliar a aplicação de leito catalítico com reciclo a fim de otimizar o processo de catálise e reaproveitamento do catalisador.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS

ABDELHADY, H. H.; ELAZAB, H. A.; EWAIS, E. M.; SABER, M.; EL-DEAB, M. S. Efficient catalytic production of biodiesel using nano-sized sugar beet agro-industrial waste. Fuel, v. 261, p. 116481, 2020. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116481.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (Brasil) - ANEEL. Atlas de energia Elétrica do brasil. 3. ed. 236p: ANEEL, 2008.

AGUADO, R.; OLAZAR, M.; SAN JOSÉ, M. J.; AGUIRRE, G.; BILBAO, J. Pyrolysis of Sawdust in a Conical Spouted Bed Reactor. Yields and Product Composition. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 39, n. 6, p. 1925–1933, 2000. https://doi.org/10.1021/ie990309v.

AKALIN, M. K.; KARAGÖZ, S. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 61, p. 11–16, 2014. https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.006.

AKOUESON, F.; CHBIB, C.; MONCHY, S.; PAUL-PONT, I.; DOYEN, P.; DEHAUT, A.; DUFLOS, G. Identification and quantification of plastic additives using pyrolysis-GC/MS: A review. Science of The Total Environment, v. 773, p. 145073, 2021. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145073.

ALMEIDA, A.; NETO, P.; PEREIRA, I.; RIBEIRO, A.; PILÃO, R. Effect of temperature on the gasification of olive bagasse particles. Journal of the Energy Institute, v. 92, n. 1, p. 153–160, 2019. https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.012.

ALTERARY, S.; MAREI, N. H. The Impact of Coal Fly Ash Purification on Its Antibacterial Activity. Minerals, v. 10, n. 11, p. 1002, 2020. https://doi.org/10.3390/min10111002.

ALVAREZ, J.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. Fuel, v. 159, p. 810–818, 2015. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.039.

ALVAREZ, J.; HOOSHDARAN, B.; CORTAZAR, M.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; FREIRE, F. B.; HAGHSHENASFARD, M.; HOSSEINI, S. H.; OLAZAR, M. Valorization of citrus wastes by fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. Fuel, v. 224, p. 111–120, 2018. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.028.

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

AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ALVAREZ, J.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Fast pyrolysis of eucalyptus waste in a conical spouted bed reactor. Bioresource Technology, v. 194, p. 225–232, 2015. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.030.

AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; ELORDI, G.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. Resources, Conservation and Recycling, v. 59, p. 23–31, 2012. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.002.

ANDRADE, L. A.; BARBOSA, J. M.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. A comparative study of the behavior of Chlamydomonas reinhardtii and Spirulina platensis in solar catalytic pyrolysis. International Journal of Energy Research, v. 44, n. 7, p. 5397–5411, 2020. https://doi.org/10.1002/er.5289.

ANDRADE, L. A.; BATISTA, F. R. X.; LIRA, T. S.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Characterization and product formation during the catalytic and non-catalytic pyrolysis of the green microalgae Chlamydomonas reinhardtii. Renewable Energy, v. 119, p. 731–740, 2018. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.056.

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

ANDRADE, Laiane Alves de. Pirólise solar catalítica de microalgas. 2018. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. DOI http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.792.

AQSHA, A.; TIJANI, M. M.; MOGHTADERI, B.; MAHINPEY, N. Catalytic pyrolysis of straw biomasses (wheat, flax, oat and barley) and the comparison of their product yields. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 125, p. 201–208, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.03.022.

ASADULLAH, M.; RAHMAN, M. A.; ALI, M. M.; RAHMAN, M. S.; MOTIN, M. A.; SULTAN, M. B.; ALAM, M. R. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. Fuel, v. 86, n. 16, p. 2514–2520, 2007. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.007.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D445: Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). West Conshohocken, PA. 2017. https://doi.org/10.1520/D0445-21.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM E1534-93: Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels, West Conshohocken, PA, 1998a. https://doi.org/10.1520/E1534-93R19.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM E871-82: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, West Conshohocken, PA, 1998c. https://doi.org/10.1520/E0871-82R19.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM E872-82: Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. ASTM International. West Conshohocken, PA, 1998b https://doi.org/10.1520/E0872-82R19.

ATUTXA, A.; AGUADO, R.; GAYUBO, A. G.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Kinetic Description of the Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor. Energy & Fuels, v. 19, n. 3, p. 765–774, 2005. https://doi.org/10.1021/ef040070h.

AUERSVALD, M.; MACEK, T.; SCHULZKE, T.; STAŠ, M.; ŠIMÁČEK, P. Influence of biomass type on the composition of bio-oils from ablative fast pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 150, p. 104838, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104838.

AWOGBEMI, O.; INAMBAO, F.; ONUH, E. I. Modification and characterization of chicken eggshell for possible catalytic applications. Heliyon, v. 6, n. 10, p. e05283, 2020. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05283.

AYODEJI, A. A.; MODUPE, O. E.; RASHEED, B.; AYODELE, J. M. Data on CaO and eggshell catalysts used for biodiesel production. Data in Brief, v. 19, p. 1466–1473, 2018. https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.06.028.

AZARGOHAR, R.; NANDA, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K.; SUTARTO, R. Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass. Fuel, v. 125, p. 90–100, 2014. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.083.

AZEEZ, A. M.; MEIER, D.; ODERMATT, J.; WILLNER, T. Fast Pyrolysis of African and European Lignocellulosic Biomasses Using Py-GC/MS and Fluidized Bed Reactor. Energy & Fuels, v. 24, n. 3, p. 2078–2085, 2010. https://doi.org/10.1021/ef9012856.

BALOGUN, A. O.; SOTOUDEHNIAKARANI, F.; MCDONALD, A. G. Thermo-kinetic, spectroscopic study of brewer's spent grains and characterisation of their pyrolysis

products. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 127, p. 8–16, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.09.009.

BANKS, S. W.; BRIDGWATER, A. V. Catalytic fast pyrolysis for improved liquid quality. In: Handbook of Biofuels Production. [S. l.]: Elsevier, 2016. p. 391–429. E-book. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100455-5.00014-X.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton: CRC Press, 2005. https://doi.org/10.1201/9781420028812

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

BASU, P. Combustion and Gasification in Fluidized Beds. 0 ed, CRC Press, E-book, 2006. https://doi.org/10.1201/9781420005158

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. Talanta, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019.

BIENIEK, A.; JERZAK, W.; SIERADZKA, M.; MIKA, Ł.; SZTEKLER, K.; MAGDZIARZ, A. Intermediate Pyrolysis of Brewer's Spent Grain: Impact of Gas Atmosphere. Energies, v. 15, n. 7, p. 2491, 2022. https://doi.org/10.3390/en15072491.

