

GRAZIELI VIANA TULER

**CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA
PRODUÇÃO DE BIOPRODUTOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Master Scientiae*.

Orientadora: Ana Márcia M. Ladeira Carvalho

Coorientador: Marcelo Moreira da Costa

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

T917c Tuler, Grazieli Viana, 1986-
2023 Conversão termoquímica da biomassa lignocelulósica para
produção de bioprodutos / Grazieli Viana Tuler. – Viçosa, MG,
2023.

1 dissertação eletrônica (74 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Florestal, 2023.

Referências bibliográficas: f. 56-70.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.447>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Biocombustíveis. 2. Pirólise. 3. Resíduos como
combustível. 4. Resíduos agrícolas. 5. Resíduos de café.
I. Carvalho, Ana Márcia Macedo Ladeira, 1964-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal.
III. Título.

GDFC adapt. CDD 634.983984

Bibliotecário(a) responsável: Euzébio Luiz Pinto CRB-6/3317

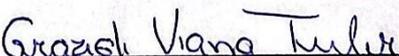
GRAZIELI VIANA TULER

**CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA
PRODUÇÃO DE BIOPRODUTOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Master Scientiae*.

APROVADA: 11 de dezembro de 2023

Assentimento:



Grazieli Viana Tuler
Autora



Ana Márcia Macêdo Ladeira Carvalho
Orientadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS por todas as oportunidades concedidas a mim, pela força e tranquilidade nos momentos de fraqueza e dificuldades.

De forma incondicional à minha mãe Vera e minha filha Yara, pelo amor, pela presença, pelo incentivo e paciência nas minhas ausências, por nunca soltar minha mão!

Ao meu pai Claudio (in memorian) pelo amor, carinho e atenção de sempre. Este sonho é seu!

Ao meu irmão Comini, minha cunhada Gisele e meus sobrinhos Silas e Tomás pelo amor e apoio sempre!

À Professora Ana Márcia por sempre orientar com todo amor, pela paciência nas dificuldades das minhas ausências como mãe!

Ao Professor Marcelo pelos ensinamentos, e todo conhecimento passado!

Ao professor e amigo Glêison pelo apoio, pela amizade, e pelas oportunidades nessa caminhada.

As amigas que deixaram a caminhada mais doce! Priscila, Maria Tereza, Júlia, Verônica, Sandra, Isabela e Gustavo.

Ao meu amigo Tiago que me apoiou nos experimentos, e em todas as fases do mestrado, obrigada por tudo!

Aos meus estagiários Lorhan, Mathias, Carol e Camila!

A professora Iara pela participação na banca, pelos ensinamentos e considerações.

As minhas amigas Gláucia e Míriam, pela paciência no trabalho, pelo apoio durante o mestrado.

Aos meus familiares pela presença nos momentos difíceis, pelo amor e carinho.

Ao Alexandre e demais secretários e funcionários do programa, que sempre auxiliaram em todos os momentos de dificuldade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Florestal e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal pela oportunidade de cursar o mestrado.

RESUMO

TULER, G. V., M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2023. **Conversão termoquímica da biomassa lignocelulósica para produção de bioprodutos.** Orientadora: Ana Márcia Macêdo Ladeira Carvalho. Coorientador: Marcelo Moreira da Costa.

O uso de biomassa como fonte de energia, em substituição aos combustíveis fósseis, é mais sustentável. A biomassa é renovável, de baixo custo e quando produzida de forma adequada pode ter um ciclo de carbono neutro. Esse fator tem impulsionado pesquisas em diversas áreas, como a produção de biocombustíveis e processos de pirólise para produzir bio-óleo. Com isso, é criada alternativas sustentáveis e renováveis aos derivados do petróleo. A pirólise é uma técnica promissora na conversão de biomassa lignocelulósica em produtos líquidos, sólidos e gasosos. O bio-óleo tem despertado crescente interesse devido à sua versatilidade. No entanto, sua alta oxigenação, baixa densidade energética e instabilidade química são algumas das limitações que podem afetar sua eficiência e aplicabilidade. A pirólise catalítica é um método promissor que melhora a qualidade do bio-óleo produzido a partir da biomassa. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da pirólise de três biomassas, utilizando quatro temperaturas e dois catalisadores, na produção de bio-óleo. As biomassas utilizadas foram palha de *Coffea canephora*, conhecido popularmente como Conilon e resíduos de copa e da casca de uma floresta clonal de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. Utilizou-se as temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C e, óxido de cobre (CuO) e dióxido de titânio (TiO₂) foram os catalisadores. Com auxílio de um pirolisador acoplado à cromatografia gasosa/massa espectrometria (Py-GC/MS) foram obtidos os rendimentos e a qualidade dos produtos. As biomassas foram caracterizadas quanto a composição química e física. Os principais bioprodutos identificados após a pirólise foram o ácido acético, furfural e levoglucosana, confirmando a importância do processo para obtenção de produtos químicos de alto valor agregado. Na palha de café foram obtidos os melhores rendimentos de ácido acético sem catalisador e furfural com o catalisador óxido de cobre (CuO). Nos resíduos de copa foi obtido o melhor rendimento de levoglucosana com catalisador óxido de cobre (CuO). Nos resíduos de casca não foram obtidas quantidades significativas para produção de compostos químicos. A presença do catalisador de dióxido de titânio (TiO₂) não influenciou no rendimento dos resultados.

Palavras-chave: Resíduos; Pirólise; Bio-óleo; Química verde.

ABSTRACT

TULER, G. V., M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December 2023. **Thermochemical conversion of lignocellulosic biomass for production of bioproducts.** Advisor: Ana Márcia Macêdo Ladeira Carvalho. Co-advisor: Marcelo Moreira da Costa.

The use of biomass as an energy source, replacing fossil fuels, is more sustainable. Biomass is renewable, low-cost, and when produced properly, can have a net carbon cycle. This factor has driven research in several areas, such as the production of biofuels and pyrolysis processes to produce bio-oil. This creates sustainable and renewable alternatives to petroleum derivatives. Pyrolysis is a promising technique for converting lignocellulosic biomass into liquid, solid, and gaseous products. Bio-oil has aroused increasing interest due to its versatility. However, its high oxygenation, low energy density, and chemical instability are some of the limitations that can affect its efficiency and applicability. Catalytic pyrolysis is a promising method that improves the quality of bio-oil produced from biomass. The objective of this study was to evaluate the effect of pyrolysis of three biomasses, using four temperatures and two catalysts, on the production of bio-oil. The biomasses used were *Coffea canephora* straw, popularly known as Conilon, and crown and bark residues from a clonal forest of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. Temperatures of 300, 400, 500 and 600°C were used, and copper oxide (CuO) and titanium dioxide (TiO₂) were the catalysts. With the aid of a pyrolyzer coupled to gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS), the yields and quality of the products were obtained. The biomasses were characterized according to their chemical and physical composition. The main bioproducts identified after pyrolysis were acetic acid, furfural and levoglucosan, confirming the importance of the process for obtaining high added value chemical products. The best yields of acetic acid without catalyst and furfural with the copper oxide (CuO) catalyst were obtained from coffee straw. The best yield of levoglucosan was obtained from canopy residues with the copper oxide (CuO) catalyst. No significant quantities for the production of chemical compounds were obtained from husk residues. The presence of the titanium dioxide (TiO₂) catalyst did not influence the yield of the results.

Keywords: Waste; Pyrolysis; Bio-oil; Green chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Incremento da concentração de CO ₂ na atmosfera.	12
Figura 2- Componentes majoritários da biomassa lignocelulósica.	15
Figura 3- Estrutura química da celulose.....	16
Figura 4- Estrutura química fundamental dos principais componentes das hemiceluloses.	17
Figura 5- Principais álcoois precursores da estrutura da lignina.....	17
Figura 6- Processos e principais produtos da conversão térmica de biomassa.	20
Figura 7- Principais produtos obtidos no processo de pirólise: (a) gases, (b) bio-óleo e (c) finos de carvão (char).....	21
Figura 8- Esquema representativo do processo da pirólise de biomassa.	25
Figura 9- Leitos fluidizados borbulhantedireto.....	26
Figura 10- Leitos fluidizados borbulhante com circulação.	27
Figura 11- Bio-óleo obtido através do processo de pirólise de biomassa.	31
Figura 12- Principais compostos furânicos vindo dos carboidratos dabiomassa.	36
Figura 13- Estrutura molecular do 5-HMF e possíveis produtos formados.	37
Figura 14- Representação do furaldeído (FF).	37
Figura 15- Representação da molécula de levoglucosana.....	38
Figura 16- Biomassas utilizadas.....	42
Figura 17- Estrutura do Levoglucosano (1,6-anidro-β-D-glucopiranoose).....	55
Figura 18- Área de pico percentual para os principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise em diferentes temperaturas e tempos de Resíduos da casca de <i>Eucalypto urograndis</i>	56
Figura 19- Área de pico percentual para os principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise em diferentes temperaturas e tempos de Resíduos da copa de <i>Eucalypto urograndis</i>	57
Figura 20- Área de pico percentual para os principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise em diferentes temperaturas e tempos da Palha de Café	57
Figura 21- Porcentagem da Área de pico para os principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise catalítica usando CuO em diferentes temperaturas e tempos.	58
Figura 22- Porcentagem da Área de pico para os principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise catalítica usando TiO ₂ em diferentes temperaturas e tempos.	59
Figura 23- Porcentagem da Área de pico para os principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise analítica e catalítica em diferentes temperaturas e tempos.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição média de diferentes biomassas.	19
Tabela 2: Condições operacionais dos diferentes tipos de pirólise e a proporção dos principais produtos	22
Tabela 3: Rendimento dos produtos da pirólise de diferentes biomassas	28
Tabela 4: Resultados da composição química das matérias-primas utilizadas.	47
Tabela 5: Resultados para a determinação de inorgânicos.	49
Tabela 6: Resultados das análises físicas da matéria-prima.	49
Tabela 7: Resultados da composição elementar das biomassas.	50
Tabela 8: Análise de análise de variância para a variável Y1 no experimento com copa.....	52
Tabela 9: Análise de análise de variância para a variável Y3 no experimento com copa.....	52
Tabela 10: Médias de Y1, Y2 e Y3 para três tempos e quatro temperaturas (COPA).....	52
Tabela 11: Análise de análise de variância para a variável Y1 no experimento com casca....	53
Tabela 12: Análise de análise de variância para a variável Y3 no experimento com casca....	53
Tabela 13: Médias de Y1, Y2 e Y3 para três tempos e quatro temperaturas (CASCA)	53
Tabela 14: Médias de Y1, Y2 e Y3 para três tempos e quatro temperaturas (PALHA DE CAFÉ)	54

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	OBJETIVOS	11
2.1.	Objetivos específicos	11
3.	REVISÃO DE LITERATURA	12
3.1.	Pontos a considerar: O aumento da temperatura global, as emissões de gases de efeito estufa e a necessidade por biocombustíveis	12
3.2.	Caracterização da biomassa lignocelulósica	13
3.2.1.	Celulose.....	14
3.2.2.	Hemiceluloses	15
3.2.3.	Lignina	15
3.2.4.	Outros sub-componentes da biomassa	16
3.3.	Degradação térmica da biomassa	16
3.4.	Processo de conversão de biomassa	17
3.5.	Pirólise de biomassa lignocelulósica	18
3.6.	Pirólise rápida	20
3.7.	Tecnologias disponíveis de pirólise rápida	22
3.8.	Efeitos dos diferentes tipos de biomassa lignocelulósica	25
3.9.	Parâmetros de reação de pirólise	26
3.10.	Produtos da pirólise	28
3.10.1.	Bio-óleo.....	28
3.10.2.	Obtenção de Produtos químicos	33
3.10.3.	Gases da pirólise rápida.....	36
3.11.	Py-GC/MS	37
3.12.	Catalisadores utilizados no processo de Pirólise rápida	38
4.	MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1.	Material	39
4.2.	Métodos	39
4.2.1.	Caracterização de biomassa.....	39
4.2.2.	Py-GC-MS.....	42
4.2.3.	Catalisadores	42
4.2.3.	Análises estatísticas.....	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1.	Caracterização da matéria prima	44
5.2.	Pirólise analítica	47
5.2.1	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS)	47

6.	CONCLUSÕES.....	54
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
8.	ANEXOS.....	71
8.1.	Análise estatística.....	71
a)	<i>COPA</i>	71
b)	<i>CASCA</i>	72
c)	<i>PALHA DE CAFÉ</i>	73

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, carvão mineral, petróleo, gás natural são as principais fontes de energia em todo o mundo, bem como, para a produção de combustíveis líquidos e produtos químicos. No entanto, a exploração dos combustíveis fósseis não é ambientalmente correta, bem como não é sustentável, principalmente pelo incremento da concentração de CO₂ na atmosfera. Princípios que harmonizem a produção dos bens de consumo e a utilização racional dos recursos naturais de forma sustentável são essenciais na sociedade atual. Nesse contexto, uma das importantes questões é reduzir a dependência e o consumo de combustíveis fósseis. Uma das alternativas, por meio de diferentes processos, é adequar a produção de energia, combustível líquido e produtos químicos de alto valor agregado, vindo de fontes renováveis, como a biomassa lignocelulósica (Friedlingstein et al., 2020).

Resíduos florestais muitas vezes são queimados no campo e podem gerar problemas ambientais. Utilizar estes resíduos na pirólise rápida oferece uma forma mais sustentável de gerenciamento desses resíduos, convertendo-os em produtos úteis. Isso posto, a utilização dos resíduos não só aproveita recursos subutilizados, mas também oferece uma solução sustentável e econômica para a produção de bioprodutos, contribuindo para a transição para uma economia mais verde e circular. A biomassa é uma fonte renovável que possui diversos usos. Ela pode ser usada na produção de calor, energia, combustíveis e na obtenção de produtos químicos valiosos. Vale ressaltar que estes produtos químicos, continuam sendo produzidos basicamente a partir do petróleo (GUEDES et al., 2018; DHYANI; BHASKAR, 2019). A biomassa lignocelulósica de origem florestal é uma matéria-prima lenhosa de grande disponibilidade, reconhecida como a única fonte de carbono amplamente disponível em valores semelhantes às fontes de petróleo e do carvão mineral.

Segundo Santoro *et al.*, (2020) as estimativas das reservas, i.e., do estoque CO₂ florestal, é de cerca de 2,4 Tri t CO₂ (662 Gt C, ou cerca de 163 t C/ha), incluindo biomassa viva e a serapilheira, bem como, a matéria orgânica do solo. Essa biomassa consiste em carboidratos, lignina, ácidos graxos, lipídeos e outros. Em particular, os carboidratos e a lignina, são as frações dominantes, sendo as maiores fontes naturais de carbono globalmente. Pela pirólise rápida, que é um processo termoquímico, no qual os materiais orgânicos (como a casca, copa e palha), são aquecidos rapidamente na ausência de oxigênio a temperaturas entre 400°C e 600°C. Esse processo gera uma mistura de produtos que inclui o bio-óleo, gases de síntese e bio-carvão. Ela tem como vantagem produtos versáteis, redução de resíduos agrícolas e a redução de emissões de gases de efeito estufa. Como desvantagens, exige investimentos iniciais significativos em infraestrutura e tecnologia, a qualidade do bio-óleo requer tratamentos, e

escala comercial da pirólise rápida ainda enfrenta desafios para competir com as tecnologias convencionais de produção de energia.

Os principais produtos obtidos na pirólise rápida são aplicados na indústria química, podem ser utilizados como biocombustíveis, como também na produção de outros produtos. A comunidade científica acredita que em um futuro próximo grandes volumes de biomassa devem ser processados para produzir biocombustíveis, juntamente com bioprodutos valiosos, que serão cada vez mais usados para substituir combustíveis e produtos químicos obtidos de fontes fósseis. Uma das tecnologias que despontam são os tratamentos térmicos da biomassa. Entre os mesmos, a pirólise rápida da biomassa lignocelulósica ganha destaque, pois converte matéria-prima de baixo custo em produtos de alto valor agregado e também pode gerar energia elétrica, reduzindo os custos operacionais (DHYANI; BHASKAR, 2018).

2. OBJETIVOS

Avaliar o efeito da pirólise rápida de três biomassas (casca e copa de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e palha de *Coffea canephora*) na produção e qualidade de bio-óleo.

2.1. Objetivos específicos

- i. Realizar a pirólise rápida através da técnica de Py-CG/MS, visando obter bio-óleo;
- ii. Avaliar o efeito de quatro temperaturas de processo (300, 400, 500 e 600°C) na produção e qualidade do bio-óleo
- iii. Avaliar o efeito de dois catalizadores (CuO e TiO₂) na produção e qualidade do bio-óleo
- iv. Tempo de processo
- v. Avaliar o rendimento de produtos de alto valor agregado
- vi. Avaliar a eficiência dos catalisadores no método de pirólise utilizado
- vii. Apresentar subsídios para realizar o mesmo processo em planta piloto laboratorial.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Pontos a considerar: O aumento da temperatura global, as emissões de gases de efeito estufa e a necessidade por biocombustíveis

As mudanças climáticas e o aquecimento global se tornaram questões de extrema importância e urgência nas agendas políticas, sociais e econômicas em todo o mundo. Desde a revolução industrial, as concentrações globais de CO₂ aumentaram rapidamente (Figura 1). Esse impacto pode a curto/médio prazo causar um distúrbio global, resultando na intensificação das mudanças climáticas, já anunciadas (FRIEDLINGSTEIN et al., 2020).

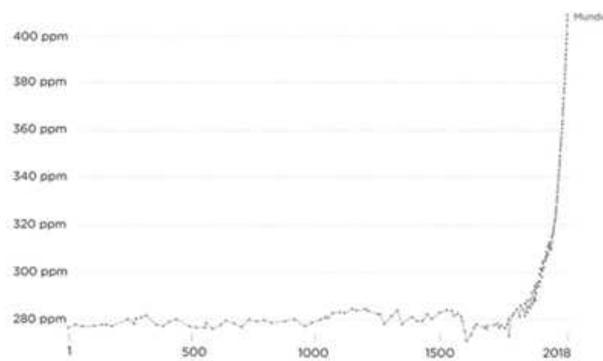


Figura 1. Concentração média de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, medida em partes por milhão (ppm) ao longo dos tempos. Fonte: (NOAA, 2018).

A crescente consciência sobre os impactos das atividades humanas no clima global levou a uma maior priorização desses temas nas tomadas de decisão e nas ações da sociedade (IPEA, 2019). Com isso, cada vez mais os processos e tecnologias que apresentam menor potencial poluidor estão se destacando, uma vez que os mesmos buscam à sustentabilidade ambiental. A busca por novas fontes de energias renováveis e/ou menos poluentes tem sido constante, pois recursos fósseis estão escassos e geram problemas ambientais, como por exemplo a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera (SILVEIRA JUNIOR, *et al.*, 2021).

Os biocombustíveis são produzidos a partir de biomassas renováveis, como biomassa vegetal, óleos vegetais, resíduos agrícolas, e têm sido considerados alternativas mais sustentáveis aos combustíveis fósseis na geração de energia. Com isso, o uso de biocombustíveis ajuda a diversificar a matriz energética e reduzir a dependência de combustíveis fósseis, o que pode aumentar a segurança energética e diminuir as emissões de carbono (KLINKERFUSS, 2023).

3.2. Caracterização da biomassa lignocelulósica

Biomassa é caracterizada como qualquer substância orgânica, proveniente de fontes vegetais ou animais, que possui a capacidade de gerar energia. A sua composição desempenha um papel crucial na distribuição dos produtos resultantes da pirólise, uma vez que cada elemento apresenta características específicas ao passar pelo processo de pirolise (TURSI, 2019). A fim de alcançar altos rendimentos de bio-óleo de pirólise rápida, é necessário preparar a matéria-prima de biomassa sólida, para que possa facilitar as taxas de transferência de calor necessárias. No entanto, o tipo de matéria-prima também desempenha um grande papel para alcançar um maior rendimento de bio-óleo (PEDROZA et al., 2017).