BOREL, L. D. M. S.; LIRA, T. S.; RIBEIRO, J. A.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. S. Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. Industrial Crops and Products, v. 121, p. 388–395, 2018. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.051

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

BORSELLA, E.; AGUADO, R.; DE STEFANIS, A.; OLAZAR, M. Comparison of catalytic performance of an iron-alumina pillared montmorillonite and HZSM-5 zeolite on a spouted bed reactor. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 130, p. 320–331, 2018. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.12.015.

BRANCA, C.; GIUDICIANNI, P.; DI BLASI, C. GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 42, n. 14, p. 3190–3202, 2003. https://doi.org/10.1021/ie030066d

BRIDGWATER, A. Fast pyrolysis processes for biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 4, n. 1, p. 1–73, 2000. https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6

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

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

BROCHIER, M. A.; CARVALHO, S. Aspectos ambientais, produtivos e econômicos do aproveitamento de resíduo úmido de cervejaria na alimentação de cordeiros em sistema de confinamento. Ciência e Agrotecnologia, v. 33, n. 5, p. 1392–1399, 2009. https://doi.org/10.1590/S1413-70542009000500028.

BROSSE, N.; DUFOUR, A.; MENG, X.; SUN, Q.; RAGAUSKAS, A. Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production: A fast-growing crop for biofuels and chemicals production. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 6, n. 5, p. 580–598, 2012. https://doi.org/10.1002/bbb.1353.

BROWN, S. L.; LATTIMER, B. Y. Transient gas-to-particle heat transfer measurements in a spouted bed. Experimental Thermal and Fluid Science, v. 44, p. 883–892, 2013. https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2012.10.004.

BURATTI, C.; BARBANERA, M.; LASCARO, E.; COTANA, F. Optimization of torrefaction conditions of coffee industry residues using desirability function approach. Waste Management, v. 73, p. 523–534, 2018. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.012.

CALIXTO, G. Q.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; BRAGA, R. M. Analytical pyrolysis (Py–GC/MS) of corn stover, bean pod, sugarcane bagasse, and pineapple crown leaves for biorefining. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 39, n. 1, p. 137–146, 2022. https://doi.org/10.1007/s43153-021-00099-1.

CAMPOS FRAGA, M. M.; LACERDA DE OLIVEIRA CAMPOS, B.; HENDRAWIDJAJA, H.; CARRIEL SCHMITT, C.; RAFFELT, K.; DAHMEN, N. Fast Pyrolysis Oil Upgrading via HDO with Fe-Promoted Nb2O5-Supported Pd-Based Catalysts. Energies, v. 15, n. 13, p. 4762, 2022. https://doi.org/10.3390/en15134762.

CAO, X. *et al*. Effects of Biomass Types and Carbonization Conditions on the Chemical Characteristics of Hydrochars. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 61, n. 39, p. 9401–9411, 2013. https://doi.org/10.1021/jf402345k.

CARDOSO, Cássia Regina. Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco. 2012. 216 f. Tese (Doutorado em Engenharias) -

Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012. DOI https://doi.org/10.14393/ufu.te.2012.68

CARVALHO, Wender Santana. Pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino: influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores. 2016. 230 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016. DOI https://doi.org/10.14393/ufu.te.2016.30

CASTELLO, D.; HE, S.; RUIZ, M. P.; WESTERHOF, R. J. M.; HEERES, H. J.; SESHAN, K.; KERSTEN, S. R. A. Is it possible to increase the oil yield of catalytic pyrolysis of biomass? A study using commercially-available acid and basic catalysts in *ex situ* and in-situ modus. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 137, p. 77–85, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.11.012.

ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment. 1. ed. [S. l.]: Wiley, 2011. E-book. https://doi.org/10.1002/9783527639441.

CHAN, X.; PU, T.; CHEN, X.; JAMES, A.; LEE, J.; PARISE, J. B.; KIM, D. H.; KIM, T. Effect of niobium oxide phase on the furfuryl alcohol dehydration. Catalysis Communications, v. 97, p. 65–69, 2017. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.019.

CHAN, Y. H. *et al.,* Fractionation and extraction of bio-oil for production of greener fuel and value-added chemicals: Recent advances and future prospects. Chemical Engineering Journal, v. 397, p. 125406, 2020. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125406.

CHEN, J. *et al.,* A review of biomass burning: Emissions and impacts on air quality, health and climate in China. Science of The Total Environment, v. 579, p. 1000–1034, 2017. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.025.

CHEN, L.; LIAO, Y.; GUO, Z.; CAO, Y.; MA, X. Products distribution and generation pathway of cellulose pyrolysis. Journal of Cleaner Production, v. 232, p. 1309–1320, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.026.

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

CHEN, W.-H.; WANG, C.-W.; ONG, H. C.; SHOW, P. L.; HSIEH, T.-H. Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. Fuel, v. 258, p. 116168, 2019. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116168.

CHEN, X.; CHEN, Y.; YANG, H.; CHEN, W.; WANG, X.; CHEN, H. Fast pyrolysis of cotton stalk biomass using calcium oxide. Bioresource Technology, v. 233, p. 15–20, 2017. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.070.

CHEN, X.; LI, S.; LIU, Z.; CAI, N.; XIA, S.; CHEN, W.; YANG, H.; CHEN, Y.; WANG, X.; LIU, W.; CHEN, H. Negative-carbon pyrolysis of biomass (NCPB) over CaO originated from carbide slag for on-line upgrading of pyrolysis gas and bio-oil. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 156, p. 105063, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105063.

CHEN, X.; LI, S.; LIU, Z.; CHEN, Y.; YANG, H.; WANG, X.; CHE, Q.; CHEN, W.; CHEN, H. Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO. Bioresource Technology, v. 287, p. 121493, 2019. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121493.

CHEN, X.; LIU, Z.; CHEN, W.; YANG, H.; CHEN, H. Catalytic pyrolysis of cotton stalk to produce aromatic hydrocarbons over Fe modified CaO catalysts and ZSM-5. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 166, p. 105635, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105635.

CHEN, Z.; HU, M.; ZHU, X.; GUO, D.; LIU, S.; HU, Z.; XIAO, B.; WANG, J.; LAGHARI, M. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. Bioresource Technology, v. 192, p. 441–450, 2015. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.062.

CHIRESHE, F.; COLLARD, F.-X.; GÖRGENS, J. F. Production of an upgraded bio-oil with minimal water content by catalytic pyrolysis: Optimisation and comparison of CaO and MgO performances. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 146, p. 104751, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104751.

COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: MEYERS, R. A. (org.). Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. p. a5606. E-book. https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606.

CONWAY, J. Global beer production 1998-2021. Statista GmbH, Hamburg, Germany, 2022. https://www.statista.com/statistics/270275/worldwidebeer-production

COOMBES, M. J.; OLIVIER, E. J.; PRESTAT, E.; HAIGH, S. J.; DU PLESSIS, E.; NEETHLING, J. H. Iron-silica interaction during reduction of precipitated silica-promoted iron oxides using in situ XRD and TEM. Applied Catalysis A: General, v. 613, p. 118031, 2021. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118031.