A biomassa lignocelulósica é um composto de fibras celulósicas composta principalmente por três componentes principais: celulose, hemiceluloses e lignina (Figura 2). A composição desses componentes confere suas propriedades específicas, como resistência, rigidez, porosidade e composição química única. Essa complexidade estrutural e química é um dos desafios na conversão eficiente da biomassa, e requer processos avançados de transformação para separar e utilizar seus componentes de forma eficaz (RICARDO, 2019).

Os vários tipos de biomassa contêm diferentes composições destes componentes principais. Para estudar a capacidade da biomassa de produzir bio-óleo de alto valor são determinados: composição elementar (C, H, O, N e S), teor de cinzas, teor de umidade e poder calorífico (PCS), mensuração de açúcares e o tipo de lignina (GONÇALVES, 2017).

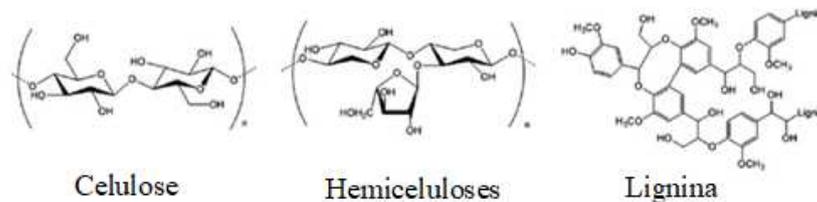


Figura 2. Principais componentes da biomassa lignocelulósica.
Fonte: (SILVA, 2020).

A composição e as proporções dos componentes da biomassa lignocelulósica podem variar significativamente de acordo com os diferentes fatores biológicos e ambientais, sendo elas a espécie vegetal, as variações genéticas e as condições de crescimento (Tabela 1). As diferenças nas estruturas e nas reatividades desses componentes influenciam diretamente os produtos gerados e as temperaturas necessárias para sua decomposição durante a pirólise. Por exemplo a lignina, devido à sua maior estabilidade térmica, requer temperaturas mais elevadas para ser decomposta em comparação com a celulose e as hemiceluloses. Portanto, a quantidade relativa destes componentes desempenha um papel crítico no processo de pirólise, afetando a

composição e a qualidade dos produtos obtidos, como bio-óleo, gases e resíduos sólidos, e influenciando a eficiência e a viabilidade econômica do processo de conversão da biomassa (GONÇALVES, 2017).

Compostos inorgânicos presentes no bio-óleo influenciam o uso subsequente do mesmo, por exemplo, a presença de metais alcalinos e alcalino-terrosos estão associadas ao envelhecimento acelerado do bio-óleo; contribuindo assim para modificações nas propriedades físicas durante o armazenamento (ELLIOTT et al., 2017).

Tabela 1: Composição química estrutural média de diferentes biomassas.

Biomassa	Hemiceluloses (%)	Celulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)
Fibra de coco	25,89	47,74	17,78	0,88
Bagaço de cana-de-açúcar	22,64	41,30	18,26	2,88
Palha de cana-de-açúcar	32,6	41,40	22,82	11,70
Casca de arroz	24,32	31,29	14,30	23,46
Madeira	23,98	39,75	24,68	0,86
Resíduo de algodão	15,96	77,79	0	5,36
Casca de milho	26,94	33,28	13,97	18,10
Palha de trigo	28,90	30,52	16,38	11,19
Casca de café	18,20	35,40	23,30	1,40

Fonte: (COLLAZO-BIGLIARDI et al., 2018).

3.2.1. Celulose

O principal componente da parede celular dos vegetais (38-50%) é a celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n (Figura 3). A celulose é um polissacarídeo composto por longas cadeias lineares de unidades de glicose (~10.000) conectadas por ligações glicosídicas β-1,4. Essa estrutura de glicose linear e repetitiva forma fibrilas de celulose que agrupam para criar a estrutura da parede celular das plantas que tendem a degradar em altas temperaturas (HAMEED et al., 2019). Sua maior degradação ocorre em torno de 240-390°C.

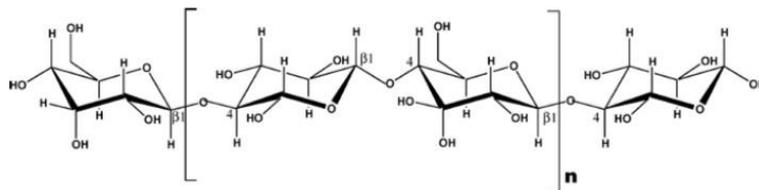


Figura 3. Estrutura química da celulose

Fonte: (SILVA, 2020).

A celulose é a principal matéria-prima para formação de novas moléculas via pirólise

rápida. Por exemplo, o 5-hidroximetilfurfural, hidroxiacetona, levogucosana e acetaldeídos são compostos em abundância nos produtos da pirólise rápida da celulose (WANG; LUO, 2017).

3.2.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses $(C_5H_8O_4)_n$ (Figura 4) constituem de 24-40% da biomassa lignocelulósica. Elas estão distribuídas, de forma transversal, em camadas ao longo da parede celular, constituindo um retículo entre celulose e lignina em toda a estrutura da biomassa (WANG; LUO, 2017). Enquanto a estrutura da celulose é formada apenas de glicose, as hemiceluloses apresentam composição heteropolissacarídica, ou seja, uma mistura de monossacarídeos polimerizados (polioses).

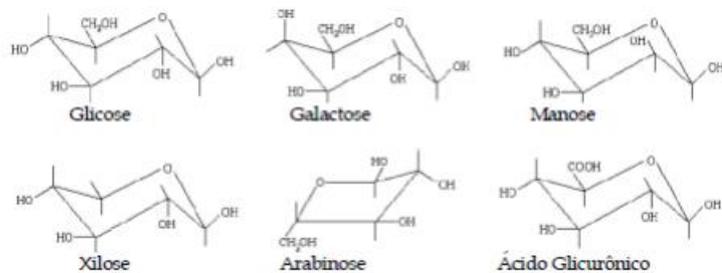


Figura 4. Principais componentes das hemiceluloses.
Fonte: (CARVALHO, 2023)

Durante a pirólise das hemiceluloses, na faixa de temperatura entre 160 e 360°C ocorre a degradação e são gerados produtos que podem ser semelhantes aos obtidos na pirólise da celulose. Isso inclui uma série de compostos, como ácidos orgânicos (ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico), aldeídos, cetonas e furanos. Assim, os mesmos mecanismos usados para relatar a decomposição da celulose são utilizados na decomposição das hemiceluloses (SILVA, 2020). Açúcares monoméricos, ácido acético e furfural são os principais produtos formados na sua degradação (BRITO, 2023).

3.2.3. Lignina

A lignina é um polímero tridimensional complexo e amorfo, altamente ramificado formada por unidades fenólicas (Figura 5) e compostas por diferentes monômeros. Essa complexidade na estrutura da lignina a torna bastante resistente e insolúvel em água e em solventes polares comuns. A estrutura da lignina é de fato muito diferente da estrutura linear da celulose, que é repetitiva e ordenada.

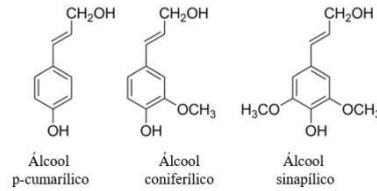


Figura 5. Principais álcoois precursores da estrutura da lignina.
Fonte: (BROWN; WANG, 2017).

De acordo com Sebben (2023), a lignina se degrada de forma gradual, em temperatura variando de 200 a 850°C. A estrutura tridimensional e amorfa da lignina é composta quase que exclusivamente por unidades fenólicas. Sendo eles mais complexos que os produzidos na celulose e nas hemiceluloses (SILVA, 2020).

Os componentes orgânicos da biomassa pirolisam ou degradam em taxas diferentes e por mecanismos e vias diferentes. A lignina se decompõe em uma faixa de temperatura mais ampla em comparação com a celulose e as hemiceluloses, que se degradam rapidamente em faixas de temperatura mais estreitas, daí a aparente estabilidade térmica da lignina durante a pirólise (QUEIROZ, 2023).

3.2.4. Outros sub-componentes da biomassa

A composição da biomassa inclui também extrativos e minerais. Os extrativos orgânicos, como óleos, ceras, resinas, proteínas, açúcares simples, amidos, pigmentos e óleos essenciais, podem ser removidos utilizando solventes polares (como água, cloreto de metileno e álcool) ou apolares (como tolueno e hexano) (WANG; LUO, 2017).

As diferentes biomassas lignocelulósicas apresentam também um pequeno conteúdo mineral, que no término do processo de pirólise resulta na fração inorgânica. Os principais sais inorgânicos das plantas, possuem teor e composição bastante diversificada, de acordo com a biomassa lignocelulósica e o site de onde tem origem (WANG; LUO, 2017).

3.3. Degradação térmica da biomassa

A degradação térmica da biomassa depende dos parâmetros do processo, de acordo com a temperatura trabalhada no reator (pirólise), a taxa de aquecimento da biomassa e a pressão (QUEIROZ, 2023). Essa degradação aumenta com a elevação das taxas de aquecimento. Como as reações de pirólise são endotérmicas, o aumento da velocidade máxima de reação ocorre com o aumento da disponibilidade de energia fornecida ao sistema reacional (MENEZES, 2022).

Cada componente se degrada de forma distinta e em faixas de temperaturas diferentes, visto que, as suas proporções, estruturas e a forma como interagem variam de um

macrocomponente para outro. Isso resulta em curvas com características distintas.

É fundamental destacar que a desintegração da biomassa lignocelulósica ocorre principalmente devido à quebra das hemiceluloses e da celulose. As hemiceluloses apresentam uma baixa extensão de polimerização, tornando-as mais suscetíveis à instabilidade térmica. Por outro lado, a celulose exibe uma maior estabilidade térmica em comparação com as hemiceluloses, devido à sua estrutura molecular longa, organizada e estável (CARVALHO, 2022).

A composição química da biomassa desempenha um papel crucial na determinação dos produtos obtidos durante os processos de converção termica, como a pirólise. Cada material possui uma composição única, o que influencia diretamente os produtos resultantes da pirólise, bem como suas proporções e distribuição. Portanto, entender a composição específica da biomassa e como ela se degrada durante a pirólise é essencial para otimizar os processos de conversão térmica e maximizar a produção de produtos desejados.

Os estudos sobre a influência dos componentes da biomassa na pirólise destacam que certos elementos presentes na biomassa, como cinzas e extrativos, podem desempenhar papéis específicos e, em alguns casos, influenciar a formação de determinados compostos durante a decomposição térmica (CUNHA, 2020).

3.4. Processo de conversão de biomassa

As abordagens termoquímicas, bioquímicas e mecânicas são os principais métodos que viabilizam a utilização eficiente da energia proveniente da biomassa. Essa utilização energética da biomassa pode se dar de diversas formas, destacando-se principalmente a geração de calor por meio da combustão direta, que é convertido em energia, e a transformação da biomassa em biocombustíveis (DHYANI; BHASKAR, 2018).

Nos processos de conversão termoquímica da biomassa, há quatro métodos: a pirólise rápida, a liquefação, a gaseificação e a combustão. Cada método resulta em uma variedade de produtos e faz uso de diferentes configurações de equipamentos, operando de maneira específica (ALBERTON et al., 2020). A combustão, a gaseificação e a pirólise representam os principais processos termoquímicos utilizados na conversão da biomassa (Figura 6).

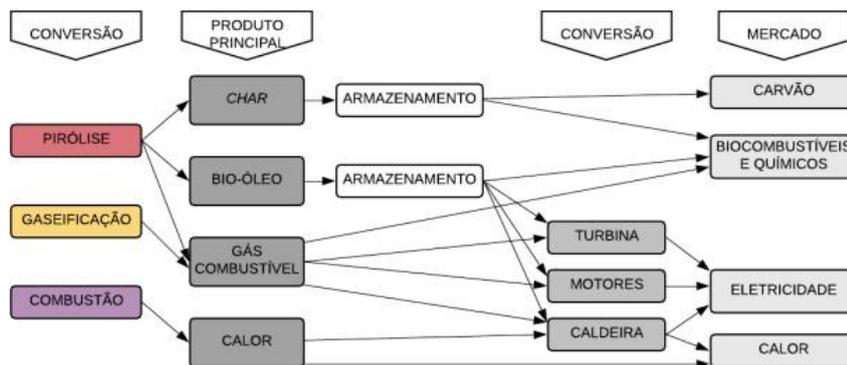


Figura 6. Processos e principais produtos da conversão térmica de biomassa.
Fonte: Adaptado (BRIDGWATER et al., 2012).

A pirólise e a liquefação da biomassa são métodos que resultam na formação de produtos em estado líquido. Segundo (BORGES, et al., 2019) o líquido resultante do processo de pirólise da biomassa é conhecido por vários nomes diferentes, refletindo suas diferentes aplicações, origens e características. Alguns dos termos usados para descrever esse líquido pirolítico incluem: óleo de pirólise, bio-óleo bruto, bio-combustível, líquidos de madeira, óleo de madeira, líquido condensado da fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso e ácido pirolenhoso.

A pirólise rápida emerge como uma opção promissora e relativamente descomplicada entre os diversos processos termoquímicos disponíveis para transformar biomassa em combustíveis. Durante processos como a pirólise da biomassa, na ausência total ou parcial de oxigênio, ocorre a decomposição térmica dos componentes da biomassa, resultando na produção de diferentes produtos: um produto líquido (bio-óleo), gases não condensáveis e um produto sólido (carvão vegetal) (CUNHA, 2020).

A pirólise se distingue da combustão e da gaseificação, pois representa um processo no qual a decomposição térmica de um material sólido ocorre, resultando na formação de carvão, bio-óleo e gases não condensáveis. Estas substâncias variam conforme as condições operacionais do reator, possibilitando a maximização do rendimento de um deles (SILVA, 2020). A pirólise é um método que procura transformar a biomassa em produtos com uma densidade energética superior e propriedades energéticas aprimoradas em comparação com a biomassa original (CUNHA, 2020).

3.5. Pirólise de biomassa lignocelulósica

A pirólise é um processo de decomposição térmica da biomassa que ocorre na ausência ou com uma quantidade limitada de oxigênio, sem envolver diretamente uma reação de oxidação-redução. Neste processo, uma parte da biomassa é convertida em carbono, enquanto

outra parte sofre hidrólise, resultando em fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Durante essa ocorrência, esses produtos primários combinam-se para formar moléculas mais complexas, como ésteres e produtos poliméricos (FÉLIX et al., 2018).

Nos processos de pirólise, a biomassa lignocelulósica se decompõe por efeito térmico em uma concentração muito baixa ou na ausência de oxigênio à pressão atmosférica. Parâmetros distintos do processo, em especial a taxa de aquecimento e o tempo de residência do vapor, definem três principais tipos de pirólise: lenta, convencional e rápida (PATTIYA, 2018).

A pirólise lenta, também chamada de carbonização, já era praticada no início do século XX, quando era usada para produzir carvão de serragem de madeira e um subproduto líquido denominado ácido pirolenhoso. A pirólise convencional, com taxas de aquecimento intermediárias, produz maiores quantidades de carvão, e por isso, muitas unidades comerciais atualmente operam seguindo este modo que tenta maximizar o carvão (MEDEIROS et al., 2020).

A pirólise rápida produz uma diversidade de produtos, incluindo gases ricos em hidrocarbonetos, um líquido oleoso composto por centenas de compostos orgânicos oxigenados (conhecido como bio-óleo) e um resíduo sólido com elevado teor de carbono (carvão ou biochar) (Figura 7).

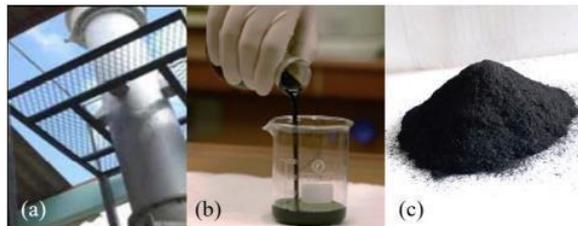


Figura 7. Principais produtos obtidos no processo de pirólise: (a) gases, (b) bio-óleo e (c) finos de carvão (biochar).
Fonte: Adaptado (SILVA, 2020).

Normalmente, a pirólise sempre produz esses três produtos, entretanto as proporções podem diversificar em uma ampla faixa, de acordo com o ajuste dos parâmetros do processo. As condições de temperatura e tempo de residência durante a pirólise têm um grande impacto na distribuição dos produtos obtidos a partir da biomassa. A formação de carvão é facilitada em temperaturas de processo mais baixas e com períodos de permanência mais prolongados. Por outro lado, em temperaturas elevadas e tempos de residência mais curtos, a conversão da biomassa em gás é maximizada. Em condições de temperaturas intermediárias e tempos de

residência de vapor mais curtos, são estabelecidas condições ótimas para a produção de líquidos (SILVA, 2020). A Tabela 3 mostra as principais condições operacionais dos diferentes tipos de pirólise e a proporção dos principais produtos

Tabela 2: Condições operacionais dos diferentes tipos de pirólise e a proporção dos principais produtos.

Identificação Pirólises	Condições Temperatura e Tempo	Bio-Óleo (% p/p)	Carvão (% p/p)	Gases (% p/p)
Rápida	~ 500-550 °C / ~ 1 s	75	12	13
Intermediária	~ 500 °C / ~ 10-30 s	50	25	25
Carbonização (lenta)	~ 400 °C / dias	20	45	35
Gaseificação	~ 650-900 °C	5	10	85
Torrefação (lenta)	~ 240-290 °C ~ 10-60 min	< 5	80	20

Fonte: Adaptado (BERTERO; SEDRAN, 2015; YIN et al., 2018)

A pirólise rápida, com altas taxas de aquecimento e resfriamento rápido a vapor, permite minimizar as reações de craqueamento e repolimerização secundárias. Operando em faixas de temperatura entre 500 e 550 °C, este método maximiza os rendimentos da fração líquida, alcançando valores entre 60 e 80% em peso, o que o torna a opção mais eficaz para a produção de bio-óleo. A elevação da temperatura para cerca de 650 °C pode resultar em um aumento significativo nos rendimentos de gás, chegando a aproximadamente 80% em peso.

O bio-óleo resultante, obtido após o resfriamento e condensação dos vapores gerados durante a pirólise da biomassa, geralmente apresenta uma coloração marrom escuro ou mesmo negra. Em termos de poder calorífico, o bio-óleo tende a ter um valor inferior quando comparado aos óleos combustíveis convencionais derivados do petróleo. Em geral, o poder calorífico do bio-óleo é aproximadamente a metade ou menos do poder calorífico dos óleos combustíveis fósseis (KLAFKE, 2018). Apesar de ter suas raízes nos processos tradicionais de pirólise para a produção de carvão, a pirólise rápida é um método avançado que é cuidadosamente controlado para proporcionar elevados rendimentos de bio-óleo.

3.6. Pirólise rápida

Na pirólise rápida, a biomassa se decompõe rapidamente, na ausência total ou com limitações significativas de oxigênio. Um alto rendimento de bio-óleo é alcançado com a utilização de uma biomassa com menor teor de cinzas (BRITO, 2020). Este tipo de pirólise ocorre em curtos tempos e em poucos segundos. Por isso, a cinética das reações químicas, os

processos de transferência de calor e massa, bem como os fenômenos de transição de fase, desempenham papéis cruciais no entendimento e na otimização do processo. Trazer a partícula de biomassa reagente para a temperatura ideal do processo enquanto se minimiza a exposição, para não favorecer a formação do carvão vegetal é um desafio significativo. Este procedimento pode ser realizado através da utilização de partículas pequenas e outra maneira seria por meio da transferência de calor, muito rapidamente, apenas para a superfície da partícula que entra em contato com a fonte de calor (SIMÃO, 2017).

Para produção de líquidos na pirólise rápida, tem-se algumas pontos importantes que são essenciais, como a taxa de aquecimento elevada, com altas taxas de transferência de calor na interface de reação de partícula de biomassa, exigência na alimentação de biomassa finamente moída de tipicamente menos de 3mm, sendo que a biomassa geralmente tem uma baixa condutividade térmica. A temperatura na reação da pirólise é um fator crítico e deve ser bem controlada a 500°C para aumentar o rendimento líquido, principalmente para a maior parte dos tipos de biomassa. O período em que o vapor quente permanece é breve, geralmente inferior a 2 segundos, visando minimizar reações secundárias. A remoção rápida do carvão do produto é realizada para reduzir ao mínimo a quebra dos vapores, enquanto o resfriamento rápido dos vapores resultantes da pirólise é executado para obter o produto bio-óleo (ALBERTON et al., 2020).

Os principais gases resultantes desse processo incluem monóxido de carbono, hidrogênio, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves. O produto sólido contém matérias-primas minerais e apresenta diversas aplicações, como corretivo de solo e agente sequestrador de carbono. Quanto ao bio-óleo, a fração líquida exibe alta viscosidade, coloração marrom escuro e uma significativa presença de componentes orgânicos e água (LIMA, 2017).

Determinados compostos podem ser isolados do líquido resultante da pirólise para comercialização, permitindo que o bio-óleo seja empregado como combustível na geração de energia e vapor. Os gases gerados, embora constituam uma mistura de baixa energia, podem ainda ser utilizados como combustíveis, fonte de energia elétrica ou na produção de outros produtos de valor (SIMÃO, 2017). Dos produtos finais o biochar pode ser comercializado ou utilizado como fonte de energia, podendo ser queimado como combustível, para geração de calor em processos industriais. Assim, plantas de pirólise de biomassa devem possuir um eficiente sistema de separação (TOQUETI, 2023).

Atualmente, as nações industrializadas mostram interesse na aplicação da pirólise como um método para extrair os componentes presentes no bio-óleo. Esse interesse é motivado pela notável densidade energética do bio-óleo e seu potencial para servir como substituto para

combustíveis líquidos derivados do petróleo, além de sua capacidade na produção de produtos químicos de elevado valor agregado (ALBERTON et al., 2020). A implementação comercial de produtos químicos e combustíveis líquidos provenientes da pirólise de resíduos agroindustriais está se tornando cada vez mais relevante.

3.7. Tecnologias disponíveis de pirólise rápida

A pirólise rápida inicia-se na recepção, armazenamento e manuseio de biomassa; secagem e moagem. A diferenciação dos tipos de tecnologias de pirólise rápida está na concepção dos reatores. Atualmente a maioria das pesquisas está se dedicando a desenvolver e testar diferentes configurações de reatores com diversas biomassas (PAIVA FILHO, 2020).

Independentemente da tecnologia adotada, os princípios da pirólise rápida são os mesmos, ou seja, altas taxas de aquecimento, curto tempo de residência e rápido resfriamento dos voláteis para a obtenção de bio-óleo. Condições como baixa granulometria e baixo teor de umidade na biomassa são características desejáveis para muitos processos de conversão de biomassa, incluindo a pirólise. No entanto, a granulometria e o teor de umidade ideais podem variar dependendo do tipo de biomassa, do processo específico de pirólise e do projeto do reator utilizado. A seleção cuidadosa da biomassa e seu preparo adequado, como a moagem para redução da granulometria e secagem para diminuir o teor de umidade, são etapas importantes para garantir a eficácia e a eficiência do processo de pirólise (SILVA, 2020). Alguns dos importantes requisitos no projeto e operação de um processo de pirólise rápida são a transferência de calor e a remoção de carvão, pois o carvão e as cinzas são cataliticamente ativos (SILVA, 2018).

As principais tecnologias utilizadas são leitos fluidizados borbulhantes; leitos fluidizados circulantes; reatores de leito fixo; cone rotativo; ablativos, rosca sem fim; e outros modelos estão sendo estudados em plantas piloto (DHYANI;BHASKAR, 2018). O reator tem grande importância no processo de pirólise rápida, embora apresente cerca de 10-15% do custo de capital total de um sistema integrado. A pesquisa e o desenvolvimento na área de pirólise de biomassa envolvem uma extensa investigação de diferentes configurações de reatores e uma ampla gama de matérias-primas. Cada vez mais, observa-se uma ênfase no controle e aprimoramento da qualidade da fração líquida, acompanhada de esforços para aperfeiçoar os sistemas de coleta do bio-óleo. É no reator que ocorre a reação química, onde o material de partida (biomassa) se transforma nos produtos (SIMÃO, 2017) (Figura 8).

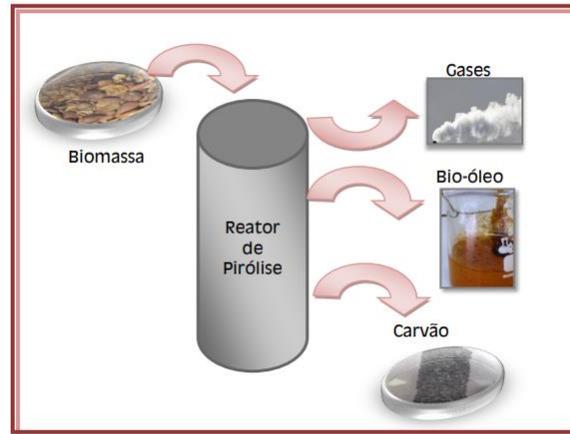


Figura 8. Esquema representativo do processo da pirólise de biomassa.
Fonte: (ORSINI, 2012).

O reator de leito fluidizado borbulhante se destaca por apresentar elevadas taxas de reação, ser uma tecnologia bem compreendida, contar com construção e operação simples, permitir um controle preciso da temperatura, possibilitar uma eficiente transferência de calor para as partículas de biomassa e exibir uma flexibilidade superior em relação à faixa de tamanho das partículas. Esse tipo de reator é predominante devido à sua capacidade de gerar bio-óleo de alta qualidade a partir de uma fonte de biomassa seca. Um aspecto relevante desses reatores é a necessidade de pequenos tamanhos de partículas de biomassa para alcançar taxas de aquecimento elevadas (PEREIRA et al., 2022).

Os reatores de leito fluidizado borbulhante com circulação são semelhantes aos reatores de leito fluidizado borbulhante e representam uma variante adequada para operações em escalas maiores. Existem dois tipos principais desses reatores: circulação única e dupla circulação. Esses reatores incorporam todas as características do leito fluidizado borbulhante, mas oferecem a vantagem de lidar com cargas substanciais em volumes mais compactos (PEREIRA et al., 2022).

Recentemente, a maior ênfase vem sendo dada, dentre as tecnologias supracitada, aos reatores de leitos fluidizados borbulhante com circulação. São equipamentos que possuem tecnologia bem compreendida, sua construção e operação são simples. São fáceis de controlar a temperatura e a transferência de calor é muito eficiente para partículas de biomassa, provenientes da alta densidade do leito de areia, além de bom rendimento da fração do bio-óleo, em torno de 70-75% (GONÇALVES, 2017).

Esses reatores também se destacam pela sua significativa autonomia em relação ao fornecimento externo de calor, controle dos tempos de residência de sólidos e vapores através do gás de fluidização, e a eficácia do biochar no processo de craqueamento dos vapores

(GONÇALVES, 2017). As configurações mais prevalentes incluem os reatores de leito fluidizado, também conhecidos como leito fluidizado borbulhante direto, e reatores de leito fluidizado borbulhante com circulação. Essa escolha é impulsionada pela facilidade operacional e pela capacidade de escalabilidade. Os reatores de leito fluidizado borbulhante direto (Figura 9) compartilham algumas características comuns com os reatores de leito fluidizado borbulhante com circulação (Figura 10)

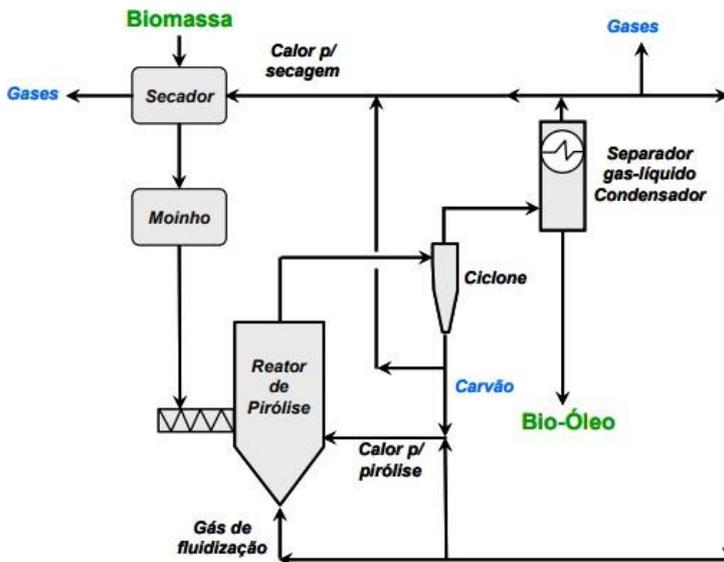


Figura 9. Leitões fluidizados borbulhante direto.
Fonte: TIBOLA, 2019.

Características:

- Simplicidade na construção e operação;
- Controle eficaz de temperatura;
- A transferência eficiente de calor para as partículas de biomassa ocorre devido à elevada densidade de sólidos;
- Escala fácil;
- Tecnologia bem compreendida; e
- Desempenho sólido e constante, com um alto rendimento líquido, geralmente situando-se entre 70% e 75% em peso de madeira com base na alimentação seca.

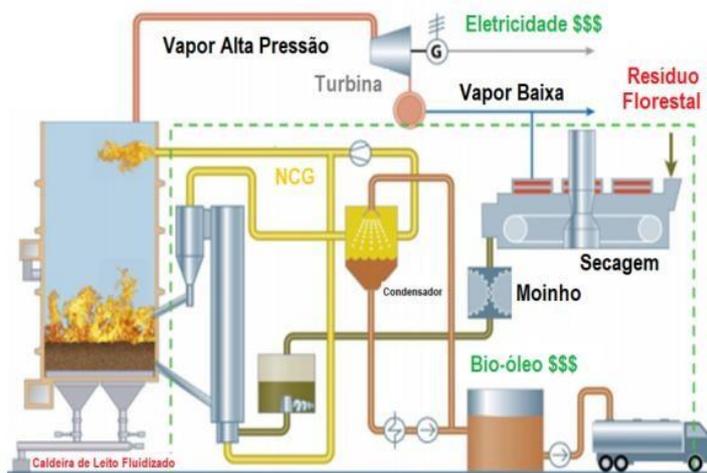


Figura 10. Leitões fluidizados borbulhante com circulação.

Fonte: Adaptado (Integrated FastPyrolysis – VTT Technology/Valmet)

Características:

- Um bom controle de temperatura pode ser alcançado no reator;
- O tempo de residência para o carvão é quase o mesmo para vapores e gás;
- Tecnologia bem compreendida;
- Hidrodinâmica mais complexa;
- Combustão de carvão fortemente integrada em um segundo reator requer controle cuidadoso; e
- A transferência de calor em grande escala deve ser comprovada.

3.8. Efeitos dos diferentes tipos de biomassa lignocelulósica

A biomassa abrange todos os recursos renováveis provenientes de matéria orgânica de origem animal ou vegetal, incluindo seus derivados, que podem ser utilizados como fonte de energia. Isso pode englobar uma ampla variedade de materiais (SILVA et al., 2021). O Brasil possui uma vasta gama de biomassas lignocelulósicas provenientes de diversas fontes, o que oferece um considerável potencial para o aproveitamento em larga escala tanto em termos de energia quanto de produtos químicos. Alguns exemplos relevantes incluem os resíduos de serraria, provenientes da exploração florestal, além de uma considerável quantidade de resíduos agrícolas (ALMEIDA; NASCIMENTO, 2021).

A biomassa lignocelulósica é a maior fonte de carboidratos naturais no mundo, constituída principalmente por celulose, hemiceluloses e lignina. No entanto, a conversão eficiente dessa biomassa em insumos químicos enfrenta desafios devido à complexidade de suas características químicas e morfológicas. A matriz amorfa desempenha diversos papéis na estrutura desses materiais, sendo uma delas uma barreira natural ao ataque de micro-organismos e/ou enzimas e torna esses materiais estruturalmente rígidos e pouco reativos (SILVA, 2022). Na Tabela 4 é representado o rendimento dos produtos da pirólise de diferentes biomassas.

Tabela 3: Rendimento dos produtos da pirólise de diferentes biomassas.

Biomassa	Temperatura de pirólise (°C)	Bio-óleo (%)	Biocarvão (%)	Gases (%)
Torta de macaúba	400	21,1	32,4	46,5
	600	10,4	27,5	62,1
Casca de arroz	400	56	34	10
	600	46	31	23
Caule de milho	400	49	33	18
	600	47	27	26
Casca de amendoim	400	17,8	41,4	40,8
	600	18,5	35,4	46,1
Sabugo de milho	400	14,6	54,4	31
	600	13,2	50,9	35,9

Fonte: (TEÓFILO, 2019).

Segundo Moura, 2019, os materiais lignocelulósicos são classificados, de acordo com sua composição química, propriedades físicas, químicas e mecânicas, em:

- i. Materiais fibrosos provenientes da madeira podem ser classificados em diversos tipos, incluindo aqueles de origem resinosa (gimnosperma);
- ii. Materiais fibrosos provenientes de árvores folhosas (angiospermas); e
- iii. Materiais não lenhosos, principalmente materiais herbáceos como os

lignocelulósicos.

O Brasil está entre os principais produtores de eucalipto do mundo. A maior parte desta madeira é utilizada pela indústria de papel e polpa celulósica, carvão vegetal e pela indústria moveleira. Cerca de 20% da madeira produzida em massa é transformado em resíduos e nas atividades florestais, 99,7% dos resíduos são deixados no campo (PENA-VERGARA et al., 2022). Este material pode ser usado para devolver nutrientes ao solo, o que é comumente feito. No processamento industrial, parte dos resíduos é utilizada para produção de energia, em caldeiras a vapor.

Segundo (VIANA et al., 2023) a casca de café está entre os principais resíduos agrícolas. O Brasil é, de fato, o maior produtor e exportador de café do mundo. As condições climáticas favoráveis, com vastas áreas de terras propícias ao cultivo, juntamente com técnicas agrícolas avançadas, contribuem para a liderança do país nesse setor. Também é o segundo maior consumidor após os Estados Unidos. O café arábica (*Coffea arabica* L.) é uma das variedades de café mais importantes para a economia brasileira e para o mercado global de café de alta qualidade. Para garantir a liderança e atender aos padrões de qualidade e sustentabilidade exigidos pelos consumidores é preciso adequar a produção aos critérios de sustentabilidade exigidos (COELHO, 2019).

Ao processar o café, a cada 1 quilo de frutos colhidos, aproximadamente 0,18 quilo de cascas é gerado (MAGARA et al., 2023). Normalmente, os subprodutos do café são descartados como lixo ou utilizados para a cobertura do solo nos cafezais, e, por vezes, queimados nas plantações, o que pode contribuir para a emissão de gases do efeito estufa. No entanto, a casca do café apresenta um potencial energético que, em determinadas circunstâncias, pode substituir o carvão vegetal, tornando-se assim uma opção ecologicamente sustentável e economicamente mais viável para empresas que atualmente utilizam madeira como fonte de energia (DE LIRA et al., 2019).

3.9. Parâmetros de reação de pirólise

Os principais parâmetros de pirólise que afetam, fortemente o rendimento e as propriedades dos bioprodutos tanto da fase gasosa, quanto na fase líquida ou mesmo na fase sólida são listados a seguir:

a) Tamanho de partícula de alimentação

As frações dos produtos obtidos são fortemente influenciadas pela dimensão das partículas. O aumento das partículas é diretamente proporcional ao aumento do gradiente de temperatura dentro da mesma (RIBEIRO, 2022). Portanto, pode considerar que a temperatura

no interior da partícula é menor do que na superfície, possibilitando aumentar o rendimento do carvão e minimizar as quantidades de bio-óleo e dos gases (MORATORI; LISBÔA, 2023).

b) Temperatura

Manter um controle preciso da temperatura ao longo do processo de pirólise é fundamental para atingir os objetivos desejados. Temperaturas mais baixas permitem um tempo de residência prolongado do vapor no processo, favorecendo a formação de produto sólido (carvão ou biochar). Por outro lado, temperaturas elevadas propiciam uma pirólise mais rápida, promovendo a produção de bio- óleo (KABIR; HAMEED, 2017).

c) Taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento desempenha um papel significativo na produção e na composição dos produtos resultantes da pirólise. No entanto, é importante observar que ela sozinha não determina os produtos formados. A influência da taxa de aquecimento está diretamente ligada à temperatura e ao tempo de residência. Taxas de aquecimento rápidas, com temperaturas moderadas e tempos de residência curtos, favorecem a formação de líquidos, enquanto taxas de aquecimento mais lentas, com temperaturas moderadas e tempos de residência mais longos, promovem a formação de carvão ou biochar (LAGE JÚNIOR, 2017).

d) Tempo de residência

A extensão do tempo de residência favorece uma despolimerização mais intensa da estrutura da biomassa lignocelulósica e do resíduo já gerado. Esse aumento na duração propicia uma maior volatilização de gases primários de menor peso molecular, resultando em um aumento no rendimento da fração gasosa e uma redução na proporção da fração sólida. Notavelmente, não se observa uma influência significativa sobre o rendimento do bio-óleo (WURZLER, 2019).

e) Tipo de biomassa

Os tipos de matéria-prima podem desempenhar um grande papel para produzir maior rendimento de bio-óleo por causa da composição diferente na biomassa.

f) Catalisador

O efeito da presença do catalisador na reação de pirólise também é bem estudado pelos pesquisadores (MO, Fujin et al.; SARAVANAN, A. et al., 2023). Sua importância tem relação

com as transformações que a biomassa sofrerá durante o processo. O catalisador utilizado pode influenciar favorecendo uma via de reação na pirólise.

A qualidade e a quantidade dos produtos da biomassa são direcionados em função do processo pirolítico utilizado (KABIR; HAMEED, 2017).

3.10. Produtos da pirólise

Durante o processo de pirólise da biomassa lignocelulósica, os diversos componentes, como hemiceluloses, celulose e lignina, passam por decomposições térmicas distintas devido às suas estruturas e composições químicas únicas. Essa decomposição térmica resulta na formação de uma variedade de produtos pertencentes a diferentes classes orgânicas, tais como hidrocarbonetos, ésteres, éteres, compostos aromáticos, cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos e álcoois (SPIRANDELI, 2021).

3.10.1. Bio-óleo

O bio-óleo é um líquido ácido, polar, marrom escuro quase negro, e odor típico de fumaça. Ele é composto por uma mistura relevante de moléculas de tamanhos diferentes, passíveis de condensação, apresentando uma composição elementar similar à da biomassa que o originou (OLIVEIRA, 2019a). Os líquidos da pirólise de biomassa diferem, significativamente, dos combustíveis à base de petróleo nas propriedades físicas e na composição química. O bio-óleo é tipicamente rico em água e sólidos, ácidos, têm um valor de aquecimento de cerca de metade dos óleos minerais e são instáveis quando aquecidos, especialmente no ar.

Os líquidos de pirólise podem ser produzidos com uma variedade de processos, cada um com suas características particulares. As propriedades incomuns dos líquidos devem, portanto, ser levadas em consideração cuidadosa na determinação das qualidades do óleo combustível e suas aplicações químicas. Para aplicações como combustível, o presente consenso dos usuários finais sobre propriedades líquidas significativas para aplicações de combustão são estabilidade, homogeneidade, valor de aquecimento inferior da água, viscosidade, densidade do líquido, teor de sólidos e, em certa medida, composição química (FERREIRA, 2021).



Figura 11. Bio-óleo obtido através do processo de pirólise de biomassa.
Fonte: (FERREIRA, 2014).

É uma substância muito diferente quando comparado com combustíveis derivados de combustíveis fósseis, tendo composição e propriedades físico-químicas distintas (OLIVEIRA, 2019a). Apresentam um alto teor de água, tem uma maior densidade quando comparados com óleo vindo de combustíveis fósseis, alta viscosidade, pH ácido, apresenta alta porcentagem de oxigênio que pode chegar a 40% de seu volume e polimerizam quando aquecidos (MENDES, 2018).

A composição química engloba diversos compostos, tais como hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos, destacando-se uma significativa presença de compostos oxigenados (AQUINO, 2021). Essas características mencionadas resultam em um bio-óleo com baixo poder calorífico e alta instabilidade, o que dificulta sua aceitação como combustível. Portanto, são necessárias técnicas que aprimorem o bio-óleo para possibilitar sua eficaz utilização.