CORREIA, L. M.; SABOYA, R. M. A.; DE SOUSA CAMPELO, N.; CECILIA, J. A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE, C. L.; VIEIRA, R. S. Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. Bioresource Technology, v. 151, p. 207–213, 2014. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.046.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, S. E.; AYARZA, J. A. C. Biomassa para Energia: Biomassa no Brasil e no Mundo. Campinas: Editora Unicamp, p. 733, 2008.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. Energy & Fuels, v. 18, n. 2, p. 590–598, 2004. https://doi.org/10.1021/ef034067u.

DABROS, T. M. H.; STUMMANN, M. Z.; HØJ, M.; JENSEN, P. A.; GRUNWALDT, J.-D.; GABRIELSEN, J.; MORTENSEN, P. M.; JENSEN, A. D. Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydropyrolysis. Progress in Energy and Combustion Science, v. 68, p. 268–309, 2018. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.05.002.

DAI, L.; ZHOU, N.; LI, H.; DENG, W.; CHENG, Y.; WANG, Y.; LIU, Y.; COBB, K.; LEI, H.; CHEN, P.; RUAN, R. Recent advances in improving lignocellulosic biomass-based bio-oil production. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 149, p. 104845, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104845.

DE PAULA, A. C. O.; HENRÍQUEZ, J. R.; FIGUEIREDO, F. A. B. Dimensioning a Cyclone Separator for Circulating Fluidized Bed Gasifier: Validation of a Procedure. Heat Transfer Engineering, v. 41, n. 15–16, p. 1305–1314, 2020. https://doi.org/10.1080/01457632.2019.1628505.

DE REZENDE LOCATEL, W.; LAURENTI, D.; SCHUURMAN, Y.; GUILHAUME, N. Ex-situ catalytic upgrading of pyrolysis vapors using mixed metal oxides. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 158, p. 105241, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105241.

DELANNOY, L.; EL HASSAN, N.; MUSI, A.; LE TO, N. N.; KRAFFT, J.-M.; LOUIS, C. Preparation of Supported Gold Nanoparticles by a Modified Incipient Wetness Impregnation Method. The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 45, p. 22471–22478, 2006. https://doi.org/10.1021/jp062130l.

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

DESSÌ, F.; MUREDDU, M.; FERRARA, F.; PETTINAU, A. A comprehensive pathway on the determination of the kinetic triplet and the reaction mechanism of brewer's spent grain and beech wood chips pyrolysis. Renewable Energy, v. 190, p. 548–559, 2022. https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.03.084.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. Renewable Energy, v. 129, p. 695–716, 2018. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035.

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

DOS SANTOS, K. J. L.; DE SOUZA DOS SANTOS, G. E.; DE SÁ, Í. M. G. L.; DE CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I.; MEILI, L.; DA SILVA DUARTE, J. L.; BISPO, M. D.; DOTTO, G. L. Syagrus oleracea–activated carbon prepared by vacuum pyrolysis for methylene blue adsorption. Environmental Science and Pollution Research, v. 26, n. 16, p. 16470–16481, 2019a. https://doi.org/10.1007/s11356-019-05083-4.

DOS SANTOS, K. J. L.; DOS SANTOS, G. E. de S.; DE SÁ, Í. M. G. L.; IDE, A. H.; DUARTE, J. L. da S.; DE CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I.; MEILI, L. Wodyetia bifurcata biochar for methylene blue removal from aqueous matrix. Bioresource Technology, v. 293, p. 122093, 2019b. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122093.

DOUMER, M. E.; ARÍZAGA, G. G. C.; SILVA, D. A. da; YAMAMOTO, C. I.; NOVOTNY, E. H.; SANTOS, J. M.; SANTOS, L. O. dos; WISNIEWSKI, A.; ANDRADE, J. B. de; MANGRICH, A. S. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 113, p. 434–443, 2015. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.006.

DOWNIE, A., CROSKY, A. AND MUNROE, P. Physical Properties of Biochar. In J. Lehmann, & S. Joseph (Eds.), Biochar for Environmental Management: science and technology, 5 ed., pp. 13-29. 2009.

DU, W.; ZHANG, L.; ZHANG, B.; BAO, S.; XU, J.; WEI, W.; BAO, X. Flow regime transition and hydrodynamics of spouted beds with binary mixtures. Powder Technology, v. 281, p. 138–150, 2015. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.04.077.

DUTTA, A.; SCHAIDLE, J. A.; HUMBIRD, D.; BADDOUR, F. G.; SAHIR, A. Conceptual Process Design and Techno-Economic Assessment of *Ex situ* Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: A Fixed Bed Reactor Implementation Scenario for Future Feasibility. Topics in Catalysis, v. 59, n. 1, p. 2–18, 2016. https://doi.org/10.1007/s11244-015-0500-z.

ERANS, M.; MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J. Calcium looping sorbents for CO2 capture. Applied Energy, v. 180, p. 722–742, 2016. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.074.

ERKIAGA, A.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Influence of operating conditions on the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor. Chemical Engineering Journal, v. 237, p. 259–267, 2014. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.018.

ESCALANTE, J.; CHEN, W.-H.; TABATABAEI, M.; HOANG, A. T.; KWON, E. E.; ANDREW LIN, K.-Y.; SARAVANAKUMAR, A. 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, v. 169, p. 112914, 2022. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112914.

EUBANK, W. R. Calcination Studies of Magnesium Oxides. Journal of the American Ceramic Society, v. 34, n. 8, p. 225–229, 1951. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb11644.x.

FAN, L. *et al*. In-situ and *ex situ* catalytic upgrading of vapors from microwave-assisted pyrolysis of lignin. Bioresource Technology, v. 247, p. 851–858, 2018. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.200.

FERNANDEZ-AKARREGI, A. R.; MAKIBAR, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; OLAZAR, M. Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25kg/h) for biomass fast pyrolysis. Fuel Processing Technology, v. 112, p. 48–56, 2013. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.02.022.

FRANCISKI, M. A.; PERES, E. C.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTO, E. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Development of CO2 activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. Waste Management, v. 78, p. 630–638, 2018. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.040.

FREIRE, M. N.; HOLANDA, J. N. F. Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste. Cerâmica, v. 52, n. 324, p. 240–244, 2006. https://doi.org/10.1590/S0366-69132006000400004.

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

GAI, X.; WANG, H.; LIU, J.; ZHAI, L.; LIU, S.; REN, T.; LIU, H. Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. PLOS ONE, v. 9, n. 12, p. e113888, 2014. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113888.

GAMLIEL, D. P.; DU, S.; BOLLAS, G. M.; VALLA, J. A. Investigation of *in situ* and *ex situ* catalytic pyrolysis of miscanthus × giganteus using a PyGC–MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor. Bioresource Technology, v. 191, p. 187–196, 2015. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.129.