Sob a perspectiva ambiental, o bio-óleo representa uma fonte de energia limpa e oferece diversas vantagens em relação aos combustíveis fósseis, incluindo:

- i.** é neutro em relação às emissões de CO_2 ;
- ii.** não são geradas emissões de SO_x , uma vez que a biomassa lignocelulósica contém quantidades insignificantes de enxofre; além disso,
- iii.** os biocombustíveis geram pelo menos 50% menos emissões de NO_x do que o óleo diesel (KHAMHUATOEY et al., 2023).
- iv.** Uma das vantagens da pirólise rápida na produção de bio-óleo é a capacidade de conduzir o processo em pequenas instalações, frequentemente localizadas em proximidade às fontes de matéria-prima, como plantações agrícolas ou áreas florestais. Essa abordagem é viável

porque a pirólise rápida pode transformar biomassa de baixa densidade, como aparas de madeira, cascas de arroz e outros resíduos agrícolas, em bio-óleo mais denso e com menor teor de cinzas. Essas instalações de pirólise rápida podem adotar uma abordagem modular e compacta em comparação com grandes unidades industriais, o que facilita a integração eficiente com a cadeia de suprimentos. Isso resulta em redução nos custos de transporte da matéria-prima e oferece flexibilidade na gestão de resíduos, permitindo a conversão em bio-óleo nas proximidades da fonte de origem (SILVA et al., 2019; DARMAWAN et al., 2023).

a) Características gerais do bio-óleo

A composição do bio-óleo depende da composição e origem do material de alimentação, temperatura de pirólise, tempo de residência, taxas de aquecimento, sistema de coleta e condições de armazenamento. Sua composição química é muito complexa e, em geral, é formada por água, compostos orgânicos e cinzas em pequena quantidade. Os componentes orgânicos consistem principalmente em álcoois, furanos fenóis, aldeídos e ácidos orgânicos (GOIS, 2019).

É uma mistura homogênea de uma fase aquosa e uma fase não aquosa de compostos. A fase aquosa consiste em compostos orgânicos oxigenados de baixo peso molecular. A fase não aquosa consiste em oxigenados de alto peso molecular, aromáticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (CLAUSSEN, 2017). A presença de água é um aspecto crucial no procedimento de fabricação do bio-óleo. A abundância de água no bio-óleo representa uma das principais limitações para sua eficácia como combustível. As propriedades específicas do bio-óleo devem ser cuidadosamente consideradas, levando em conta o tipo de biomassa empregada e a aplicação pretendida. Algumas delas são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Características físico-química do bio-óleo

Características	Causa	Efeito
Acidez ou baixo pH	Ácidos orgânicos derivados da degradação dos biopolímeros.	Ocorre a corrosão de tanques e tubulações.
Envelhecimento	Ocorrência de reação secundárias incluindo reações de polimerização.	Aumento da viscosidade em função das reações secundárias; possível separação de fases.
Metais alcalinos (Cinzas)	Quase todos os metais alcalinos estão contidos no biochar, o que não representa uma grande preocupação. Há uma considerável quantidade de cinzas presentes e a separação de	Detrimento ao catalisador devido à presença de substâncias nocivas; acúmulo de partículas sólidas durante o processo de combustão; desgaste por

Características	Causa	Efeito
	sólidos não é totalmente completa.	erosão e corrosão; formação de depósitos indesejados; prejuízos aos equipamentos.
Biochar	Separação incompleta de biochar durante o processo.	Alterações na qualidade do bio-óleo ao longo do tempo; deposição de resíduos sólidos; perda da atividade catalítica; formação de incrustações indesejadas; presença de contaminantes de metais alcalinos.
Viscosidade	Composição química do bio-óleo. Reações de envelhecimento.	Alta viscosidade propensa a aumentar com o decorrer do tempo; despesas elevadas de bombeamento.
Razão H/C	A biomassa possui baixa razão H/C e os produtos de degradação térmica reproduzem essa proporção.	Etapa de refino para hidrocarbonetos é mais difícil.
Miscibilidade com hidrocarbonetos muito baixa	Natureza altamente oxigenada do bio-óleo.	Não se mistura com hidrocarbonetos, tornando mais difícil a integração em uma refinaria.
Elevado teor de oxigênio	A composição da biomassa possui alto teor de oxigênio, portanto, os produtos de degradação térmica também o terão.	Baixa estabilidade; baixa miscibilidade com hidrocarbonetos; baixo poder calorífico.
Separação de fases ou não homogeneidade	Elevado teor de água. Elevado teor de cinzas. Baixa separação de biochar.	Separação de fases; inconsistência no manuseio, armazenamento e processamento.
Cloro	Contaminantes presentes na biomassa	Contaminação do catalisador durante a etapa de <i>upgrading</i> do bio-óleo.
Nitrogênio	Contaminantes presentes na biomassa e ricos em nitrogênio, como proteínas.	Catalisador durante a etapa de <i>upgrading</i> do bio-óleo; emissão de NOx durante a combustão.
Enxofre	Contaminantes presentes na biomassa.	Contaminação do catalisador durante a etapa de <i>upgrading</i> do bio-óleo.
Teor de água	Reação de pirólise. Umidade da biomassa.	Efeito complexo sobre a viscosidade e estabilidade: o elevado teor de água reduz o poder calorífico, a estabilidade e aumenta o pH.

Características	Causa	Efeito
Sólidos	Pequenas partículas de biochar e partículas inertes do leite, como areia.	Sedimentação.
Corrosão	Fenólicos e aromáticos	Deterioração de juntas e vedações.
Cheiro ou odor	Aldeídos e outros orgânicos voláteis, muitos deles derivados das hemiceluloses.	Embora não seja tóxico, o cheiro geralmente é desagradável.

Fonte: Adaptado (BRIDGWATER, 2018).

b) Principais aplicações do bio-óleo

O bio-óleo, um dos produtos obtidos no processo de pirólise rápida da biomassa lignocelulósica, está sendo cada vez mais estudado devido ao grande potencial de utilização como biocombustíveis (FENG et al., 2021). Por ser gerado a partir de uma matéria-prima renovável e que não contribui para agravamento das condições climáticas, torna-se crucial maior compreensão dessa substância para buscar a substituição de combustíveis fósseis, contribuindo para um desenvolvimento sustentável. Adicionalmente, há pesquisas que indicam que a biomassa lignocelulósica tem o potencial de atender aproximadamente 25% da demanda global de energia, podendo ser empregada como combustível em caldeiras, fornos, motores e turbinas por meio do bio-óleo (PEDROZA, 2017).

Os produtos gerados através da pirólise têm um amplo espectro de aplicações que podem substituir ou complementar o uso das fontes tradicionais de combustíveis derivados químicos. Além da utilização do bio-óleo para combustível o mesmo também pode ser utilizado como fonte de insumos químicos. A pirólise de biomassa, quando bem gerenciada e refinada, pode gerar uma variedade de produtos químicos que possuem um valor agregado mais alto em comparação com os combustíveis produzidos a partir desse processo (CUNHA, 2020).

Como uma opção ao emprego do petróleo bruto, o bio-óleo apresenta a possibilidade de servir como matéria-prima na fabricação de solventes, adesivos e revestimentos. Mediante o devido processamento, é possível extrair diversos produtos químicos de relevância industrial a partir do bio-óleo (SILVA, 2020). No bio-óleo, encontram-se compostos de grande relevância para a produção de energia, como a levoglucosana, obtida na despolimerização da celulose. Além disso, são identificados compostos fenólicos, resultantes da despolimerização da lignina e das reações de craqueamento. O Guaiacol e os compostos alquilados destacam-se como os fenólicos mais significativos presentes no bio-óleo, capazes de se transformar, por meio de reações secundárias, em fenóis alquilados e compostos aromáticos, sendo estes últimos desejáveis para a qualidade do bio-óleo. Adicionalmente, o ácido acético, formado pela

desacetilação das hemiceluloses, também é encontrado no bio-óleo (KLAFKE, 2018).

3.10.2. Obtenção de Produtos químicos

O 5-HMF, também conhecido formalmente pela IUPAC como 5-(hidroximetil) furan-2-carbaldeído, é um composto orgânico pertencente ao grupo dos furanos, o qual é produzido a partir da pirólise rápida da biomassa florestal, juntamente com outros compostos furânicos. É uma importante matéria-prima química para sintetizar outros devido a presença de grupos aldeído e hidroximetil por meio de reações como hidrogenação, esterificação, halogenação, polimerização, entre outros (FOREZI, 2022). Por meio do 5-HMF (Figura 12) também é possível formar biocombustíveis, solventes e monômeros.

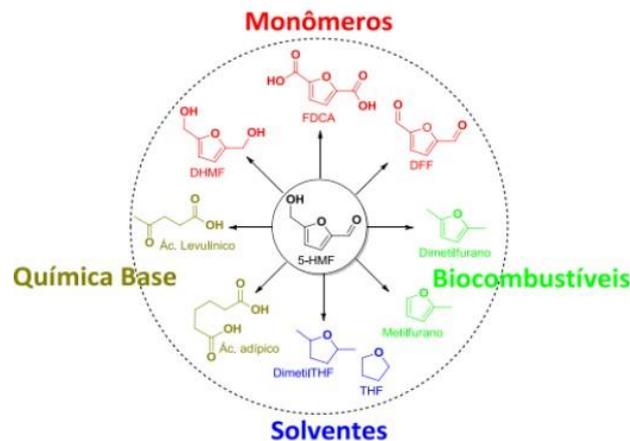


Figura 12. Principais compostos furânicos vindo dos carboidratos da biomassa.
Fonte: GALAVERNA et al., 2017; DENG, et al., 2023

A síntese de compostos furânicos a partir de fontes naturais não é uma novidade. A primeira revisão sobre a produção de furanos a partir de carboidratos remonta a 1951. As reações eram conduzidas em uma faixa de temperatura de 100°C a 300°C, e o tempo de reação variava de minutos a horas. Nos sistemas aquosos, o rendimento na produção de HMF era inferior a 50%, devido à sua instabilidade nesse meio. Em contrapartida, os ácidos levulínico e fórmico apresentavam maiores rendimentos, sugerindo que ocorria a reidratação do 5-HMF no meio reacional (GALAVERNA et al., 2017).

Um dos métodos que está despertando interesse na comunidade científica atual para a obtenção do 5-HMF é a pirólise rápida da biomassa lignocelulósica. Alguns aspectos a serem considerados incluem a influência da temperatura para obter maior rendimento de 5-HMF no bio-óleo formado e o uso de catalisadores. Uma análise da pirólise, empregando cromatografia gasosa e espectrômetro de massas, tem sido amplamente utilizada em estudos recentes para

determinar o rendimento global dos produtos formados.

É necessária uma atenção especial para a formação de 5-HMF pois reações secundárias como descarboxilação e desoxigenação podem acontecer, ou resultar em produtos como furfural (CHEN et al., 2019). Muitos compostos furânicos são formados sem a presença de catalisadores, porém o rendimento desses produtos é baixo. Estudos mostram que, dentre os diversos compostos desse grupo, o HMF tem um destaque maior no rendimento (0,95 - 3,84%).

A catálise é uma importante aliada do rendimento de reações químicas. É possível a utilização de catalisadores durante o processo de pirólise visando o aumento do rendimento de produtos específicos. Observa-se que os produtos primários da pirólise como levoglucosana e hidroxiacetaldeído diminuem drasticamente, enquanto o rendimento de outros produtos, como os furanos, aumenta de acordo com cada catalisador usado (MO et al., 2023).

O 5-HMF possui diversas rotas de reações químicas como oxidação, esterificação, hidrogenação e descarboxilação, cada uma produzindo novos compostos químicos, muitos deles sendo substitutos de produtos derivados do petróleo, o que os torna mais sustentáveis (HAMEED, 2020).

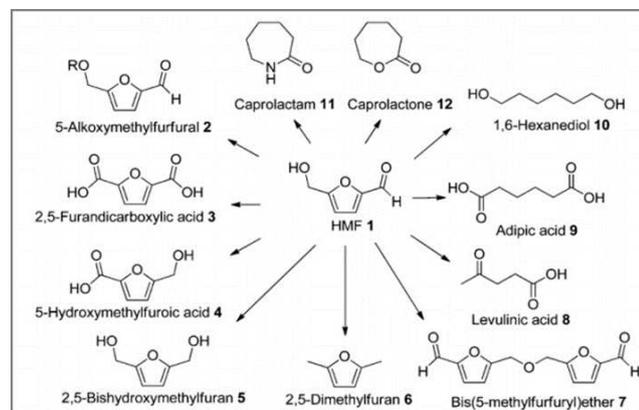


Figura 13. Estrutura molecular do 5-HMF e possíveis produtos formados.

Fonte: SILVA et al., 2017.

Outro produto químico formado por meio da pirólise rápida da biomassa é o furaldeído (FF), o mesmo é proveniente da desidratação de açúcares de cinco carbonos, é formado quando o átomo de hidrogênio da posição 2 do furano é substituído por um aldeído. É um dos principais produtos formados pela pirólise da celulose e das hemiceluloses. Após numerosos estudos, os pesquisadores descobriram que a celulose começa a produzir FF em cerca de 300°C (YE et al., 2019). O FF representado na Figura 14, é usado principalmente na indústria como solvente orgânico e intermediário em perfumes sintéticos, álcool furfúrico e oxolano.

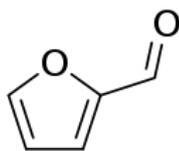
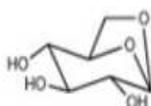


Figura 14. Representação do furaldeído (FF).

Fonte: Adaptado de YE et.al., 2019.

A levoglucosana também é produto relevante da pirólise da celulose, e de grande interesse da indústria, devido as suas aplicações na fabricação de plásticos, surfactantes, produtos farmacêuticos e outros (ITABAIANA JUNIOR et al., 2020). A partir da pirólise da biomassa, ocorre a formação de açúcares, sendo a Levoglucosana (1,6-anidro-β-d-glucopiranosose) (Figura 15) um dos principais açúcares extraídos do bio-óleo. A Levoglucosana é gerada por meio de reações de despolimerização, nas quais várias unidades de glicose são liberadas, passando por desidratação e subsequente decomposição pirolítica. Esse processo resulta na produção de outros compostos, como ácidos e furanos, em concentrações menores (DIAS, 2018).



Levoglucosan

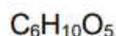


Figura 15. Representação da molécula de levoglucosana.

Fonte: Adaptado de JANOSZKA; CZAPLIKA, 2019.

A Levoglucosana, derivada da biomassa, é um produto de elevado valor agregado que tem sido objeto de intensa investigação devido ao seu potencial como substrato para a produção de produtos fermentados e combustíveis renováveis (LIAN et al., 2017; ITABAIANA JUNIOR et al., 2020). Como exemplos tem-se: bioetanol (LIAN et al., 2017; ISLAM et al., 2018), estireno, lipídios obtidos por microrganismos oleaginosos (LIAN et al., 2017), e ácido cítrico utilizando a levoglucosana como fonte de carbono por diferentes microrganismos por fermentação.

Uma abordagem atrativa no âmbito do processo químico envolve a produção de ácido acético a partir de biomassa, incluindo resíduos agroindustriais. Esse ácido é obtido por meio do processo de desacetilação das hemiceluloses (MILESSI, 2017). O ácido acético também é importante no mercado global, sendo avaliado, em 2020, em US \$ 9,30 bilhões, tendendo a uma

taxa de crescimento anual de 5,2% até 2027, o que resultará em torno de US \$ 13,41 bilhões (GRAND VIEW RESEARCH, 2020 citado por SILVEIRA JUNIOR, 2021b).

Espera-se que a capacidade global da produção de ácido acético atinja cerca de 22 milhões de toneladas até 2023 (GARSIDE, 2019). O ácido acético é produzido industrialmente principalmente através da via metanol carbonilação, um processo químico que converte metanol em ácido acético usando um catalisador. Essa é a rota mais comum para a produção em grande escala de ácido acético, que é usado em muitas aplicações industriais, como na fabricação de acetato de vinila, ésteres de acetato, anidrido acético, ácido tereftálico purificado e outros produtos químicos (SILVEIRA JUNIOR, 2021b). Com possibilidade de utilização dos produtos químicos, é importante realizar a quantificação dos compostos encontrados, fazendo uso de técnicas analíticas avançadas, como de cromatografia gasosa acoplada à pirólise e a espectrometria de massas (Py-GC/MS).

3.10.3. Gases da pirólise rápida

A produção de uma complexa mistura gasosa composta também é de responsabilidade da pirólise de materiais lignocelulósicos. Os gases são compostos principalmente por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) (RODRIGUES, 2022), hidrogênio (H₂) e pequenas quantidades de alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular (FÉLIX et al., 2018), como gás metano (CH₄), etano (C₂H₆) e etileno (C₂H₄). Além da presença de outros gases, tais como o propano (C₃H₈) e a amônia (NH₃) (HAMM, 2018).

O monóxido de carbono, entre os produtos gasosos obtidos, é o que apresenta a maior importância em relação a conversão térmica da biomassa. Pois ele é o primordial produto das reações de decomposição secundárias, sendo a evidência da extensão das reações de decomposição. Os primeiros grupos formados da pirólise da biomassa são CO e CO₂, que se originam principalmente da decomposição e se recombina por meio dos grupos carbonila e carboxila (BARBOSA, 2020).

Os gases resultantes do processo de pirólise, conhecidos como gases pirolíticos, podem ser aproveitados como fonte de energia dentro do próprio sistema de pirólise. Esses gases contêm uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, metano e outros hidrocarbonetos leves, sendo uma fonte potencialmente valiosa para várias aplicações dentro do processo e até mesmo externamente (FONTE, 2021). Além disso, esses gases contêm uma mistura de médio poder calorífico, o que permite serem utilizados como combustível. Outra aplicabilidade seria como syngas, importante insumo para síntese de combustíveis (LOPES, 2022).

3.11. Py-GC/MS

A pirólise analítica tem sido amplamente empregada, destacando-se a técnica conhecida como micropirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Py-CG/MS). Essa metodologia permite a identificação dos principais compostos gerados durante as reações de pirólise, bem como a investigação da influência de variáveis como temperatura, velocidade, distribuição do tamanho da amostra, taxa de aquecimento e uso de catalisadores na melhoria da composição e concentração dos produtos resultantes das reações (MENEZES, 2022).

A pirólise analítica é amplamente adotada devido à facilidade na interpretação dos dados, à flexibilidade operacional do equipamento e ao custo relativamente baixo em comparação com a pirólise em uma unidade em escala piloto. Uma vantagem significativa é que a micropirólise utiliza quantidades reduzidas de material e possibilita o aquecimento da amostra a taxas elevadas (SIMÃO, 2017).

Ao analisar os produtos primários formados pela pirólise, é possível pela utilização de uma linha de transferência curta e na presença de um gás de arraste. Entretanto, em reações secundárias, é difícil evitar, embora geralmente é alcançada boa reprodutibilidade. Para isso é necessário não encontrar pontos frios ou vazamentos dentro da unidade (SIMÃO, 2017).

A composição e o rendimento dos produtos (líquidos, sólidos e gasosos) obtidos a partir da pirólise dependem dos tipos de biomassa, das dimensões das partículas e das condições operacionais do pirolisador (NAVARRO, 2019). A pirólise analítica associada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (py-GC-MS), é uma daquelas técnicas que pode inferir o grau de conversão térmica da biomassa e, conseqüentemente, dos produtos formados *in situ* (MERCCKEL et al., 2021).

Em contraste com outros processos de decomposição térmica, a py-GC-MS é rápida e não requer preparo de amostras e, portanto, merece ser mais explorada (GHYSELS et al., 2022). Esse tipo de pirólise é uma técnica fundamental para a análise de biomassa lignocelulósica (MATTONAI et al., 2017), sendo que a principal vantagem é a utilização de pequenas quantidades de amostra e alta reprodutibilidade (FAN et al., 2021), fazendo com que essa técnica seja amplamente utilizada para estudar a conversão de biomassa para biocombustíveis em escala laboratorial (WANG et al., 2017). Porém, uma desvantagem é que a técnica de Py-GC/MS não pode fornecer uma análise quantitativa, o que pode ser considerado é a proporção linear da porcentagem de área de pico de um determinado composto com a quantidade que foi injetada (MENEZES, 2022).