GELDART, D.; ABRAHAMSEN, A. R. Homogeneous fluidization of fine powders using various gases and pressures. Powder Technology, v. 19, n. 1, p. 133–136, 1978. https://doi.org/10.1016/0032-5910(78)80084-9.

GOLLAKOTA, A. R. K.; REDDY, M.; SUBRAMANYAM, M. D.; KISHORE, N. A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 58, p. 1543–1568, 2016. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.180.

GOOTY, A, T.; LI, D.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. Fractional condensation of bio-oil vapors produced from birch bark pyrolysis. Separation and Purification Technology, v. 124, p. 81–88, 2014. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.003.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, n. 2, p. 504–517, 2008. https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014.

GUO, S.; DONG, X.; WU, T.; ZHU, C. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties. Energy Conversion and Management, v. 123, p. 95–103, 2016. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.029.

GUPTA, J.; PAPADIKIS, K.; KONYSHEVA, E. Yu.; LIN, Y.; KOZHEVNIKOV, I. V.; LI, J. CaO catalyst for multi-route conversion of oakwood biomass to value-added chemicals and fuel precursors in fast pyrolysis. Applied Catalysis B: Environmental, v. 285, p. 119858, 2021. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119858.

HE, Y.; DIETRICH, A. M.; JIN, Q.; LIN, T.; YU, D.; HUANG, H. Cellulose adsorbent produced from the processing waste of brewer's spent grain for efficient removal of Mn and Pb from contaminated water. Food and Bioproducts Processing, v. 135, p. 227–237, 2022. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2022.08.005.

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. Journal of Environmental Management, v. 92, n. 1, p. 223–228, 2011. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.008.

HU, B.; WANG, K.; WU, L.; YU, S.-H.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M.-M. Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. Advanced Materials, v. 22, n. 7, p. 813–828, 2010. https://doi.org/10.1002/adma.200902812.

HU, D.; ZENG, X.; WANG, F.; HAN, Z.; DING, F.; YUE, J.; XU, G. Release behavior and generation kinetics of gas product during rice husk pyrolysis in a micro spouted bed reactor. Fuel, v. 287, p. 119417, 2021. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119417.

HUANG, H.; YUAN, X.; ZENG, G.; WANG, J.; LI, H.; ZHOU, C.; PEI, X.; YOU, Q.; CHEN, L. Thermochemical liquefaction characteristics of microalgae in sub- and supercritical ethanol. Fuel Processing Technology, v. 92, n. 1, p. 147–153, 2011. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.018.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. Chemical Reviews, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006. https://doi.org/10.1021/cr068360d.

IBRAHIM, J. E. F. M.; KOTOVA, O. B.; SUN, S.; KUROVICS, E.; TIHTIH, M.; GÖMZE, L. A. Preparation of innovative eco-efficient composite bricks based on zeolite-poor rock and Hen's eggshell. Journal of Building Engineering, v. 45, p. 103491, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103491.

IISA, K.; FRENCH, R. J.; ORTON, K. A.; YUNG, M. M.; JOHNSON, D. K.; TEN DAM, J.; WATSON, M. J.; NIMLOS, M. R. *In situ* and *ex situ* Catalytic Pyrolysis of Pine in a Bench-Scale Fluidized Bed Reactor System. Energy & Fuels, v. 30, n. 3, p. 2144–2157, 2016. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02165.

ISAHAK, W. N. R. W.; HISHAM, M. W. M.; YARMO, M. A.; YUN HIN, T. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, n. 8, p. 5910–5923, 2012. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039.

ISLAM, S. F.; HAWKINS, S. M.; MEYER, J. L. L.; SHARMAN, A. R. C. Evaluation of different particle size distribution and morphology characterization techniques. Additive Manufacturing Letters, v. 3, p. 100077, 2022. https://doi.org/10.1016/j.addlet.2022.100077.

JIANG, H.; WU, Y.; FAN, H.; JI, J. Hydrogen Production from Biomass Pyrolysis in Molten Alkali. AASRI Procedia, v. 3, p. 217–223, 2012. https://doi.org/10.1016/j.aasri.2012.11.036.

JORDAN, R. A.; CORTEZ, L. A. B.; PEREZ, J. M. M.; MESA, H. R. M.; ROCHA, J. D. Operacionalização de Uma Planta de Pirólise Rápida de Biomassa com Reator de Leito

Fluidizado. Revista Engenharia na Agricultura - REVENG, v. 18, n. 6, p. 472–479, 2010. https://doi.org/10.13083/1414-3984.v18n06a02.

KACZOR, Z.; BULIŃSKI, Z.; WERLE, S. Modelling approaches to waste biomass pyrolysis: a review. Renewable Energy, v. 159, p. 427–443, 2020. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.110.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. Applied Energy, v. 135, p. 182–191, 2014. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.094.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 57, p. 1126–1140, 2016. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185.

KAREKEZI, S., LATA, K., COELHO, S. T. Traditional Biomass Energy. Improving its Use and Moving to Modern Energy Use. Thematic Background Paper January 2004.

KERSTEN, S. R. A.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; LEFFERTS, L.; SESHAN, K. Options for Catalysis in the Thermochemical Conversion of Biomass into Fuels. In: CENTI, G.; VAN SANTEN, R. A. (org.). Catalysis for Renewables. 1. ed. [S. l.]: Wiley, 2007. p. 119–145. E-book. https://doi.org/10.1002/9783527621118.ch6.

KIM, T.-H.; CHOI, M. K.; CHOI, H. S. Biomass fast pyrolysis prediction model through data-based prediction models coupling with CPFD simulation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 162, p. 105448, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105448.

KIMURA, Lygia Maestri. Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009. https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15138

LAPPAS, A. A.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S.; STEFANIDIS, S. D. Catalytic pyrolysis of biomass for transportation fuels: Catalytic pyrolysis of biomass for transportation fuels. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, v. 1, n. 3, p. 285–297, 2012. https://doi.org/10.1002/wene.16.

LEE, H. W.; JEONG, H.; JU, Y.-M.; LEE, S. M. Upgrading of bio-oil by *ex situ* catalytic pyrolysis and in-line esterification in fluidized bed reactor. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 37, n. 7, p. 1174–1180, 2020. https://doi.org/10.1007/s11814-020-0527-0.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, v. 11, n. 2, p. 403–427, 2006. https://doi.org/10.1007/s11027-005-9006-5.

LEWANDOWSKI, W. M.; JANUSZEWICZ, K.; KOSAKOWSKI, W. Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type—A review. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 140, p. 25–53, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.018.

LI, T.; SU, J.; WANG, C.; WATANABE, A.; TERAMAE, N.; OHTANI, H.; WANG, K. Advances in the development and application of analytical pyrolysis in biomass research: A review. Energy Conversion and Management, v. 271, p. 116302, 2022. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116302.

LIBRA, J. A.; RO, K. S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M.-M.; FÜHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K.-H. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. Biofuels, v. 2, n. 1, p. 71–106, 2011. https://doi.org/10.4155/bfs.10.81.