3.12. Catalisadores utilizados no processo de Pirólise rápida

O bio-óleo gerado a partir da pirólise rápida da biomassa apresenta características que dificultam seu uso direto como combustível em motores, devido à sua alta corrosividade, instabilidade térmica e elevado teor de oxigênio. Para viabilizar sua utilização, são empregados diversos métodos para aprimorar a qualidade do combustível derivado do bio-óleo. No entanto, desafios como a rápida desativação do catalisador e os custos elevados do processo podem limitar sua aplicação, especialmente em cenários comerciais de grande escala (HU; GHOLIZADEHB, 2019; SARAVANAN, A. et al., 2023).

Para transpor este impedimento, o uso de catalisadores diretamente no processo de pirólise para remover ou reduzir compostos oxigenados presentes no bio-óleo é uma abordagem utilizada para melhorar a qualidade do produto final. Os catalisadores podem desempenhar um papel crucial na conversão de componentes indesejados, como ácidos orgânicos, aldeídos e álcoois, em hidrocarbonetos mais estáveis e com menor teor de oxigênio (HU; GHOLIZADEHB, 2019). O catalisador pode ser introduzido diretamente junto com a matéria-prima no reator (configuração *in situ*) ou ser adicionado na saída do reator para tratar o gás volátil produzido pela pirólise (configuração *ex situ*). Ambas as abordagens visam converter os compostos oxigenados em produtos mais estáveis (HU; GHOLIZADEHB, 2019; MELO, 2019).

Dentro do processo de pirólise, a pirólise rápida catalítica pode ser adaptada para controlar seletivamente a distribuição de produtos pirolíticos e, os catalisadores utilizados podem ser aplicados aos vapores da pirólise para eliminar ou converter compostos indesejáveis, antes da produção dos compostos de alto valor (LU, 2018). Atualmente, vários estudos têm sido realizados para produzir bio-óleo de alta qualidade através da pirólise rápida catalítica, em que a questão-chave para o processo ser bem-sucedido é selecionar os catalisadores certos para o tipo de reação desejada.

Considerando o custo do catalisador e o potencial para aplicações em larga escala, vale a pena explorar abordagens envolvendo catalisadores baseados em metais básicos, tais como o cobre (KUMAR et al., 2019; XIE et al., 2022) e o titânio (WEI et al., 2021). Neste trabalho será realizada a pirólise catalítica com óxido de cobre (CuO), e dióxido de titânio (TiO₂) utilizando o Py-GCMS para a produção de produtos químicos de alto valor agregado.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

Neste trabalho foi utilizado biomassa de palha de café e resíduos (copa e da casca) de uma floresta clonal de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla*. A palha de café utilizada é proveniente de uma fazenda em Santa Tereza no Espírito Santo e foi cedida por um agricultor da região. Os resíduos florestais foram cedidos por uma empresa brasileira do setor de polpa celulósica, do estado de São Paulo (Figura 16).



Figura 16. Biomassas utilizadas
Fonte: Próprio autor

As biomassas foram mantidas em temperatura ambiente, e para a transformação das amostras em cavacos foi utilizado um picador de disco de laboratório com três facas. Posteriormente, as biomassas foram transformadas em serragem num moinho Willey, e classificados em peneiras de 40 e 60 mesh, de acordo com o procedimento padrão TAPPI T257 cm-85. Em seguida as amostras de foram armazenadas numa sala climatizada, contendo a umidade relativa e temperatura constante de 50% e 23°C, respectivamente e, posteriormente mantidas em recipientes hermeticamente fechados.

4.2. Métodos

4.2.1. Caracterização de biomassa

Para determinação de extrativos totais, foi seguido a norma TAPPI (T264 cm-97, adaptada), o material foi extraído em sete horas, contendo uma solução de álcool e tolueno 1:2, posteriormente com mais cinco horas com álcool 98%. Após a ocorrência do processo de extração, a amostra foi extrída em água ao banho maria à 95 °C durante 1 hora. Para concluir o processo, realizou-se a filtragem com auxílio da bomba de vácuo e água destilada quente. A amostra foi colocada na estufa a 105 °C até atingir peso constante. Foi utilizado Acetona P.A ACS, fornecida pela empresa Fmaia com pureza de 99,5%.

O teor de cinzas foi avaliado conforme a Norma TAPPI 211 om-93. Inicialmente, cadinhos de porcelana foram devidamente limpos com ácido clorídrico concentrado e aquecidos por seis horas a 575°C em um forno de mufla. Aproximadamente 200 mg de matéria seca foram pesados nos cadinhos de massa conhecida. Esses cadinhos, contendo as amostras, foram então submetidos a um aquecimento de seis horas a 575°C em um forno de mufla. O resíduo (c) foi determinado por gravimetria e, o teor de cinzas (C) foi calculado como a porcentagem da matéria seca (eq. 1). Todas as análises foram realizadas em triplicata para cada tipo de amostra.

$$\text{Cinzas (C, \%)} = c / m \times 100 \quad \text{eq.1}$$

Para determinar o percentual de celulose foi obtido seguindo os procedimentos sugeridos pela Embrapa (MORAIS et al., 2010). A lignina insolúvel foi realizada de acordo com o procedimento padrão TAPPI T222 om-97. O conteúdo que foi retido pelo cadinho após a filtração do hidrolisado foi levado à estufa a 105 ±3°C por pelo menos 5h. Após o tempo de estufa foi transferido para dessecador por 30 min e pesado, para o cálculo do teor de lignina insolúvel.

A Lignina solúvel foi realizada de acordo com o procedimento padrao TAPPI 222 um-250. A sua determinação foi realizada através do filtrado da hidrólise que após avolumado para 250 mL com água deionizada foi coletada uma amostra para diluição. O filtrado ja diluído foi analisado no aparelho UV-vis Varian Cary 50 Probe, com comprimento de onda 205 nm. A lignina total foi o somatório da linina solúvel e insolúvel.

A determinação de carboidratos foi realizada de acordo com o procedimento padrão SCAN - CM71:09. Através do mesmo filtrado avolumado a 250mL obtido para análise de lignina insolúvel foi feita a análise dos carboidratos. A amostra foi filtrada novamente em membrana 0,45µm. Com a amostra em temperatura ambiente foi transferido 2,5mL do filtrado para um balão de 10mL, adicionou-se 1,0mL de fucose 1000 ppm preparada previamente e completou-se o volume do balão. A amostra foi analisada em um cromatógrafo de íons Metrohm 940 Professional IC Vario com coluna CarboPac PA1 4mmx250mm, fase móvel sendo água de osmose e hidróxido de sódio 0,3mol/L e 0,15mol/L com fluxo de 1mL/min. A temperatura da coluna foi de 27°C e o detector de pulso amperométrico.

A fim de determinar a densidade básica, empregou-se o material, considerando a relação entre o peso totalmente seco e o volume saturado das amostras, conforme o método da balança hidrostática estabelecido na norma NBR 11.941 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). O poder calorífico superior foi avaliado utilizando um calorímetro adiabático,

conforme estabelecido pela Norma Brasileira Regulamentadora NBR 8633 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) de 1984. Já o poder calorífico inferior (em base seca) foi calculado utilizando a equação 2:

$$PCI = PCS - (600 \cdot 9H) / 100 \quad \text{eq.2}$$

Em que:

PCI: poder calorífico inferior (kcal kg^{-1});

PCS: poder calorífico superior (kcal kg^{-1});

H (%) = Para calcular o teor de hidrogênio no material;

600 (kcal) = Valor médio energia absorvida/kg de água para atingir temperatura de evaporação; e

9= Multiplo do peso do H_2 contido no material, que fornece o peso da água formada durante a combustão.

A análise elementar foi conduzida conforme a norma TAPPI Test T266 om-94. As amostras foram moídas e peneiradas, sendo utilizada a fração retida na peneira de 270 mesh. Um analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube) foi empregado para quantificar os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em relação à massa seca dos resíduos lignocelulósicos. Neste analisador, o hélio foi utilizado como gás de arraste e o oxigênio como agente de ignição. Amostras de 2 mg foram adicionadas em cápsulas de estanho completamente incineradas a aproximadamente 1.200°C . O teor de oxigênio foi calculado por diferença utilizando a equação 3 (PROTÁSIO et al., 2011).

$$O = 100 - C - H - N - S - A \quad \text{eq.3}$$

Onde:

O = Teor de oxigênio (%);

C = Teor de carbono (%);

H = Teor de hidrogênio (%);

N = Teor de nitrogênio (%);

S = Teor de enxofre (%); e

A= Teor de cinzas (%).

Para a determinação do teor de sílica a amostra foi diluída em HCl e a leitura foi realizada por espectroscopia de absorção atômica através do Analyst 200 da Perkin Elmer. De acordo com a TAPPI 211 om-85.

Os teores de metais das matérias-primas foram avaliados por espectrofotometria de absorção atômica pelo método SCAN-CM 38:96, após digestão nitroperclórica da madeira conforme método Paptac G30.

4.2.2. Py-GC-MS

Os experimentos de Py-GC/MS foram realizados utilizando um pirolisador de micro-forno (Frontier Laboratories Ltd., Fukushima, Japão) acoplado a um cromatógrafo de gás e espectrômetro de massa (Shimadzu, modelo QP2020), utilizando uma coluna capilar Ultra-ALLOY® (UA5, 30 m X 0,25 mm ID, 0,25 µm espessura de película). Os experimentos foram realizados utilizando quatro temperaturas para o processo de degradação térmica (300°C, 400°C, 500°C e 600°C) e tempo de residência de 0,1; 0,3 e 0,5 minutos. Os compostos libertados foram identificados através da comparação dos seus espectros de massa com a biblioteca espectral GC-MS (Willey e NIST). Para abranger uma quantidade significativa de compostos, a razão massa/carga (m/z) utilizada será de 2-300 e os 100 picos com a maior área foram medidos e a média das triplicatas relatadas.

Foram pesadas amostras de $0,100 \pm 0,005$ mg (bms) cada biomassa na presença e ausência de catalisadores e levadas para py-GC-MS, ajustando o tempo de residência e as temperaturas de pirólise. A interface foi mantida a 300°C para todas as experiências realizadas e o utilizou-se o hélio como gás de arraste a um fluxo constante de 1mL/min. Todas os experimentos foram realizados em triplicata.

4.2.3. Catalisadores

Os catalisadores utilizados foram o óxido de cobre (CuO) e dióxido de titânio (TiO₂). Óxido de cobre (CuO) (CAS N° 1317-38-0) e dióxido de titânio (TiO₂) (CAS No. 13463-67-7) obtidos de Sigma Aldrich. Os mesmos foram adicionados às amostras (10% m/m) e levados ao py-GC-MS com temperatura para o processo de degradação térmica de 400°C e tempo de residência de 0,5 minutos.

4.2.3. Análises estatísticas

O modelo estatístico para cada experimento (Resíduos da Copa, da Casca e Palha de café), considerando o esquema fatorial 3x4 ($t_{min} = 0,1; 0,3$ e $0,5$; $temp = 300, 400, 500$ e 600), é:

t_{min} = Tempo em minutos (fator A);

temp: Temperatura em °C (fator B);

$Y = y_1$ - Ácido Acético (Área %); y_2 - Levoglucosana (Área %); y_3 - Furfural (Área %).

$$Y_{klj} = m + A_k + B_l + (AB)_{kl} + e_{klj},$$

Y_{klj} = valor observado da característica Y ($Y = y_1, y_2$ e y_3), no nível k do fator A ($k=0,1; 0,3; 0,5$), no nível l do fator B ($l=300, 400, 500, 600$), na repetição j ($j=1, 2$);

m = média geral (média de todas as observações de Y ;

A_k = efeito do fator A ($k = 0,1; 0,3; 0,5$);

B_l = efeito do fator B ($l=300, 400, 500 600$);

$(AB)_{kl}$ = efeito da interação do fator A com o fator B; e

e_{klj} = erro associado à observação klj , ou seja, efeito dos fatores não controlados sobre a observação Y_{klj} .

Para cada experimento e variável foram testadas as hipóteses de normalidade e de homocedasticidade, utilizando os testes Lilliefors e Bartlett, respectivamente, para um nível de 5% de significância. Quando ambas hipóteses não foram rejeitadas (p -valor $> 0,05$), prosseguimos com a análise de variância e, quando necessário (F significativo para tratamento na análise de variância), discriminação das médias pelo teste Tukey. Este teste de significância foi aplicado para avaliar efeitos principais e, quando necessário, efeitos da interação, ou seja, A, B, A/B e B/A. Todas estas análises foram feitas utilizando um nível de significância fixo de 5%.

Nos casos de rejeição de pelo menos uma das hipóteses da análise de variância (normalidade e homocedasticidade), prosseguiu-se com a análise descritiva dos dados e testes não paramétricos. Nesses casos, o teste Kruskal-Wallis foi utilizado em substituição à ANOVA paramétrica e, quando necessário, o teste Nemenyi (NÚÑEZ-COLÍN, 2018) foi utilizado em substituição ao teste Tukey. A possibilidade de transformar os dados e reavaliar as hipóteses da análise de variância foi desconsiderada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da matéria prima

É fundamental ter um entendimento abrangente das propriedades físico-químicas do material destinado a fins energéticos. Esse conhecimento é essencial para ajustar o processo de conversão termoquímica. A composição química da biomassa tem grande importância no processo, pois ela influencia no rendimento e consumo dos reagentes. As composições químicas representadas na Tabela 5 são referentes as amostras dos resíduos florestais (casca e copa) e da palha de café.

Tabela 4: Resultados da composição química das matérias-primas utilizadas.

Amostra	Composição de Carboidratos	Extrativos (%)	Lignina (%)	Celulose (%)
Casca	48,7	24,00	16,4	36,4
Copa	53,5	7,99	26,4	36,9
Palha de café	66,5	3,45	26,1	31,8

Na biomassa são encontrados componentes lignocelulósicos, renováveis e abundantes no planeta. O teor de carboidratos da casca foi inferior ao encontrado por Zanuncio (2013), os resíduos da copa e da palha de café, estão em concordância com os resultados do referido autor. Essa diferença nos resultados encontrados pode ser explicada pela mudança das condições ambientais, estado nutricional e fisiológico das matérias primas estudadas.

Os extrativos são componentes presentes na biomassa lignocelulósica que podem ser removidos utilizando solventes polares (água, álcoois) ou apolares (tolueno, hexano). Esses compostos são chamados de extrativos porque não fazem parte dos principais componentes estruturais da biomassa, como a celulose, hemiceluloses e lignina, mas estão presentes, geralmente, em quantidades menores e podem ser extraídos por solventes específicos. Alguns exemplos destes compostos são os terpenos, ácidos graxos, açúcares, óleos essenciais, etc (SANTOS, 2019). De acordo com a biomassa utilizada, podem ser encontrados entre 2 a 25% em massa (ZANUNCIO, 2013). A casca teve maiores teor de extrativos quando comparada aos valores dos resíduos florestais.

A lignina é uma macromolécula extremamente complexa e heterogênea, composta por uma variedade de unidades monoméricas unidas por diferentes tipos de ligações, principalmente ligações etéreas de carbono-carbono (C-C), carbono-oxigênio (C-O) e carbono-carbono aromático. Essa complexidade estrutural da lignina é uma das principais razões pelas quais a pirólise da lignina não resulta em um único produto principal, como a levoglucosana, 5-hidroxiacetona ou acetaldeído obtido a partir da pirólise da celulose

(ALBERTON et al., 2020). O conteúdo de Lignina na casca, copa e palha de café estão próximos da literatura de acordo com (SARTORI et al. 2021), que é de 18-25%.

A celulose é um polissacarídeo composto por longas cadeias lineares de unidades de glicose, conectadas por ligações glicosídicas β -1,4. Sua estrutura de cadeia linear e as ligações fortes entre as unidades de glicose contribuem para sua insolubilidade em muitos solventes comuns, incluindo solventes orgânicos, água e soluções diluídas de ácidos e bases em temperatura ambiente (LOPES, 2022).

A celulose compõe grande parte do peso seco da palha de café, sendo 31,8% de celulose na palha; na casca e nos resíduos da copa respectivamente valores bem parecidos, 36,4 e 36,9%. Valores de referência para composição lignocelulósica da biomassa envolvem 40-45% de celulose (LIMA, 2018). As cinzas presentes nos materiais lignocelulósicos consistem em óxidos de cálcio, potássio, sódio, magnésio, silício, ferro e fósforo, sendo que o teor é geralmente muito baixo na maioria desses materiais (ROCHA et al., 2017). Um pequeno teor de cinzas (< 10% é aceitável) É essencial para o êxito do processo de pirólise, uma vez que estudos relacionados à influência dos componentes da biomassa no processo pirolítico indicam que as cinzas afetam o mecanismo de decomposição da biomassa, ou seja, elas inibem a formação de certos compostos durante a decomposição térmica do material (DE LIRA et al., 2019).

O teor de cinzas na biomassa pode impactar o rendimento dos produtos líquidos durante o processo de pirólise. Altos teores de cinzas estão associados a uma maior formação de produtos gasosos e não voláteis em detrimento dos compostos orgânicos líquidos desejáveis (MADRIAGA, 2022). Na Tabela 6 estão representados os valores de inorgânicos encontrados para as biomassas utilizadas.

Tabela 5: Resultados dos teores de inorgânicos.

Amostra	Cinzas (%)	Silica (%)	Metais (mg/Kg)						
			Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Na	K
Casca	1,37	0,195	2265,0	729,0	18,3	4,11	685,0	817,0	2749,0
Copa	3,24	0,141	2148,0	539,0	18,8	3,40	337,0	388,0	2659,0
Palha de café	0,87	0,014	596,0	433,0	125,3	3,90	11,0	700,0	3176,0

Observa-se que o teor de cinzas da copa, da casca da biomassa e da palha de café são baixos, menores que 4% (DE LIRA et al., 2019); o que é uma vantagem para aplicações energéticas. Altos teores de cinzas são prejudiciais para a maioria dos usos tecnológicos; podem causar incrustação nos equipamentos, causando entupimento pela deposição de materiais residuais, ocasionando danos mais graves e diminuir o rendimento da fábrica.

A presença de minerais na biomassa, como potássio, magnésio, sódio, ferro, entre outros, contribui para o teor de cinzas na amostra. Esse teor de cinzas pode ser resultado da adubação no plantio, assim como da correção do pH do solo utilizando produtos que contenham cálcio, potássio e fósforo. O excesso de cinzas pode ser automaticamente removido em modernas caldeiras e grelhas autolimpantes ou comercializado como fertilizante e corretivo para solos agrícolas (MATOS, 2020). No entanto, o acúmulo de cinzas reduz o poder calorífico, interfere na transferência de calor e resulta em perda de energia (OLIVEIRA, 2019b). A sílica e outros metais são indesejáveis na maioria dos processos industriais devido à sua capacidade de causar depósitos no equipamento durante a evaporação de líquidos e combustão de sólidos.

De acordo com as análises físicas da matéria-prima os valores médios da análise de poder calorífico superior e inferior e densidade básica são apresentados na Tabela 7.

Tabela 6: Resultados das análises físicas da matéria-prima.

Amostra	PCS (MJ kg⁻¹)	PCI (MJ kg⁻¹)	Densidade básica (Kg. m⁻³)
Casca	18,8	17,5	334
Copa	17,6	16,4	493
Palha de café	20,2	19,1	523

O potencial energético gerado por um combustível pode ser caracterizado pelo seu poder calorífico, que representa a relação entre a energia contida no material e sua massa (TOMELERI, 2019). Com base nos resultados obtidos, observou-se que o calor produzido na pirólise dos resíduos da copa é inferior ao observado em outras matérias-primas avaliadas. Essa discrepância é atribuída à presença natural de fatores que influenciam o poder calorífico das biomassas, como a composição química elementar (% de C, O, H, N e S) e, especialmente, o teor de cinzas dos materiais.

O poder calorífico é um critério fundamental na escolha de uma fonte de energia. Ele representa a quantidade de energia que pode ser liberada quando um material é queimado ou submetido a um processo de combustão. O poder calorífico superior (PCS) é avaliado considerando o estado físico dos produtos à mesma temperatura inicial do ensaio, ou seja, a água gerada durante a combustão é obtida na forma líquida. Por outro lado, o poder calorífico inferior (PCI) é calculado considerando o estado final dos produtos, que está na forma de vapor (ALBERTON et al., 2020).

Pela comparação dos dados obtidos na literatura podemos ver que o poder calorífico superior da casca de café obtido experimentalmente foi superior ao relatado De Lira et al. (2019). Os extrativos presentes na biomassa têm o potencial de aumentar seu poder calorífico

para fins de produção de energia (ZANUNCIO et al., 2013). Um valor mais elevado de poder calorífico é geralmente indicativo de um combustível mais eficiente. Essa variação pode ser atribuída à diversidade da planta e às características do solo, que influenciam a composição da biomassa. Além disso, os valores obtidos para a casca e a copa estão em proximidade com os comparados por Neiva e Finzer (2018). As análises da composição elementar das biomassas estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 7: Resultados da composição elementar das biomassas.

Amostra	Composição elementar (%)				
	C	O	H	N	S
Casca	48,2	44,2	6,02	0,229	0,047
Copa	49,1	41,8	5,59	0,268	0,033
Palha de café	50,5	41,7	6,20	0,274	0,298

Conforme indicado por Melo (2020), os valores de carbono estão em conformidade com as expectativas para os resíduos florestais. Em relação à palha de café, que é predominantemente um material orgânico, era esperado um maior teor de carbono em sua composição (MARTINEZ et al., 2019). Os teores de oxigênio, hidrogênio e nitrogênio estão dentro das faixas esperadas de acordo com a literatura. A presença de oxigênio em níveis adequados em uma biomassa sugere uma boa reatividade térmica. No entanto, é importante notar que uma elevada quantidade de oxigênio no bio-óleo pode indicar maior acidez, uma característica indesejada (JESUS, 2017).

Barros (2022) considera como ponto positivo o baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre, pois durante o processo de pirólise ocorre a conversão em precursores de NO_x e SO_x . A composição química da biomassa desempenha um papel crucial nos parâmetros energéticos e no comportamento durante a combustão ou pirólise. Os elementos presentes na biomassa, especialmente os encontrados nas cinzas, podem afetar significativamente o processo de incrustação e a formação de escória durante a queima. Com destaque para o potássio, sódio e sílica (BELINI, 2022).

5.2. Pirólise analítica

5.2.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS)

O rendimento cromatográfico de um composto é geralmente considerado linear com a sua quantidade, e a porcentagem desse rendimento linear está associada ao conteúdo do composto. Ao analisar os cromatogramas e espectros de massas obtidos por CG-MS, e ao

comparar os dados de fragmentação com a biblioteca virtual NIST 21, foi identificado a formação de alguns compostos de interesse. Dentre eles, destaca-se, majoritariamente o Ácido acético ($C_2H_4O_2$), e em quantidades menores, foram observados Furfural ($C_5H_4O_2$) e Levoglucosana ($C_6H_{10}O_5$).

No processo de pirólise, à medida que a temperatura de reação aumenta, observa-se a formação de um material com menor quantidade de produtos oxigenados. Isso indica uma redução na acidez do bio-óleo e a geração de um produto quimicamente mais estável (RAYMUNDO, 2022). Portanto, a qualidade do bio-óleo obtido em temperaturas mais elevadas é superior àquela obtida em temperaturas mais baixas. Isso se deve à presença de ácidos, como o ácido acético, que, ao serem reduzidos, minimizam o envelhecimento do bio-óleo, evitando a condensação de moléculas maiores, reduzindo a viscosidade e potencialmente contribuindo para evitar a separação de fases (MENDES, 2018).

Apesar de ser um composto indesejado na pirólise devido ao aumento da acidez no bio-óleo, o ácido acético é um importante produto químico industrial. Sua utilização principal é como matéria-prima na fabricação do monômero acetato de vinila, que é precursor do ácido tereftálico. Este último é amplamente empregado na produção de polietileno, sendo utilizado na fabricação de uma variedade de produtos, incluindo garrafas, fibras, entre outros. Assim, apesar de suas desvantagens na pirólise, o ácido acético encontra diversas aplicações valiosas na indústria química (FERREIRA, 2019).

O furfural é um composto orgânico valioso com diversas aplicações industriais. Sua obtenção ocorre principalmente a partir de fontes renováveis, como biomassa lignocelulósica, utilizando processos como destilação seca ou pirólise. Este composto é amplamente empregado como solvente ou reagente orgânico na produção de medicamentos, resinas, aditivos alimentares, aditivos para combustíveis e outros produtos químicos. Vale destacar que, atualmente, o furfural é produzido industrialmente a partir de resíduos agrícolas ricos em pentosana (SILVA, 2019).

A Levoglucosana é um produto significativo resultante da pirólise, e possui aplicações importantes na fabricação de plásticos, surfactantes e produtos farmacêuticos (ITABAIANA JUNIOR et al., 2020).

Para as três biomassas de interesse, casca, copa e a palha de café foi realizada análise via Py-GC/MS para encontrar uma melhor temperatura e tempo de pirólise na obtenção do ácido acético, levoglucosana e furfural com maior rendimento. Os resultados estão apresentados a seguir:

a) *Melhores condições para pirólise com Resíduos da casca*

Para amostra da casca a maior porcentagem de ácido acético foi apresentada em uma temperatura de 400°C, no tempo de 0,1 minutos, com uma porcentagem de 5,77 %, tendo este como o melhor rendimento. O Furfural o melhor rendimento foi (2,61%), à temperatura de 600°C no tempo de 0,3 minutos. A levoglucosana, teve seu melhor rendimento, 5,88% na temperatura de 500 °C e tempo de 0,5 minutos, como descrito na Figura 17.

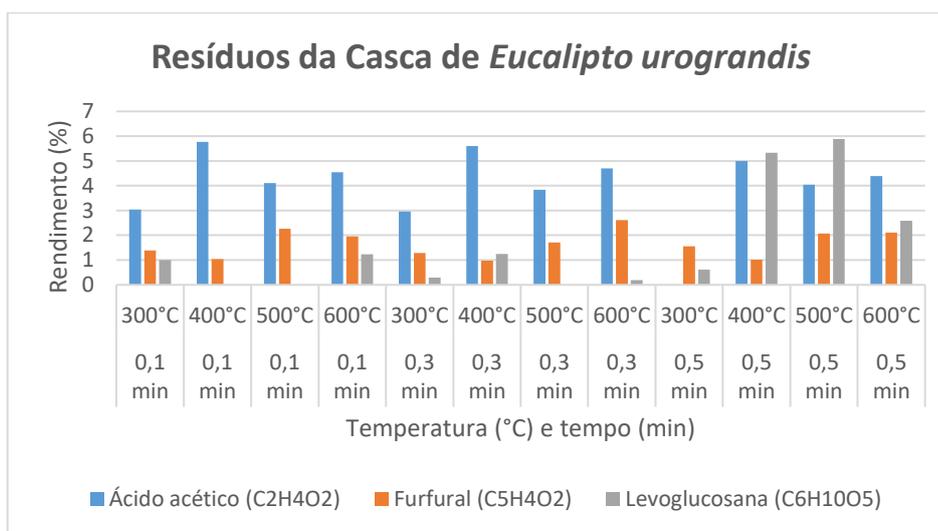


Figura 17. Rendimento dos principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise em diferentes temperaturas e tempos de resíduos da casca.

O Furfural, teve um maior rendimento em uma temperatura mais elevada (600 °C); nos estudos de Almeida (2018) ocorreu a mesma tendência em derivados das hemiceluloses, como o Furfural.

Para Silveira Junior et al. (2021) a melhor temperatura para obtenção de um maior rendimento de levoglucosana foi 550°C, temperatura próxima (500°C) como a utilizada neste trabalho para melhor porcentagem do produto.

O principal produto encontrado, em rendimento a partir de resíduos da casca foi a Levoglucosana (C₆H₁₀O₅), com porcentagem de 5,88 %, em uma temperatura de 500°C por 0,5 minutos.

b) *Melhores condições para pirólise com resíduos da copa*

Para amostra de resíduos da copa, a maior porcentagem de ácido acético foi obtida em uma temperatura de 400°C, no tempo de 0,3 minutos, com uma porcentagem de 6,17 %, tendo este como o melhor rendimento. O Furfural a melhor porcentagem (1,91%), foi a uma

temperatura de 500°C no tempo de 0,3 minutos e, a Levoglucosana, sua porcentagem foi de 9,84% na temperatura de 400°C e tempo de 0,1; como descrito na Figura 18.

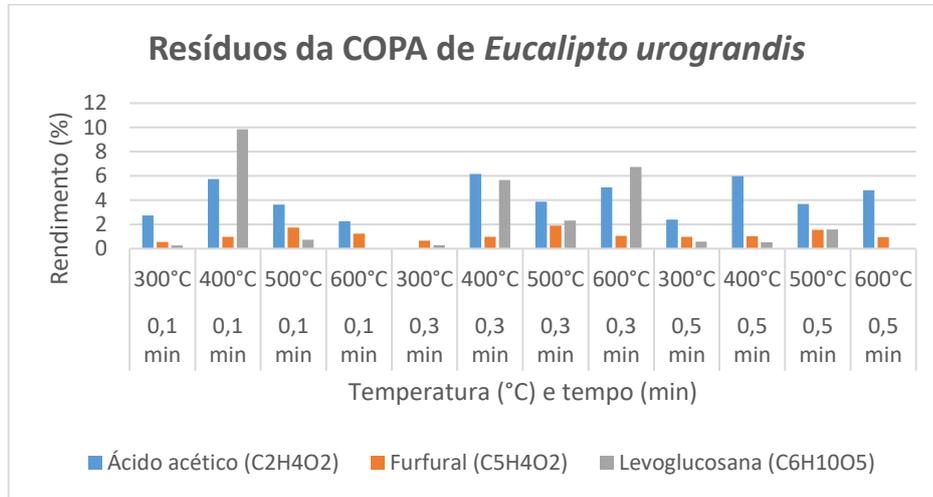


Figura 18. Rendimento dos principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise em diferentes temperaturas e tempos de resíduos da copa.

O rendimento do principal produto encontrado dos resíduos da copa foi a levoglucosana (C₆H₁₀O₅), com porcentagem de 9,84 %, em uma temperatura de 400°C por 0,1 minutos.

c) *Melhores condições para pirólise com Palha de café*

Para resíduos da palha de café a maior porcentagem de ácido acético foi apresentada em uma temperatura de 400°C, no tempo de 0,5 minutos, com um rendimento de 8,94 %, sendo este o melhor rendimento; porém também obteve um rendimento significativo (8,74%) a uma temperatura de 400°C no tempo de 0,1 minutos. Já o Furfural a melhor porcentagem (2,34%), foi a uma temperatura de 400°C no tempo de 0,1 minutos e, a Levoglucosana, seu rendimento foi de 1,95% na temperatura de 400°C e tempo de 0,5; como descrito na Figura 19.

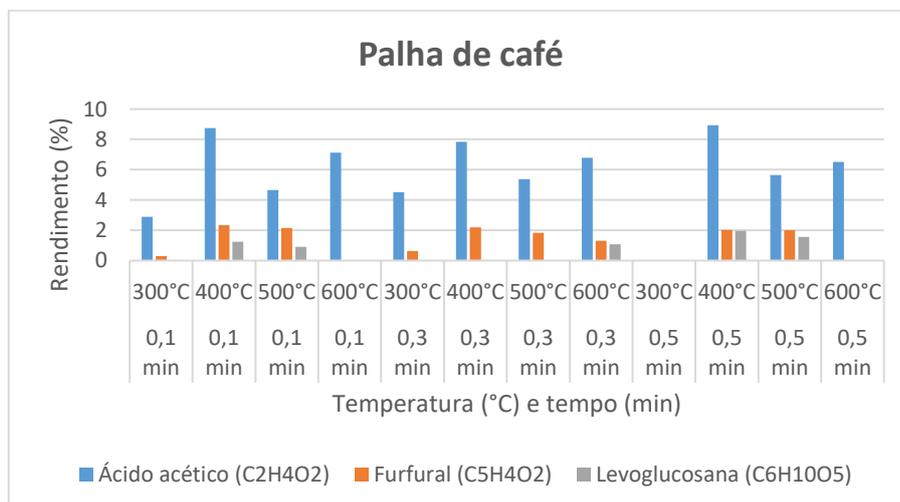


Figura 19. Rendimento dos principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise em diferentes temperaturas e tempos da palha de café.

O principal produto encontrado, o rendimento nos resíduos da copa foi o ácido acético, com rendimento de 8,94 % em temperatura de 400°C por 0,5 minutos e, uma porcentagem de (8,74%) em uma temperatura de 400°C em 0,1 minutos. Na Palha de café, os maiores rendimentos se mantiveram para temperatura de 400°C, modificando somente o tempo, entre 0,1 e 0,5 minutos. De acordo com Sun et al. (2021) uma opção para aumentar a produção de um composto de interesse, seria o uso de catalisador no processo de pirólise.

d) *Melhores condições com catalisador*

Com a adição do catalisador no sistema de pirólise é um dos elementos cruciais na pirólise catalítica da biomassa, pois pode afetar significativamente a decomposição e composição do produto (HUANG et al., 2019).

Por meio dos dados estatísticos foram escolhidos uma temperatura e um tempo para que fossem feitas análises com catalisador. Sendo esta a temperatura de 400 °C, com tempo de 0,5. Foram utilizados Óxido de cobre (CuO) e Dióxido de titânio (TiO₂), nas três biomassas, e posteriormente comparados aos valores sem catalisador, nos produtos químicos desejados.

I. Óxido de cobre (CuO)

Os resultados com os principais produtos obtidos usando CuO, como catalisador, nas diferentes biomassas são apresentados na Figura 20.

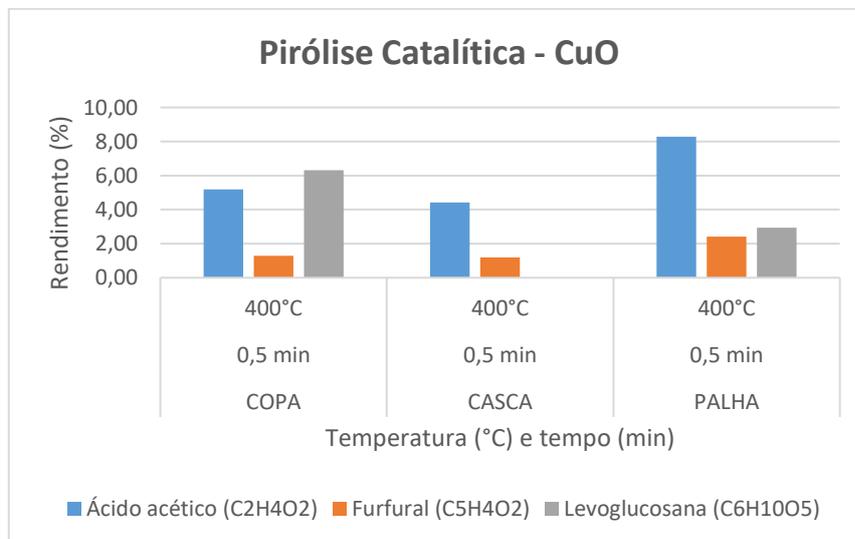


Figura 20. Rendimento para os principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise catalítica usando CuO em diferentes temperaturas.

Nos resíduos da copa o catalisador teve uma alteração significativa para a levoglucosana, para o ácido acético e o furfural os valores se mantiveram próximos. Nos resíduos da casca, o catalisador não favoreceu a produção de levoglucosana, reduzindo a porcentagem por área, quando comparado aos testes sem catalisadores, de 5,33% para 0% com catalisador de CuO. Para os outros produtos os valores não tiveram grandes alterações. Na palha de café para a levoglucosana houve uma pequena alteração de 1,95 % sem catalisador para 2,93% com catalisador, e para os outros produtos os valores se mantiveram próximos. Com a utilização do CuO como catalisador a que mais favoreceu foi a produção de levoglucosana, sendo a melhor biomassa, os resíduos da copa.

II. Dióxido de titânio (TiO_2)

Com o catalisador à base de titânio são descritos na literatura como altamente capaz de melhorar a produção de alguns compostos de interesse durante o processo de pirólise (CAVALCANTE et al. 2021). A pirólise catalítica dos experimentos foi feita com TiO_2 e a resultados com os principais produtos obtidos são apresentados na Figura 21.

Nos resíduos da copa, o dióxido de titânio não ocasionou grandes alterações, sendo a maior delas de 5,97% sem catalisador para o ácido acético, teve uma piora para 4,43%. Na levoglucosana e no furfural não houve grandes alterações. Nos resíduos da casca houve uma piora com a adição do catalisador para a levoglucosana, de 5,33% para 0,1%, e nos outros produtos químicos as mudanças não foram significantes.

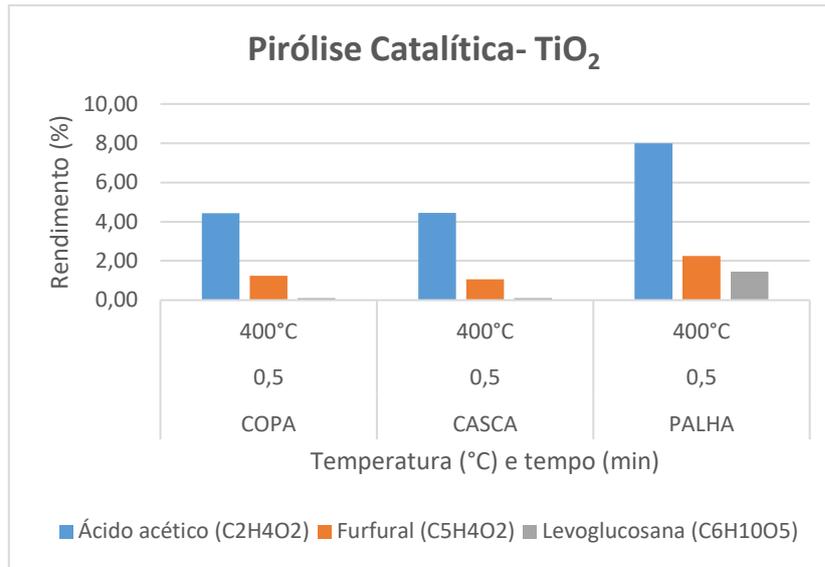


Figura 21. Rendimento dos principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise catalítica usando TiO₂ em diferentes temperaturas.

Na palha de café em todos os produtos químicos as mudanças foram insignificantes. Ao usar TiO₂ como catalisador, a quantidade de ácido acético, levoglucosana e furfural produzida permaneceu estável na temperatura avaliada, ou seja, os resultados deste catalisador diferiram dos experimentos de Cavalcante et al. (2021). De forma geral, tem-se os resultados das análises das condições de pirólise Analítica e Catalítica na Figura 22.

Para uma possível melhora no rendimento do ácido acético, furfural e da levoglucosana, seria interessante um pré-tratamento das amostras para a remoção da lignina, que a depender do processo pode ser escalonado para plantas industriais. Basicamente, pode-se classificar os tipos de pré-tratamento em físicos, químicos e biológicos, sendo possível também uma combinação entre eles. Nos pré-tratamentos químicos, normalmente é empregado ácidos e bases inorgânicas, soluções iônicas ou ácidos orgânicos, com o objetivo de romper a cristalinidade da fibra lignocelulósica, e remover a lignina (MORAES, 2018).