LIU, C.; WANG, H.; KARIM, A. M.; SUN, J.; WANG, Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. Chem. Soc. Rev., v. 43, n. 22, p. 7594–7623, 2014. https://doi.org/10.1039/C3CS60414D.

LIU, Q.; WANG, S.; ZHENG, Y.; LUO, Z.; CEN, K. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 82, n. 1, p. 170–177, 2008. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.007.

LIU, R.; SARKER, M.; RAHMAN, Md. M.; LI, C.; CHAI, M.; NISHU; COTILLON, R.; SCOTT, N. R. 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, v. 80, p. 100852, 2020. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100852

LIU, Y.; WU, S.; ZHANG, H.; XIAO, R. Fast pyrolysis of torrefied holocellulose for producing long-chain ether precursors in a fluidized bed. Bioresource Technology, v. 341, p. 125770, 2021. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125770.

LOPES, C. S.; DE PÁDUA, T. F.; DO CARMO FERREIRA, M.; FREIRE, J. T. Influence of the Entrance Configuration on the Performance of a Non-Mechanical Solid Feeding Device for a Pneumatic Dryer. Drying Technology, v. 29, n. 10, p. 1186–1194, 2011. https://doi.org/10.1080/07373937.2011.575495.

LÓPEZ, G.; OLAZAR, M.; AGUADO, R.; BILBAO, J. Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor. Fuel, v. 89, n. 8, p. 1946–1952, 2010. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.029.

LORENTE, A.; REMÓN, J.; BUDARIN, V. L.; SÁNCHEZ-VERDÚ, P.; MORENO, A.; CLARK, J. H. Analysis and optimisation of a novel "bio-brewery" approach: Production of bio-fuels and bio-chemicals by microwave-assisted, hydrothermal liquefaction of brewers' spent grains. Energy Conversion and Management, v. 185, p. 410–430, 2019. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.111.

LU, Q.; YANG, X.; DONG, C.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; ZHU, X. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 92, n. 2, p. 430–438, 2011. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006.

LU, Q.; ZHANG, Z.; YANG, X.; DONG, C.; ZHU, X. Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K3PO4 to produce phenolic compounds: Analytical Py-GC/MS study. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 104, p. 139–145, 2013. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.011.

LU, Q.; ZHANG, Z.-F.; DONG, C.-Q.; ZHU, X.-F. Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors with Nano Metal Oxides: An Analytical Py-GC/MS Study. Energies, v. 3, n. 11, p. 1805–1820, 2010. https://doi.org/10.3390/en3111805.

LUO, G.; CHANDLER, D. S.; ANJOS, L. C. A.; ENG, R. J.; JIA, P.; RESENDE, F. L. P. Pyrolysis of whole wood chips and rods in a novel ablative reactor. Fuel, v. 194, p. 229–238, 2017. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.010.

LYNCH, K. M.; STEFFEN, E. J.; ARENDT, E. K. Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health. Journal of the Institute of Brewing, v. 122, n. 4, p. 553–568, 2016. https://doi.org/10.1002/jib.363.

MA, Z.; SUN, Q.; YE, J.; YAO, Q.; ZHAO, C. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 117, p. 116–124, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.007.

MAKIBAR, J.; FERNANDEZ-AKARREGI, A. R.; ALAVA, I.; CUEVA, F.; LOPEZ, G.; OLAZAR, M. Investigations on heat transfer and hydrodynamics under pyrolysis conditions of a pilot-plant draft tube conical spouted bed reactor. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 50, n. 8, p. 790–798, 2011. https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.05.013.

MAKKAWI, Y.; EL SAYED, Y.; SALIH, M.; NANCARROW, P.; BANKS, S.; BRIDGWATER, T. Fast pyrolysis of date palm (Phoenix dactylifera) waste in a bubbling fluidized bed reactor. Renewable Energy, v. 143, p. 719–730, 2019. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.028.

MANERA, A. P.; ORES, J. D. C.; RIBEIRO, V. A.; RODRIGUES, M. I.; KALIL, S. J.; MAUGERI FILHO, F. Utilização de resíduos agroindustriais em processo biotecnológico para produção de Beta-galactosidase de Kluyveromyces marxianus CCT 7082. Acta Scientiarum. Technology, v. 33, n. 2, p. 155–161, 2011. https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v33i2.9919.

MARCULESCU, C.; CIUTA, S. Wine industry waste thermal processing for derived fuel properties improvement. Renewable Energy, v. 57, p. 645–652, 2013. https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.02.028.

MARTINS, Marcus Paulo Barbosa. Pirólise solar catalítica com o uso de lentes de Fresnel. 2020. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. DOI http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.696.

MASCHIO, L. J.; PEREIRA, P. H. F.; DA SILVA, M. L. C. P. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium oxide hybrid. Carbohydrate Polymers, v. 89, n. 3, p. 992–996, 2012. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.043.

MATHIMANI, T.; BALDINELLI, A.; RAJENDRAN, K.; PRABAKAR, D.; MATHESWARAN, M.; PIETER VAN LEEUWEN, R.; PUGAZHENDHI, A. Review on cultivation and thermochemical conversion of microalgae to fuels and chemicals: Process evaluation and knowledge gaps. Journal of Cleaner Production, v. 208, p. 1053–1064, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.096.

MATHUR, K. B.; GISHLER, P. E. A technique for contacting gases with coarse solid particles. AIChE Journal, v. 1, n. 2, p. 157–164, 1955. https://doi.org/10.1002/aic.690010205.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology, v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3.

MD GHAZI, M. G.; LEE, L. C.; SINO, H.; ABDUL HALIM, M. I. Review of contemporary chemometric strategies applied on preparing GC–MS data in forensic analysis. Microchemical Journal, v. 181, p. 107732, 2022. https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107732.

MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. Bioresource Technology, v. 251, p. 63–74, 2018. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. Energy & Fuels, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006. https://doi.org/10.1021/ef0502397.

MOSADDEGH, E. Ultrasonic-assisted preparation of nano eggshell powder: A novel catalyst in green and high efficient synthesis of 2-aminochromenes. Ultrasonics Sonochemistry, v. 20, n. 6, p. 1436–1441, 2013. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.04.008.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Chemical Composition of Bio-oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops. Energy & Fuels, v. 22, n. 3, p. 2104–2109, 2008. https://doi.org/10.1021/ef700776w.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; GOLDBERG, N. M.; LIMA, I. M.; LAIRD, D. A.; HICKS, K. B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. Biomass and Bioenergy, v. 34, n. 1, p. 67–74, 2010. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.012.

MURAKAMI, F. S.; RODRIGUES, P. O.; CAMPOS, C. M. T. de; SILVA, M. A. S. Physicochemical study of CaCO3 from egg shells. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 27, n. 3, p. 658–662, 2007. https://doi.org/10.1590/S0101-20612007000300035.