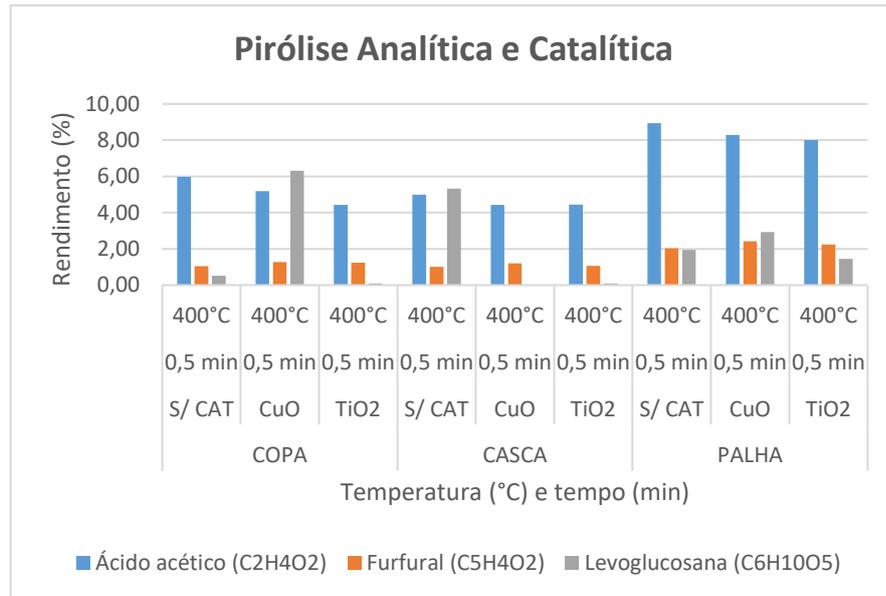


Figura 22. Rendimento dos principais produtos obtidos a partir de processos de pirólise analítica e catalítica em diferentes temperaturas.

A lignina é um material relativamente complexo e resistente à degradação térmica. Sua presença pode exigir temperaturas mais elevadas e tempos de residência mais longos durante a pirólise, tornando o processo mais lento e ineficiente. Além disso, a presença de lignina leva à formação de compostos secundários, que podem dificultar a purificação e a recuperação de produtos químicos desejados.

6. CONCLUSÕES

A conversão da biomassa lignocelulósica por meio da pirólise rápida, especialmente quando assistida por catalisadores, demonstrou ser uma via promissora para a produção de bio-óleo de qualidade, que pode ser utilizado como uma fonte de energia renovável e como matéria-prima para a produção de compostos químicos de alto valor agregado. Os resultados obtidos nesta pesquisa destacaram a influência das condições de pirólise e dos catalisadores na natureza e nos rendimentos dos produtos gerados, sendo as melhores condições detacadas neste trabalho de 400 °C e 0,5 minutos.

Na palha de café onde os melhores rendimentos foram obtidos, verificamos a produção significativa do Furfural com adição do catalisador óxido de cobre (CuO), e também a produção do Ácido acético sem catalisador. Além disso, observamos que a Levoglucosana foi o principal produto obtido nos resíduos de copa, com maior rendimento quando o catalisador CuO também foi aplicado. Entretanto, nos resíduos de casca, a produção de compostos químicos de alto valor

agregado não atingiu níveis significativos, mesmo com a presença dos catalisadores. Isso pode indicar a necessidade de investigar diferentes estratégias ou catalisadores para melhorar a conversão da biomassa nesse contexto específico.

Os resultados deste estudo sugerem que a pirólise assistida por catalisadores pode ser uma abordagem viável para melhorar a qualidade do bio-óleo e aumentar a produção de produtos químicos de alto valor a partir da biomassa lignocelulósica. No entanto, é importante notar que a otimização das condições de pirólise, a escolha adequada de catalisadores e a compreensão dos mecanismos envolvidos são essenciais para alcançar os melhores resultados. Além disso, este estudo fornece uma base sólida para futuras pesquisas e experimentos em uma planta piloto laboratorial, o que pode contribuir ainda mais para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e a utilização eficaz de biomassa para a produção de bioprodutos de alto valor agregado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTON, K. S., MORAES, A. B. R., ANDERSON, P. R., STEIN, Z. T. R., JUNIOR, M. J. S., & STEIN, C. R. Síntese e caracterização morfológica e estrutural de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 39371-39378, 2020.

ALMEIDA, Cássio de Souza; NASCIMENTO, Daniela Defávani do. Revisão: leveduras utilizadas na produção de etanol de segunda geração. **Bioenergia em Revista: Diálogos (ISSN: 2236-9171)**, v. 11, n. 1, p. 99-119, 2021.

ALMEIDA, Leandro Duarte de. Aplicação de catalisadores à base de rutênio na valorização de derivados da biomassa. 2018. Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Inorgânica.

AQUINO, Carolina Barros. **Avaliação de resíduos de Moringa Oleífera Lam como matéria prima na produção de hidrocarbonetos via pirólise rápida**. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2021

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8633: Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11.941: Madeira - determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003.

AZELEE, N. I. W., MAHDI, H. I., CHENG, Y. S., NORDIN, N., ILLIAS, R. M., RAHMAN, R. A.; ...& ASHOKKUMAR, V. Biomass degradation: Challenges and strategies in extraction and fractionation of hemicellulose. *Fuel*, 339, 126982. 2023

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>

BARROS, Thamiris Monteiro de. **Conversão termocatalítica do óleo de fritura para obtenção de hidrocarbonetos renováveis**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

BELINI, Gabriela Bertoni. Cinzas de caldeira de biomassa: caracterização, diagnóstico e alternativa para aplicação. 2022. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis da Universidade Federal de São Carlos.

BERTERO, M.; SEDRAN, U. Coprocessing of bio-oil in fluid catalytic cracking. In: **Recent advances in thermo-chemical conversion of biomass**. Elsevier, 2015. p. 355-381.

BORGES, F. A.; OLIVEIRA, TJPDE; COSTA, K. L. S. Estudo Experimental De Pirólise Lenta De Pellets De Casca De Café Em Um Reator De Leito Fixo. *Blucher Chem. Eng. Proc.* 2019, VI, p. 672-678, 2019.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 4, n. 1, p. 1-73, 2012.

BRIDGWATER, Tony. Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part I. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 62, n. 1, p. 118-130, 2018.

BRITO, Hellockston Gomes de. **Aplicação de diferentes estratégias de pré-tratamento para conversão da fibra de coco verde em etanol celulósico**. 2023. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

BRITO, João Mauro Alves Lima. Carbonização sustentável para valorização do bambu *Bambusa tuldoide*: produção de carvão ativado e caracterização do bio-óleo recuperado. 2020. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. DOI <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.776>

BROWN, R. C.; WANG, K. *Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology*. **Royal Society of Chemistry**, 2017.

CARVALHO, Natália Rodrigues de. Análise termogravimétrica da biomassa e seus compostos (celulose, hemicelulose e lignina). 2022.

CARVALHO, Nataniel Mattos Lucas. Avaliação teórica do processo de pirólise para produção de Olefinas leves. 2023.

CAVALCANTE, R. P., DE OLIVEIRA, D. M., DA SILVA, L. D. M., GIMENEZ, J., ESPLUGAS, S., DE OLIVEIRA, S. C., ... & JUNIOR, A. M. Evaluation of the main active species involved in the TiO₂ photocatalytic degradation of ametryn herbicide and its by-products. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105109, 2021.

CHEN, X., CHE, Q., LI, S., LIU, Z., YANG, H., CHEN, Y., ... & CHEN, H. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. **Fuel Processing Technology**, v. 196, p. 106180, 2019.

CLAUSSEN, Luís Evandro et al. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, níquel e vanádio em frações ácidas, básicas e neutras de asfaltos virgens e envelhecidos**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria, 2017.

COELHO, A. P. de F. **Produção de café (*Coffea arabica* L.) em pergaminho oriundo de frutos verdes após armazenamento em água**. 2019. 49 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2019.

COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ORTEGA-TORO, R.; BOIX, A. C. Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. **Carbohydrate polymers**, v. 191, p. 205-215, 2018.

CUNHA, Izabel Figueiredo. Análise térmica e pirólise analítica de sabugo de milho. 2020. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

DARMAWAN, A., ASYHARI, T., DUNGGIO, I., SALMAHAMINATI, & AZIZ, M. Energy harvesting from tropical biomasses in Wallacea region: scenarios, technologies, and perspectives. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-19.2023

DE LIRA, T, S; XAVIER, T, P; DE JESUS LIMA, M. PIRÓLISE DA CASCA DE CAFÉ: CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE REAÇÃO. In: *ANAIS DO XXXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 2019, Belém. Anais eletrônicos... Campinas, Galoá, 2019*.

Delatorre¹, F. M., Cupertino¹, G. F. M., dos Santos Junior¹, A. J., da Silva¹, Á. M., Júnior¹, A. F. D., & Silveira¹, M. P. R. Insights acerca do uso de finos de carvão vegetal para geração de bioenergia. 2020. ACSA, Patos-PB, v.16, n.2, p.138-144, Agosto-Setembro, 2020, ISSN: 1808-6845.

DENG, W., FENG, Y., FU, J., GUO, H., GUO, Y., HAN, B., ... & ZHOU, H. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels. **Green Energy & Environment**, 8(1), 10-114. 2023.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic

biomass. **Renewable energy**, v. 129, p. 695-716, 2018.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. Pyrolysis of biomass. In: Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels. **Academic Press**, 2019. p. 217-244.

DIAS, Heitor Róger Alves e. Avaliação da produção de biogás a partir da digestão anaeróbia de hidrolisado hemicelulósico gerado pelo pré-tratamento por auto-hidrólise do bagaço do malte. 2018. 70 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

DURÁN, C. A. A.; TSUKUI, A.; SANTOS, F. K. F; MARTINEZ, S. T.; BIZZO, H. R.; REZENDE, C. M. Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida. **Revista Virtual Química**, vol. 9, n° 1, p. 107-134, 2017.

FAN, H.; GU, J.; WANG, Y.; YUAN, H. CHEN, Y., AND LUO, B. Effect of potassium on the pyrolysis of biomass components: Pyrolysis behaviors, product distribution and kinetic characteristics, **Waste Management.**, vol. 121, pp. 255–264, 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2020.12.023.

FÉLIX, C. R. D. O., AZEVEDO, A. F. D., FREITAS, C. C., PIRES, C. A. D. M., TEIXEIRA, V., FRETU, R., & BRANDÃO, S. T. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 22, 2018.

FENG, P., LI, X., WANG, J., LI, J., WANG, H., & HE, L. The mixtures of bio-oil derived from different biomass and coal/char as biofuels: Combustion characteristics. **Energy**, v. 224, p. 120132, 2021.

FERREIRA, Cassius Ricardo Nascimento. Projeto de linha industrial para o processamento de resíduos sólidos urbanos e produção de combustível derivado de resíduos para a gaseificação em reator termoquímico: análise experimental do Syngas para a produção de energia térmica e elétrica. 2021. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.5541>

FERREIRA, Felipe Baião. Esterificação do glicerol catalisada por ácidos sólidos heterogêneos. 2019. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2019.

FERREIRA, N. de L. **Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo.** 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

FONTE, Clarissa Bergman. **Avaliação de rota de produção de eletrocombustíveis para aviação utilizando eletricidade solar fotovoltaica e captura de dióxido de carbono diretamente do ar.** 2021. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro

FOREZI, Luana da Silva Magalhães et al. Aqui tem Química: Supermercado. Parte III: Carboidratos. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 4, 2022.

FRIEDLINGSTEIN, P., O'SULLIVAN, M., JONES, M. W., ANDREW, R. M., HAUCK, J., OLSEN, A., ... & ZAEHLE, S. Global carbon budget 2020. **Earth System Science Data Discussions**, v. 2020, p. 1-3, 2020.

GALAVARNA, RENAN; PASTRE, JULIO CEZAR. Produção de 5-(Hidroximetil) furfural a partir de biomassa: desafios sintéticos e aplicações como bloco de construção na produção de polímeros e combustíveis líquidos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 248-273, 2017.

GARSDALE, M. **Global production capacity of acetic acid 2018 e 2023.** (2019). Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1063215/acetic-acidproduction-capacity-globally/>. Acessado em 20/07/2021.

GHYSELS, S., RATHNAYAKE, D., MAZIARKA, P., MAŠEK, O., SOHI, S., & RONSSE, F. Biochar stability scores from analytical pyrolysis (Py-GC-MS). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 161, p. 105412, 2022.

GOIS, Antonia Regina dos Santos. Estudo da extração assistida por micro-ondas para compostos fenólicos presentes na fração aquosa de bio-óleo da pirólise da semente de goiaba. 2019.

GONÇALVES, Rui Pedro Santos. Dimensionamento de um Reator de Pirólise de Leito Fluidizado Borbulhante para Produção de Bio-Óleo. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto superior de Engenharia do Porto, 2017.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 129, p. 134-149, 2018.

HAMEED, S., LIN, L., WANG, A., & LUO, W. Recent developments in metal-based catalysts

for the catalytic aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-furfural to 2, 5-furandicarboxylic acid. **Catalysts**, v. 10, n. 1, p. 120, 2020.

HAMEED, S., SHARMA, A., PAREEK, V., WU, H., & YU, Y. A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models. **Biomass and bioenergy**, v. 123, p. 104-122, 2019.

HAMM, Janice Botelho Souza. Membranas de carbono suportadas para separação de gases. 2018. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul 2018.

HU, X.; GHOLIZADEH, M. Progress of the applications of bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, p. 110124, 2020.

HUANG, H., WANG, Q., HE, X., WU, Y., & XU, C. Association between polyfluoroalkyl chemical concentrations and leucocyte telomere length in US adults. **Science of the Total Environment**, v. 653, p. 547-553, 2019.

Integrated Fast Pyrolysis – **VTT Technology/Valmet**. Disponível em: <http://pyrowiki.pyroknown.eu/index.php/Commercial_plants>. Acesso em: 20, de maio de 2022.

IPEA 2019. OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL-IPEA- Instituto de pesquisa econômica aplicada. 13- Ação contra mudança global do clima. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/ods/ods13.html>. Acesso em 26.11.2023.

ISLAM, Z. U., KLYKOV, S. P., YU, Z., CHANG, D., HASSAN, E. B., & ZHANG, H. Fermentation of detoxified acid-hydrolyzed pyrolytic anhydrosugars into bioethanol with *Saccharomyces cerevisiae* 2.399. **Applied biochemistry and microbiology**, v. 54, p. 58-70, 2018.

ITABAIANA JUNIOR, I., DO NASCIMENTO, M. A., DE SOUZA, R. O. M. A., DUFOUR, A., & WOJCIESZAK, R. Levoglucosan a promising platform molecule. **Green Chemistry**, v. 22, p. 5847–6226, 2020.

JANOSZKA, KATARZYNA; CZAPLICKA, MARIANNA. Methods for the determination of levoglucosan and other sugar anhydrides as biomass burning tracers in environmental samples— A review. **Journal of separation science**, v. 42, n. 1, p. 319-329, 2019.

JESUS, Nicole Alexandra Leitão de. **Biomassas alternativas para a produção de bio-óleo por pirólise catalisada**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 945-967, 2017.

KHAMHUATOHEY, S., KAEWLUAN, S., THAWORNPRASERT, J., OO, Y. M., PONGRAKTHAM, K., & SOMNUK, K. Upgrading Pyrolysis Bio-Oil through Esterification Process and Assessing the Performance and Emissions of Diesel–Biodiesel–Esterified Pyrolysis Bio-Oil Blends in Direct Injection Diesel Engines. **ACS Omega**, 2023

KLAFKE, André Figueiró. Torrefação de resíduos da indústria de papel e celulose como pré-tratamento para produção de bio-óleo via pirólise rápida. Trabalho de diplomação em engenharia química- Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

KLINKERFUSS, Guilherme Arruda. **BIOCOMBUSTÍVEIS NA AVIAÇÃO E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS**. 2023.

KUMAR, R., STREZOV, V., LOVELL, E., KAN, T., WELDEKIDAN, H., HE, J., ... & SCOTT, J. Bio-oil upgrading with catalytic pyrolysis of biomass using Copper/zeolite-Nickel/zeolite and Copper-Nickel/zeolite catalysts, **Bioresource technology**., vol. 279, no. December 2018, pp. 404–409, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.01.067.

LAGE JÚNIOR, Nelson Carvalho et al. Influência das condições de pirólise na capacidade de adsorção de íons Pb (II) pelo biochar obtido da casca de pinhão (*Araucaria angustifolia*). 2017. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2016.

LIAN, X., XUE, Y., ZHAO, Z., XU, G., HAN, S., & YU, H. Progress on upgrading methods of bio-oil: a review. **International Journal of Energy Research**, v. 41, n. 13, p. 1798-1816, 2017.

LIMA, Mariana de Jesus. Determinação da cinética de reação e condições operacionais da pirólise da casca de café em leito fixo. 2018. Dissertação (Mestre em Energia, na área de concentração Engenharia, Tecnologia e Gestão). Universidade Federal do Espírito Santo.

LIMA, Nathalya Kosinski et al. **Determinação dos compostos orgânicos voláteis (COVs) do bio-óleo de pirólise rápida por headspace CG-DIC**. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

LOPES, Isabelle Rodrigues et al. Microrganismos marinhos: um reservatório de hidrolases biotecnologicamente interessantes. **Revista da Biologia**, v. 22, n. 1, p. 32-46, 2022.

LOPES, Vitor Fernandes Dias. **Potencial de produção de combustíveis através da pirólise rápida de resíduos cabos elétricos de alta tensão**. 2022. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

LU, Q., ZHOU, M. X., LI, W. T., WANG, X., CUI, M. S., & YANG, Y. P. Catalytic fast pyrolysis of biomass with noble metal-like catalysts to produce high-grade bio-oil: Analytical Py-GC/MS study. **Catalysis today**, v. 302, p. 169-179, 2018.

MADRIAGA, Vinicius Gomes da Costa. Estudo de biocarvões obtidos a partir de lodo de esgoto com catalisadores para a valorização de furfural. 2022. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2022.

MAGARA, S. B., THAGUNNAA, B., LAMICHHANEA, B., POKHRELA, B., & KAUA, J. Study on coffee cherry its chemical characteristics, processing and its by-product utilization in food: A REVIEW. *Malaysian Journal of Halal Research (MJHR)* 6(2), 34-38. 2023.

MARTINEZ, C. L. M., ROCHA, E. P. A., CARNEIRO, A. D. C. O., GOMES, F. J. B., BATALHA, L. A. R., VAKKILAINEN, E., & CARDOSO, M. Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. *Biomass and Bioenergy*, 120, 68-76. 2019.

MATOS, Antônio Teixeira de. **Poluição ambiental: impactos no meio físico**. Editora UFV, 2020.

MATTONAI, M., LICURSI, D., ANTONETTI, C., GALLETTI, A. M. R., & RIBECHINI, E. Py-GC/MS and HPLC-DAD characterization of hazelnut shell and cuticle: Insights into possible re-evaluation of waste biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, p. 321-328, 2017.

MEDEIROS, L. C. D. D., PIMENTA, A. S., BRAGA, R. M., CARNAVAL, T. K. D. A., MEDEIROS NETO, P. N., & MELO, D. M. D. A. Effect of pyrolysis heating rate on the

chemical composition of wood vinegar from *Eucalyptus urograndis* and *Mimosa tenuiflora*. **Revista árvore**, v. 43, 2020.

MELO, Augusto César Cardoso de. Caracterização e fracionamento do bio-óleo obtido pela pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar. 2019.

MELO, Talvanis Clóvis Santos de. Caracterização energética do resíduo lignocelulósico da *Bixa orellana* L. para aplicação no processo de pirólise rápida. 2020. 74f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Escola Agrícola de Jundiá, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

MENDES, Fábio Leal et al. Hidrotratamento de bio-óleo empregando fosfetos de níquel suportados em alumina recoberta por carbono. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

MENEZES, A. L. de. Efeito catalítico da zeólita HZSM-5 e do ácido nióbbico HY-340 para a pirólise rápida de lignina Kraft torrificada. 2022. 285 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.471>.

MERCKEL; R. D., HEYDENRYCH, M. D. and SITHOLE, B. B., Pyrolysis oil composition and catalytic activity estimated by cumulative mass analysis using Py-GC-MS EGA-MS, **Energy**, vol. 219, p. 119428, 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119428.

MILESSI, Thais Suzane dos Santos. Produção de etanol 2G a partir de hemicelulose de bagaço de cana-de-açúcar utilizando *Saccharomyces cerevisiae* selvagem e geneticamente modificadas. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/9179>.

Mo, F., Ullah, H., Zada, N., & Shahab, A. A review on catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics waste as a thermochemical conversion to produce valuable products. **Energies**, v. 16, n. 14, p. 5403, 2023.