MUSSATTO, S. I. Brewer's spent grain: a valuable feedstock for industrial applications: Brewer's spent grain and its potential applications. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 94, n. 7, p. 1264–1275, 2014. https://doi.org/10.1002/jsfa.6486.

NAIBAHO, J.; JONUZI, E.; BUTULA, N.; KORZENIOWSKA, M.; FÖSTE, M.; SINAMO, K. N.; CHODACZEK, G.; YANG, B. Fortification of milk-based yogurt with protein hydrolysates from brewers' spent grain: Evaluation on microstructural properties, lactic acid bacteria profile, lactic acid forming capability and its physical behavior. Current Research in Food Science, v. 5, p. 1955–1964, 2022. https://doi.org/10.1016/j.crfs.2022.10.016

NASIR UDDIN, Md.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. Potential hydrogen and non-condensable gases production from biomass pyrolysis: Insights into the process variables. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 27, p. 204–224, 2013. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.031.

NATH, D.; JANGID, K.; SUSANIYA, A.; KUMAR, R.; VAISH, R. Eggshell derived CaO-Portland cement antibacterial composites. Composites Part C: Open Access, v. 5, p. 100123, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100123.

NAVARRO, R. M.; GUIL-LOPEZ, R.; FIERRO, J. L. G.; MOTA, N.; JIMÉNEZ, S.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. 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, v. 134, p. 362–370, 2018. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.07.001.

NEVES, R. C.; KLEIN, B. C.; DA SILVA, R. J.; REZENDE, M. C. A. F.; FUNKE, A.; OLIVAREZ-GÓMEZ, E.; BONOMI, A.; MACIEL-FILHO, R. A vision on biomass-to-liquids (BTL) thermochemical routes in integrated sugarcane biorefineries for biojet fuel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 119, p. 109607, 2020. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109607.

NHUCHHEN, D. R. Prediction of carbon, hydrogen, and oxygen compositions of raw and torrefied biomass using proximate analysis. Fuel, v. 180, p. 348–356, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.058.

NOGUEIRA, G. D. R.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. Hydrothermal carbonization of acerola (Malphigia emarginata D.C.) wastes and its application as an adsorbent. Waste Management, v. 95, p. 466–475, 2019. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.039.

NUNES, L. J. R.; CAUSER, T. P.; CIOLKOSZ, D. Biomass for energy: A review on supply chain management models. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 120, p. 109658, 2020. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109658.

OHRA-AHO, T.; LINNEKOSKI, J. Catalytic pyrolysis of lignin by using analytical pyrolysis-GC–MS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 113, p. 186–192, 2015. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.012.

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

OLIVEIRA, Tiago José Pires de. Pirólise rápida de casca de soja: desenvolvimento do reator de leito fluidizado, análise do bio-óleo produzido e do vapor obtido na pirólise analítica. 2015. 212 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. DOI https://doi.org/10.14393/ufu.te.2015.120.

OLSZEWSKI, M. P.; ARAUZO, P. J.; MAZIARKA, P. A.; RONSSE, F.; KRUSE, A. Pyrolysis Kinetics of Hydrochars Produced from Brewer's Spent Grains. Catalysts, v. 9, n. 7, p. 625, 2019. https://doi.org/10.3390/catal9070625.

OPIA, A. C.; HAMID, M. K. B. A.; SYAHRULLAIL, S.; RAHIM, A. B. A.; JOHNSON, C. A. N. Biomass as a potential source of sustainable fuel, chemical and tribological materials – Overview. Materials Today: Proceedings, v. 39, p. 922–928, 2021. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.045.

PÁDUA, T. F. de; BÉTTEGA, R.; FREIRE, J. T. Gas-Solid Flow Behavior in a Pneumatic Conveying System for Drying Applications: Coarse Particles Feeding with a Venturi Device. Advances in Chemical Engineering and Science, v. 05, n. 03, p. 225–238, 2015. https://doi.org/10.4236/aces.2015.53024.

PALANICHAMY, K.; ARIHARAPUTHIRAN, A. Areca leaves as a source of carbon: Preliminary investigation as catalyst support for electrolytic hydrogen evolution in acidic medium. International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, n. 5, p. 2263–2270, 2013. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.003.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. Biomass and Bioenergy, v. 115, p. 64–73, 2018. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; BRAND, D.; MOHAN, R.; ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. Biochemical Engineering Journal, v. 6, n. 2, p. 153–162, 2000. https://doi.org/10.1016/S1369-703X(00)00084-X.

PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 52, n. 3, p. 151–160, 2003. https://doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00052-0.

PARK, H. C.; LEE, B.-K.; YOO, H. S.; CHOI, H. S. Influence of Operating Conditions for Fast Pyrolysis and Pyrolysis Oil Production in a Conical Spouted-Bed Reactor. Chemical Engineering & Technology, v. 42, n. 12, p. 2493–2504, 2019a. https://doi.org/10.1002/ceat.201900082.

PARK, J. Y.; KIM, J.-K.; OH, C.-H.; PARK, J.-W.; KWON, E. E. Production of bio-oil from fast pyrolysis of biomass using a pilot-scale circulating fluidized bed reactor and its characterization. Journal of Environmental Management, v. 234, p. 138–144, 2019b. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.104.

PATTIYA, A.; TITILOYE, J. O.; BRIDGWATER, A. V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 81, n. 1, p. 72–79, 2008. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.09.002.

PECCHI, M.; BARATIERI, M. Coupling anaerobic digestion with gasification, pyrolysis or hydrothermal carbonization: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 105, p. 462–475, 2019. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.003.

PEHLIVAN, E.; ÖZBAY, N.; YARGIÇ, A. S.; ŞAHIN, R. Z. Production and characterization of chars from cherry pulp via pyrolysis. Journal of Environmental Management, v. 203, p. 1017–1025, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.002.

PÉREZ-FLORES, J. G.; CONTRERAS-LÓPEZ, E.; CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PÉREZ-MORENO, F.; AGUILAR-ARTEAGA, K.; ÁLVAREZ-ROMERO, G. A.; TÉLLEZ-JURADO, A. Physicochemical characterization of an arabinoxylan-rich fraction from brewers' spent grain and its application as a release matrix for caffeine. Food Research International, v. 116, p. 1020–1030, 2019. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.09.041.

PIMENTA, Fernanda Silva. Pirólise de bagaço de malte assistida por micro-ondas. 2022. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022. DOI http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.77

PRADO, G. H. C.; RAO, Y.; DE KLERK, A. Nitrogen Removal from Oil: A Review. Energy & Fuels, v. 31, n. 1, p. 14–36, 2017. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779.

PRINS, M.; PTASINSKI, K.; JANSSEN, F. From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. Energy, v. 32, n. 7, p. 1248–1259, 2007. https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.017.

PROMSAMPAO, N.; CHOLLACOOP, N.; PATTIYA, A. 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, v. 324, p. 124627, 2022. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124627.

RAJ, T.; KAPOOR, M.; GAUR, R.; CHRISTOPHER, J.; LAMBA, B.; TULI, D. K.; KUMAR, R. Physical and Chemical Characterization of Various Indian Agriculture Residues for Biofuels Production. Energy & Fuels, v. 29, n. 5, p. 3111–3118, 2015. https://doi.org/10.1021/ef5027373.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, S.; ABU-GHANNAM, N.; JAISWAL, A. K. A comparative analysis of pretreatment strategies on the properties and hydrolysis of brewers' spent grain. Bioresource Technology, v. 248, p. 272–279, 2018. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.039

REIS FILHO, Argileu Mendes dos. Pirólise rápida de bagaço de malte em leito de jorro: otimização, caracterização dos produtos e melhoramento do bio-óleo. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

RESENDE, K. A.; NORONHA, F. B.; HORI, C. E. Hydrodeoxygenation of phenol over metal supported niobia catalysts. Renewable Energy, v. 149, p. 198–207, 2020. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.061.

REZAEI, M.; KHAJENOORI, M.; NEMATOLLAHI, B. Synthesis of high surface area nanocrystalline MgO by pluronic P123 triblock copolymer surfactant. Powder Technology, v. 205, n. 1–3, p. 112–116, 2011. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.09.001.

RIAL-OTERO, R.; GALESIO, M.; CAPELO, J.-L.; SIMAL-GÁNDARA, J. A Review of Synthetic Polymer Characterization by Pyrolysis–GC–MS. Chromatographia, v. 70, n. 3–4, p. 339–348, 2009. https://doi.org/10.1365/s10337-009-1254-1.

RIBECHINI, E.; ORSINI, S.; SILVANO, F.; COLOMBINI, M. P. Py-GC/MS, GC/MS and FTIR investigations on LATE Roman-Egyptian adhesives from opus sectile: New insights into ancient recipes and technologies. Analytica Chimica Acta, v. 638, n. 1, p. 79–87, 2009. https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.02.004.

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

SAIT, H. H.; HUSSAIN, A.; SALEMA, A. A.; ANI, F. N. Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. Bioresource Technology, v. 118, p. 382–389, 2012. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.081.

SANG, S.; ZHAO, Z.; TIAN, H.; SUN, Z.; LI, H.; ASSABUMRUNGRAT, S.; MUHAMMAD, T.; ZENG, L.; GONG, J. Promotional role of MgO on sorption-enhanced steam reforming of ethanol over Ni/CaO catalysts. AIChE Journal, v. 66, n. 4, 2020. https://doi.org/10.1002/aic.16877.

SANTANA JÚNIOR, José Alair. Efeito catalítico de zeólita ZSM-5 e ácido nióbico HY-340 na pirólise e hidropirólise de ligninas kraft industriais. 2018. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.768

SANTOS, Kássia Graciele dos. Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo. 2011. 261 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011. https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15058

SARAVANA SATHIYA PRABHAHAR, R.; NAGARAJ, P.; JEYASUBRAMANIAN, K. Promotion of bio oil, H2 gas from the pyrolysis of rice husk assisted with nano silver catalyst and utilization of bio oil blend in CI engine. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 33, p. 16355–16371, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.123.

SGANZERLA, W. G.; AMPESE, L. C.; MUSSATTO, S. I.; FORSTER-CARNEIRO, T. A bibliometric analysis on potential uses of brewer's spent grains in a biorefinery for the circular economy transition of the beer industry. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 15, n. 6, p. 1965–1988, 2021. https://doi.org/10.1002/bbb.2290.

SHAHSAVARI, S.; SADRAMELI, S. M. Production of renewable aromatics and heterocycles by catalytic pyrolysis of biomass resources using rhenium and tin promoted ZSM-5 zeolite catalysts. Process Safety and Environmental Protection, v. 141, p. 305–320, 2020. https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.023.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 50, p. 1081–1096, 2015. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; LIN, X.; GEOFFREY CHAN, W.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. Fuel, v. 83, n. 11–12, p. 1469–1482, 2004. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.015.

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

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

SOARES, B. D. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. 2007. 383 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SUN, L.; ZHANG, X.; CHEN, L.; ZHAO, B.; YANG, S.; XIE, X. Effects of Fe contents on fast pyrolysis of biomass with Fe/CaO catalysts. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 119, p. 133–138, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.008.

SYED-HASSAN, S. S. A.; WANG, Y.; HU, S.; SU, S.; XIANG, J. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 80, p. 888–913, 2017. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.262.

SZMAŃDA, J. B.; WITKOWSKI, K. Morphometric Parameters of Krumbein Grain Shape Charts—A Critical Approach in Light of the Automatic Grain Shape Image Analysis. Minerals, v. 11, n. 9, p. 937, 2021. https://doi.org/10.3390/min11090937.

TAMBURINI, D. Analytical pyrolysis applied to the characterisation and identification of Asian lacquers in cultural heritage samples – A review. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 157, p. 105202, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105202.

THEPPITAK, S.; HUNGWE, D.; DING, L.; XIN, D.; YU, G.; YOSHIKAWA, K. Comparison on solid biofuel production from wet and dry carbonization processes of food wastes. Applied Energy, v. 272, p. 115264, 2020. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115264.

TORRI, C.; REINIKAINEN, M.; LINDFORS, C.; FABBRI, D.; OASMAA, A.; KUOPPALA, E. Investigation on catalytic pyrolysis of pine sawdust: Catalyst screening by Py-GC-MIP-AED. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 88, n. 1, p. 7–13, 2010. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.02.005.

TRUBETSKAYA, A.; VON BERG, L.; JOHNSON, R.; MOORE, S.; LEAHY, J.; HAN, Y.; LANGE, H.; ANCA-COUCE, A. Production and characterization of bio-oil from fluidized bed pyrolysis of olive stones, pinewood, and torrefied feedstock. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 169, p. 105841, 2023. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105841.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 76, n. 1–2, p. 230–237, 2006. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.11.007.

TSUGE, S. Analytical pyrolysis — past, present and future. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 32, p. 1–6, 1995. https://doi.org/10.1016/0165-2370(94)00852-R.

ULBRICH, M.; PRESSL, D.; FENDT, S.; GADERER, M.; SPLIETHOFF, H. Impact of HTC reaction conditions on the hydrochar properties and CO2 gasification properties of spent grains. Fuel Processing Technology, v. 167, p. 663–669, 2017. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.08.010.

VALLIYAPPAN, T.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas. Bioresource Technology, v. 99, n. 10, p. 4476–4483, 2008. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.069.

VAN KREVELEN D. W. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. Fuel, v. 29, 1950, pp. 269-228. 1950.

VAN LOO, S.; KOPPEJAN, J. The Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing. Earthscan, London. 2008.

VANREPPELEN, K.; VANDERHEYDEN, S.; KUPPENS, T.; SCHREURS, S.; YPERMAN, J.; CARLEER, R. Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: Production and adsorption properties. Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy, v. 32, n. 7, p. 634–645, 2014. https://doi.org/10.1177/0734242X14538306.