MORAES, VINÍCIUS DE PAULA. Uma revisão da literatura sobre as diferentes tecnologias empregadas para o pré-tratamento da biomassa vegetal visando à produção de etanol de segunda geração. **Monografia. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena. São Paulo**, 2018.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. “Procedimentos para análise

lignocelulósica”, Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.

MORATORI, C. C.; LISBÔA, ACL. Investigação da influência de fatores cinéticos da reação de pirólise no balanço de energia de uma retorta de xisto. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Química- Faculdade de Engenharia Química- Universidade Estadual de Campinas- 2023.

MOURA, Cassiano Rodrigues. Aplicações e tratamentos da fibra de bambu e similares: uma revisão. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 5, n. 5, p. 0460-0468, 2019.

NAVARRO HOYOS, Jhon Steven. **Simulação computacional de Processo de Pirólise Rápida, utilizando o Software Unisim, para estudos de variação na temperatura e na composição da reação química de diversos tipos de biomassa**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso.

NEIVA, P. S.; FURTADO, D. B.; FINZER, JRD. Capacidade térmica e poder calorífico de biomassa eucalipto. 2018.

NOAA Solar Calculator (2018)-Global Monitoring Laboratory, Earth System Research Laboratories. Disponível em: < <https://gml.noaa.gov/>>. Acesso em: 12/09/2023.

NÚÑEZ-COLÍN, C. A. Análisis de varianza no paramétrica: un punto de vista a favor para utilizarla. **Acta agrícola y pecuaria**, v. 4, n. 3, p. 69-80, 2018.

OLIVEIRA, João Leonardo Freitas. Cinética e pirólise do óleo de licuri (*Syagrus coronata*) utilizando vermiculita sódica/ácida com óxido de zinco para obtenção de bio-óleo. 2019. 89f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019a.

OLIVEIRA, Otoniel Souza de et al. Estudo da transferência de calor em um superaquecedor de caldeira a carvão mineral. 2019. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019b.

ORSINI, R. dos R.. **Estudo do aproveitamento do resíduo da lavoura cafeeira como fonte de biomassa na produção de hidrogênio**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PATTIYA, A. Catalytic pyrolysis. **Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications**, p. 29-64, 2018.

PEDROZA, M. M., Gomes, M. C. F. A., PAZ, E. C. D. S., PEDROSA, A. L., VIEIRA, G. E. G., & SOARES, J. E. M. Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos em processo de pirólise. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 2, p. 184-207, 2017.

PENA-VERGARA, G., CASTRO, L. R., GASPARETTO, C. A., & BIZZO, W. A. Energy from planted forest and its residues characterization in Brazil. **Energy**, v. 239, p. 122243, 2022.

PEREIRA, H DE L., NASCIMENTO, T, M DO N., SILVA, A, L DA. **Aspectos técnicos do processo de pirólise**. Anais do VII CONAPESC... Campina Grande: Realize Editora, 2022. Disponível em: <<https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/86822>>. Acesso em: 19/07/2023.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 122 -133, 2011. DOI: 10.4336/2011.pfb.31.66.113

QUEIROZ, Gabriella Sousa de Melo. Produção de hidrocarbonetos renováveis a partir da pirólise do óleo de macaúba (*acrocomia aculeata*) utilizando AISBA-15, Mo/AISBA-15, HBeta e Mo/HBeta. 2023.

RAYMUNDO, Lucas Manique. Desenvolvimento do processamento por pirólise rápida de resíduos ligno-celulósicos para melhoria do bio-óleo. 2022.

RIBEIRO, Pedro Paulo Medeiros et al. Sulfatação seletiva de minério de níquel laterítico. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 3, p. 16556-16570, 2022.

RICARDO, Ygor Kistner; ANDREAUS, Jurgen. Influência do ultrassom sobre a hidrólise enzimática de carboidratos. In: **IV Semana da Pós-Graduação em Química e XXIV Semana Acadêmica do Curso de Química da FURB**. 2019.

ROCHA, M. F. V., VITAL, B. R., CARNEIRO, A. D. C. O., CARVALHO, A. M. M. L., ZANUNCIO, A. J. V., & HEIN, P. R. G. Propriedades energéticas do carvão vegetal em função do espaçamento de plantio. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 8, n. 2, 2017.

RODRIGUES, Caio Castro. Desenvolvimento de uma plataforma autônoma para medição in situ de monóxido de carbono, dióxido de carbono e índice de calor a nível micrometeorológico. Orientador: Otavio Andre Chase; Katiane Pereira da Silva. 2022. 70 f. Trabalho de Conclusão

de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Energias Renováveis) - Universidade Federal Rural da Amazônia, Campus Belém, PA, 2022.

Santoro, A., Venturi, M., Bertani, R., & Agnoletti, M. A review of the role of forests and agroforestry systems in the FAO Globally Important Agricultural Heritage Systems (GIAHS) programme. **Forests**, v. 11, n. 8, p. 860, 2020.

SANTOS, Ana Cristina Almeida dos. Prospecção fitoquímica da madeira de *Eucalyptus grandis* W. SANTOS, Ana Cristina A. Dos et al.. **Prospecção fitoquímica da madeira de eucalyptus grandis w. Hill ex maiden tratada termicamente.** In: Anais da SAEF: O Futuro das Florestas & II Fórum da Pós-graduação em Ciências Ambientais e Florestais. Anais...Seropédica(RJ) UFRRJ, 2019.

Saravanan, A., Karishma, S., Kumar, P. S., & Rangasamy, G. A review on regeneration of biowaste into bio-products and bioenergy: Life cycle assessment and circular economy. **Fuel**, v. 338, p. 127221, 2023.

SARTORI, KATIANE ABLING. Plantas de cobertura e doses de nitrogênio sobre alguns componentes de planta e na produtividade final de grãos de trigo. 2023.

SCAN – SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE. SCAN Test Methods. Estocolmo: SCAN, 2009. 6p.

SEBBEN, Victor Hugo Andreis. Implementação de planta de pirólise de baixo custo em escala laboratorial para processamento de biomassa residual e desenvolvimento de novos produtos. 2023.

SILVA, A. P. DE S.; ANATER, M. J. DO N.; COELHO, S. T. Biomass Fast Pyrolysis as an alternative for biofuel production. In: **Decarbonization, Efficiency and Affordability: New Energy Markets in Latin America, 7th ELAEE/IAEE Latin American Conference, March 10-12, 2019.** International Association for Energy Economics, 2019.

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

SILVA, Eudes Fernandes da. Produção de Etanol Segunda Geração (E2G) em biorreatores a partir da biomassa do sorgo sacarino (*Sorghum bicolor* [L.] Moench): uma revisão bibliográfica. 2022.

SILVA, Felipe Thalles Moreira. Valorização da madeira *Eucalyptus* sp. via pirólise: caracterização e rendimentos dos produtos. 2019. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. DOI <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.323>

SILVA, G. DA; POÇO, P. A.S.; ROCHA J. G.. Desidratação da Frutose para Produção de 5-hidroximetil-2-furfural (hmf). VII Simpósio de Iniciação Científica, Didática e de Ações Sociais da FEI. São Bernardo do Campo, 2017.

SILVA, JEFFERSON JOEICEMIR da. TECNOLOGIAS EFICIENTES PARA COGERAÇÃO NO SETOR SUCROALCOOLEIRO: SISTEMAS RANKINE & CICLOS COMBINADOS COM GASEIFICAÇÃO DO BAGAÇO / J. J. DA SILVA -- São Paulo, 2018. 93p. p.

SILVA, Maria das Dores Ivana da et al. GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA A PARTIR DA BIOMASSA UMA APLICAÇÃO DO BAGAÇO DA CANA DE AÇUCAR. **Revista Multidisciplinar do Sertão**, v. 3, n. 3, p. 313-322, 2021.

SILVEIRA JUNIOR, E. G., DA SILVA, N. R., PEREZ, V. H., DAVID, G. F., OLIVARES, F. L., FERNANDES, S. A., ... & SIMIONATTO, E. Fast Pyrolysis of Peanut Husk Agroindustrial Waste: Intensification of Anhydro Sugar (Levoglucozan) Production. *Waste Biomass Valor* **12**, 5573–5585 (2021a). <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01403-3>.

SILVEIRA-JUNIOR, E. G., PEREZ, V. H., JUSTO, O. R., DAVID, G. F., SIMIONATTO, E., & DE OLIVEIRA, L. C. S. Valorization of guava (*Psidium guajava* L.) seeds for levoglucozan production by fast pyrolysis. *Cellulose*, v. 28, p. 71-79, 2021b. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03506-x>.

SIMÃO, B. L. **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>.

SPIRANDELI, Adjentina Benigna de Lima et al. Análise físico-química e pirólise da fibra de coco e da casca de cebola. 2021. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 2021.

SUN, H., LEI, C., XU, J., & LI, R. Foliar uptake and leaf-to-root translocation of nanoplastics with different coating charge in maize plants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125854, 2021.

TAPPI. Production Summary of Cellulose Nanomaterials. 2018. Disponível em: <<https://www.tappinano.org/whats-up/production-summary/>>. Acesso em: 15 abr. 2022.

TEÓFILO, C. R. **Efeito da temperatura no rendimento dos produtos de pirólise de torta de macaúba e composição do bio-óleo**. Tese (Mestrado em Agroquímica)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

TIBOLA, Fernando Lucas. **Pirólise das cascas de grãos de girassol: um estudo sobre a cinética de reação e sobre os produtos gerados**. 2019. 75f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2019

TOMELERI, J.O.P. **Consequências do uso de madeira tratada com CCA e de painéis de MDF como combustível em processos de combustão**. 2019. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.

TOQUETI, Flávia. **Estudo de biochar de capim Napier e avaliação de sua capacidade de adsorção de metais**. 2023. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Estadual Paulista, 2023.

Tursi, A.. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6(2), 962-979. 2019

URRUTIA, R. I., GUTIERREZ, V. S.; STEFANAZZI, N.; VOLPE, M. A., and GONZÁLEZ, J. O. W., Pyrolysis liquids from lignocellulosic biomass as a potential tool for insect pest management: A comprehensive review. **Industrial Crops and Products**, v. 177, p. 114533, 2022, doi: 10.1016/j.indcrop.2022.114533.

VIANA, Alexandre Marinho Lobão; DOS SANTOS, Paulo Sérgio Barbosa. Reutilização da palha da cana-de-açúcar como fonte de biomassa para cogeração de energia: uma revisão

sistemática da literatura. **RECIMA21-Revista Científica Multidisciplinar-ISSN 2675-6218**, v. 4, n. 11, p. e4114351-e4114351, 2023.

WANG, S.; LUO, Z. **Pyrolysis of biomass**. Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2017, 268p

WARE, ANNE E., "APPLICATION OF PYROLYSIS-GC/MS TO THE STUDY OF BIOMASS AND BIOMASS CONSTITUENTS" (2013). Theses and Dissertations--Chemistry. 26. Disponível em: <https://uknowledge.uky.edu/chemistry_etds/26>. Acesso em 19/08/2022.

WEI, X., YANG, H., LIU, B., YU, H., WANG, C., WU, S., ... & HAN, W. Synthesis of titanium oxyfluoride with oxygen vacancy as novel catalysts for pyrolysis of fluorinated greenhouse gasses to hydrofluoroolefins, **Taiwan Institute of Chemical Engineers.**, vol. 129, pp. 189–196, 2021, doi: 10.1016/j.jtice.2021.09.012.

WURZLER, Gleicielle Tozzi. Fragmentação e hidrodessoxigenação dos resíduos de canade-açúcar via processo Organosolv catalítico para a produção de bio-óleo. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

XIE, C., XIONG, Q., JIANG, L., WANG, Y., TANG, Q., HE, J., & WANG, J. Carbon supported copper catalyst prepared in situ by one-pot pyrolysis of *Bougainvillea glabra*: An efficient and stable catalyst for selective oxidation of cyclohexane. **Applied Surface Science.**, vol. 576, no. PB, p. 151833, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151833.

YIN, W.; VENDERBOSCH, R. H.; HEERES, H. J. Recent developments in the catalytic hydrotreatment of pyrolysis liquids. In: **Direct thermochemical liquefaction for energy applications**. Woodhead Publishing, 2018. p. 249-292.

ZANUNCIO, A. J. V., COLODETTE, J. L., GOMES, F. J. B., CARNEIRO, A. D. C. O., & VITAL, B. R. Composição química da madeira de eucalipto com diferentes níveis de desbaste. **Ciência Florestal**, v. 23, p. 755-760, 2013.

8. ANEXOS

8.1. Análise estatística

A hipótese de normalidade foi rejeitada (p -valor $< 0,05$) para a variável Y2 (Levoglucosana) nos três experimentos (copa, casca e palha) e para as variáveis Y1 (Ácido acético) e Y3 (Furfural), no experimento com palha. Além disso, a hipótese de homocedasticidade foi rejeitada (p -valor $< 0,05$) para a variável Y2 no experimento com copa. Nos demais casos ambas hipóteses não foram rejeitadas. Assim, os dados de Y2 nos três experimentos e de Y1 e Y3 no experimento com palha, foram analisados utilizando os testes de Kruskal-Wallis e Nemenyi, em substituição, respectivamente, à análise de variância paramétrica e teste Tukey. Os resultados são apresentados separadamente para cada experimento.

a) COPA

A análise de variância para a variável Y1 é apresentada na Tabela 9. Uma vez que a interação foi não significativa e $p \leq 0,05$ para o fator B, com 3 graus de liberdade, as médias de Y1 foram discriminadas pelo teste Tukey (Tabela 11). Para a variável Y2 foi aplicado o teste Kruskal-Wallis, sendo encontrado um p -valor igual a 0,1509, concluindo pela igualdade de todas as médias estimadas com as combinações de A e B (p -valor $> 0,05$). A análise de variância para a variável Y3 está na Tabela 10, onde se verifica que não houve efeito de A, B ou interação, concluindo-se pela igualdade de todas das médias estimadas com as combinações de A e de B (p -valor $> 0,05$, pelo teste F, para efeitos principais e também para o efeito da interação).

Tabela 8: Análise de análise de variância para a variável Y1 no experimento com copa.

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F	p-valor
Tratamentos					
A	2	1,6331	0,8165	0,7061	0,512971
B	3	54,4295	18,1432	15,6890	0,000187
A x B	6	17,1164	2,8527	2,4668	0,086358
Resíduo	12	13,8772	1,1564		
Total	23	87,0561			

Tabela 9: Análise de análise de variância para a variável Y3 no experimento com copa.

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F	p-valor
Tratamentos					
A	2	0,00120	0,00060	0,00067	0,999326
B	3	3,25538	1,08513	1,21889	0,345212
A x B	6	0,43317	0,07219	0,08109	0,997142
Resíduo	12	10,68310	0,89026		
Total	23	14,37285			

Tabela 10: Médias de Y1, Y2 e Y3 para três tempos e quatro temperaturas (COPA).

TEMPO (minutos)	COPA (Y1, Y2 e Y3)				Média
	TEMPERATURA (°C)				
	300	400	500	600	
0,1 (Y1)	2,735	5,740	3,635	2,265	3,594 A
0,3 (Y1)	0,000	6,170	3,865	5,065	3,775 A
0,5 (Y1)	2,400	5,965	3,680	4,815	4,215 A
Média (Y1)	1,712 a	5,958 c	3,727 b	4,048 b	--
0,1 (Y2)	0,255	9,835	0,740	0,000	2,7075 A
0,3 (Y2)	0,295	5,655	2,325	6,740	3,7538 A
0,5 (Y2)	0,575	0,515	1,565	0,000	0,6638 A
Média (Y2)	0,375 a	5,335 a	1,543 a	2,247 a	--
0,1 (Y3)	0,555	0,985	1,740	1,250	1,1325 A
0,3 (Y3)	0,645	0,980	1,910	1,055	1,1475 A
0,5 (Y3)	0,990	1,035	1,550	0,955	1,1325 A
Média (Y3)	0,730 a	1,000 a	1,733 a	1,087 a	--

Mesma letra minúscula indica igualdade das médias de Y1, pelo teste Tukey, a 5% de significância. Mesmas letras minúsculas (linha) e maiúsculas (coluna) indicam igualdade de médias de Y2 pelo teste Kruskal-Wallis ($p > 0,05$). Mesma letra minúscula (linha) e maiúscula (coluna) indica igualdade das médias de Y3, pelo teste F (Anova) ($p > 0,05$).

b) *CASCA*

Tabela 11: Análise de análise de variância para a variável Y1 no experimento com casca.

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F	p-valor
Tratamentos	11	51,3529	4,66844545	27,5587099	0,0000
A	2	2,8041	1,4021	8,277	0,005510
B	3	38,5647	12,8549	75,885	0,000000
A x B	6	9,9841	1,6640	9,823	0,000480
A/B=300	2	11,96643	5,98322	35,3200708	0,0000
A/B=400	2	0,6483	0,3241	1,9132	0,1900
A/B=500	2	0,08040	0,04020	0,2373	0,7924
A/B=600	2	0,0931	0,0465	0,2745	0,7646
B/A=1	3	8,1011	2,7004	15,9410	0,0002
B/A=3	3	36,38604	12,12868	71,5979	0,0000
B/A=5	3	4,0617	1,3539	7,9923	0,0034
Resíduo	12	2,0328	0,1694	--	--

Total	23	53,3857	--	--	--
--------------	----	---------	----	----	----

Tabela 12: Análise de análise de variância para a variável Y3 no experimento com casca.

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F	p-valor
Tratamentos					
A	2	1,11310	0,55655	0,97494	0,405195
B	3	3,45795	1,15265	2,01916	0,165010
A x B	6	1,47057	0,24509	0,42935	0,845717
Resíduo	12	6,85025	0,57085	--	--
Total	23	12,89186	--	--	--

Tabela 13: Médias de Y1, Y2 e Y3 para três tempos e quatro temperaturas (CASCA).

TEMPO (minutos)	CASCA (Y1, Y2 e Y3)				Média
	300	400	500	600	
0,1 (Y1)	3,035 A a	5,765 A c	4,100 A ab	4,550 A bc	4,363
0,3 (Y1)	2,955 A a	5,600 A c	3,830 A b	4,695 A bc	4,270
0,5(Y1)	0,000 B a	5,000 A b	4,040 A ab	4,390 A b	3,358
Média	1,997	5,455	3,990	4,545	--
0,1 (Y2)	1,000	0,000	0,000	1,225	0,556
0,3 (Y2)	0,295	1,250	0,000	0,190	0,434
0,5(Y2)	0,620	5,325	5,880	2,590	3,604
Média	0,638	2,192	1,960	1,335	--
0,1 (Y3)	1,385	1,035	2,260	0,985	1,416 A
0,3 (Y3)	0,645	0,965	1,710	1,305	1,156 A
0,5(Y3)	1,555	1,010	2,065	2,105	1,684 A
Média	1,195 a	1,003 a	2,012 a	1,465 a	--

Mesma letra minúscula indica igualdade das médias de Y1, pelo teste Tukey, a 5% de significância. Mesmas letras minúsculas (linha) e maiúsculas (coluna) indicam igualdade de médias de Y2 pelo teste Kruskal-Wallis ($p > 0,05$). Mesma letra minúscula (linha) e maiúscula (coluna) indica igualdade das médias de Y3, pelo teste F (Anova) ($p > 0,05$).

c) *PALHA DE CAFÉ*

Tabela 14: Médias de Y1, Y2 e Y3 para três tempos e quatro temperaturas (PALHA DE CAFÉ).

TEMPO (minutos)	PALHA (Y1, Y2 e Y3)				Média
	300	400	500	600	
0,1 (Y1)	2,885	8,740	4,645	7,125	5,849
0,3 (Y1)	4,500	7,825	5,365	6,780	6,118
0,5 (Y1)	0,000	8,935	5,635	6,510	5,270
Média	2,462	8,500	5,215	6,805	
0,1 (Y2)	0,000	1,245	0,900	0,000	0,536
0,3 (Y2)	0,000	0,000	0,000	1,080	0,270
0,5 (Y2)	0,000	1,945	1,565	0,000	0,878
Média	0,000	1,063	0,924	0,360	

0,1 (Y3)	0,300	2,335	2,150	0,000	1,196
0,3 (Y3)	0,635	2,195	1,835	1,305	1,493
0,5 (Y3)	0,000	2,025	2,005	0,000	1,008
Média	0,312	2,185	1,997	0,435	