VEKSHA, A.; GIANNIS, A.; OH, W.-D.; CHANG, V. W.-C.; LISAK, G. Upgrading of non-condensable pyrolysis gas from mixed plastics through catalytic decomposition and dechlorination. Fuel Processing Technology, v. 170, p. 13–20, 2018. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.019.

VENDERBOSCH, R.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 4, n. 2, p. 178–208, 2010. https://doi.org/10.1002/bbb.205.

VIACAVA, G. E.; ROURA, S. I.; AGÜERO, M. V. Optimization of critical parameters during antioxidants extraction from butterhead lettuce to simultaneously enhance polyphenols and antioxidant activity. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 146, p. 47–54, 2015. https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2015.05.002.

VICHAPHUND, S.; SRICHAROENCHAIKUL, V.; ATONG, D. Industrial waste derived CaO-based catalysts for upgrading volatiles during pyrolysis of Jatropha residues. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 124, p. 568–575, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.017.

VILARINHO, I. S.; FILIPPI, E.; SEABRA, M. P. Development of eco-ceramic wall tiles with bio-CaCO3 from eggshells waste. Open Ceramics, v. 9, p. 100220, 2022. https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100220.

WAGENAAR, B. M.; PRINS, W.; VAN SWAAIJ, W. P. M. Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: modelling and experimental justification. Chemical Engineering Science, v. 49, n. 24, p. 5109–5126, 1994. https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00392-0.

WAN, S.; PHAM, T.; ZHANG, S.; LOBBAN, L.; RESASCO, D.; MALLINSON, R. Direct catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors by a dual function Ru/TiO 2 catalyst. AIChE Journal, v. 59, n. 7, p. 2275–2285, 2013. https://doi.org/10.1002/aic.14038.

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

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

WANG, X.; XU, J.; LIU, J.; LIU, J.; XIA, F.; WANG, C.; DAHLGREN, R. A.; LIU, W. Mechanism of Cr(VI) removal by magnetic greigite/biochar composites. Science of The Total Environment, v. 700, p. 134414, 2020. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134414.

WANG, Y.; HU, Y.; ZHAO, X.; WANG, S.; XING, G. Comparisons of Biochar Properties from Wood Material and Crop Residues at Different Temperatures and Residence Times. Energy & Fuels, v. 27, n. 10, p. 5890–5899, 2013. https://doi.org/10.1021/ef400972z.

WANG, Z. X.; DONG, T.; YUAN, L. X.; KAN, T.; ZHU, X. F.; TORIMOTO, Y.; SADAKATA, M.; LI, Q. X. Characteristics of Bio-Oil-Syngas and Its Utilization in Fischer−Tropsch Synthesis. Energy & Fuels, v. 21, n. 4, p. 2421–2432, 2007. https://doi.org/10.1021/ef0700275.

WU, C.; WANG, L.; WILLIAMS, P. T.; SHI, J.; HUANG, J. Hydrogen production from biomass gasification with Ni/MCM-41 catalysts: Influence of Ni content. Applied Catalysis B: Environmental, v. 108–109, p. 6–13, 2011. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.023.

WU, W.; YANG, M.; FENG, Q.; MCGROUTHER, K.; WANG, H.; LU, H.; CHEN, Y. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. Biomass and Bioenergy, v. 47, p. 268–276, 2012. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.034.

XIN, X.; PANG, S.; DE MIGUEL MERCADER, F.; TORR, K. M. The effect of biomass pretreatment on catalytic pyrolysis products of pine wood by Py-GC/MS and principal

component analysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 138, p. 145–153, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.018.

XIONG, S.; ZHANG, S.; WU, Q.; GUO, X.; DONG, A.; CHEN, C. Investigation on cotton stalk and bamboo sawdust carbonization for barbecue charcoal preparation. Bioresource Technology, v. 152, p. 86–92, 2014. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.005.

YANG, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003. E-book. https://doi.org/10.1002/047144409X.

YANG, X.; YUAN, C.; XU, J.; ZHANG, W. Co-pyrolysis of Chinese lignite and biomass in a vacuum reactor. Bioresource Technology, v. 173, p. 1–5, 2014. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.073.

YILDIZ, G.; PRONK, M.; DJOKIC, M.; VAN GEEM, K. M.; RONSSE, F.; VAN DUREN, R.; PRINS, W. Validation of a new set-up for continuous catalytic fast pyrolysis of biomass coupled with vapour phase upgrading. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 103, p. 343–351, 2013. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.001.

YILDIZ, G.; RONSSE, F.; DUREN, R. V.; PRINS, W. Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 57, p. 1596–1610, 2016. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.202

YIN, C.-Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. Fuel, v. 90, n. 3, p. 1128–1132, 2011. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031.

YIN, J.; QIN, C.; FENG, B.; GE, L.; LUO, C.; LIU, W.; AN, H. Calcium Looping for CO 2 Capture at a Constant High Temperature. Energy & Fuels, v. 28, n. 1, p. 307–318, 2014. https://doi.org/10.1021/ef401399c.

ZENG, X.; FANG, M.; LV, T.; TIAN, J.; XIA, Z.; CEN, J.; WANG, Q. Enhanced hydrogen production by the catalytic alkaline thermal gasification of cellulose with Ni/Fe dual-functional CaO based catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, v. 46, n. 65, p. 32783–32799, 2021. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.142.

ZHANG, B.; ZHONG, Z.; DING, K.; CAO, Y.; LIU, Z. Catalytic Upgrading of Corn Stalk Fast Pyrolysis Vapors with Fresh and Hydrothermally Treated HZSM-5 Catalysts Using Py-GC/MS. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 53, n. 24, p. 9979–9984, 2014a. https://doi.org/10.1021/ie404426x.

ZHANG, B.; ZHONG, Z.; DING, K.; SONG, Z. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic co-pyrolysis of biomass and high density polyethylene: Analytical Py–GC/MS study. Fuel, v. 139, p. 622–628, 2015. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.052.

ZHANG, J.; ZANG, L. Enhancement of biohydrogen production from brewers' spent grain by calcined-red mud pretreatment. Bioresource Technology, v. 209, p. 73–79, 2016. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.110.

ZHANG, X.; SUN, L.; CHEN, L.; XIE, X.; ZHAO, B.; SI, H.; MENG, G. Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors over CaO and Fe(III)/CaO catalysts. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 108, p. 35–40, 2014b. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.020.

ZHENG, Y.; WANG, J.; WANG, D.; ZHENG, Z. Advanced catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapor to bio-aromatics hydrocarbon: A review. Applications in Energy and Combustion Science, v. 10, p. 100061, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100061.

ZHENG, Y.; ZHANG, Y.; XU, J.; LI, X.; (CHARLES) XU, C. Co-pyrolysis behavior of fermentation residues with woody sawdust by thermogravimetric analysis and a vacuum reactor. Bioresource Technology, v. 245, p. 449–455, 2017. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.168.