

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE ENERGIA

**APLICAÇÃO DE MgFe_2O_4 NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DOS VAPORES DE
PIRÓLISE DO CAROÇO DE AZEITONA VISANDO AUMENTAR A QUALIDADE DO
BIO-ÓLEO**

por

Gabriela Alves Zorzi

Monografia apresentada à Comissão de Graduação do Curso de Engenharia de Energia da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Bacharel em Engenharia de Energia.

Porto Alegre, outubro de 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE ENERGIA

APLICAÇÃO DE MgFe_2O_4 NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DOS VAPORES DE
PIRÓLISE DO CAROÇO DE AZEITONA VISANDO AUMENTAR A QUALIDADE DO
BIO-ÓLEO

por

Gabriela Alves Zorzi

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
BACHAREL EM ENGENHARIA DE ENERGIA.
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA

Prof. Flávio Antonio Becon Lemos
Coordenador do Curso de Engenharia de Energia

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca examinadora:

Prof. Dra. Ana Paula Garcia – UNIPAMPA

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos – DEMEC/UFRGS

Prof. Associado Dr. Luís António da Cruz Tarelho – Universidade de

Aveiro (UA)

Porto Alegre, 05 de outubro de 2022.

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a Luiz Cabral Alves.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, pelo apoio financeiro suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015.

Ao Professor Carlos Pérez Bergmann, por ter sido meu orientador. Aos professores do IFRS-POA pela ajuda imediata. Ao professor Luís Tarelho pelo incentivo e por conceder as amostras de biomassa utilizadas no trabalho. À professora Tania Maria Basegio pela confiança e apoio. Às professoras, colegas e técnicas do LACER pelas correções e ensinamentos que me permitiram apresentar um melhor desempenho, pela torcida pelos resultados, e pela paciência com a qual guiaram o meu aprendizado.

À universidade pública, gratuita e excelente. Aos professores da Engenharia Mecânica e Elétrica, que contagiaram com seu entusiasmo pela Energia.

Ao meu namorado, e familiares por entenderem minhas ausências, aos meus amigos e às minhas colegas engenheiras, com quem convivi intensamente durante os últimos anos, pelo companheirismo e pela troca de experiências que me permitiram crescer não só como pessoa, mas também como formanda.

À minha vó, por cochichar se ainda falta muito.

A meu irmão, pelo incentivo à independência. Aos meus pais, que sempre prezaram pelo ensino e me incentivaram a concluir mais uma etapa de minha formação profissional.

ZORZI, G.A. **Aplicação de MgFe_2O_4 no craqueamento catalítico dos vapores de pirólise do caroço de azeitona visando aumentar a qualidade do bio-óleo.** 2022. 25. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia de Energia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

RESUMO

A pirólise catalítica de biomassas pode proporcionar melhoria na qualidade do bio-óleo motivando diversos estudos. Neste trabalho, emprega-se ferrita de magnésio no craqueamento catalítico dos vapores de pirólise visando aumentar a qualidade do bio-óleo resultante da pirólise do caroço de azeitona, objetivando seu uso como combustível. O catalisador foi obtido, a temperaturas entre 400 °C e 1000 °C em intervalos de 100 °C, pela síntese de combustão em solução deficiente em combustível (30%), utilizando anidrido maleico. Avaliou-se também a possibilidade de tratamento térmico nas amostras obtidas a 400 °C. Os catalisadores desenvolvidos foram caracterizados através das seguintes técnicas: DRX, espectroscopia Raman e análise microestrutural utilizando MEV e BET. A amostra escolhida, obtida a 700°C sem tratamento térmico posterior, apresentou resultados preliminares que confirmaram a formação de ferrita de magnésio, em única fase, com área superficial específica de 14,27 m²/g, e tamanho de cristalito de 32,1 nm. No bio-óleo obtido, o rendimento na presença de catalisador foi de 41,2%, e 57,3%, sem sua utilização, houve diminuição do conteúdo de umidade na fração pesada de bio-óleo de 12,2% para 7,3%. A partir da análise elementar verificou-se um ligeiro aumento no poder calorífico inferior da fração pesada do bio-óleo de 32,49 MJ/kg para 33,93 MJ/kg, quando comparada à obtida sem o catalisador de MgFe_2O_4 . Os resultados de caracterização mostram que houve influência do catalisador produzido na qualidade do bio-óleo. Portanto, a MgFe_2O_4 apresenta-se como um potencial catalisador com vistas a melhoria do bio-óleo como vetor energético.

PALAVRAS-CHAVE: Biocombustíveis, caroço de azeitona, pirólise catalítica, ferrita de magnésio.

ZORZI, G.A. **Application of MgFe_2O_4 on the catalytic cracking of pyrolysis vapors from olive stone to increase the bio-oil quality**. 2022. 25. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia de Energia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

ABSTRACT

The catalytic pyrolysis of biomass can improve bio-oil quality, which has motivated several studies. This paper applies magnesium ferrite in the pyrolysis vapors for the catalytic cracking of olive stone to increase the quality of the bio-oil, seeking its use as fuel. The catalyst is produced at temperatures between 400 °C and 1000 °C at 100 °C intervals by solution combustion synthesis in fuel-deficient solution (30%) using maleic anhydride, also evaluating the possibility of heat treatment in the samples obtained at 400 °C. The following techniques characterized the catalysts: XRD, Raman spectroscopy, and SEM and BET microstructural analysis. The elected sample, obtained at 700 °C without heat treatment, showed preliminary results that confirmed the formation of single-phase magnesium ferrite, with a specific surface area of 14.27 m²/g, and crystal size of 32.1 nm. The yield in the presence of the catalyst was 41.2%, and 57.3%, without its use. There was a decrease in the moisture content in the heavy fraction of bio-oil from 12.2% to 7.3%. Based on the ultimate analysis for the bio-oil heavy fraction, a slight increase in the lower heating value from 32.49 MJ/kg to 33.93 MJ/kg was demonstrated, compared to the absence of MgFe_2O_4 . The characterization results show an influence of the catalyst produced on the quality of the bio-oil. Therefore, MgFe_2O_4 arises as a potential catalyst to improve the bio-oil as an energy vector.

KEYWORDS: Biofuels, Olive Stone, Catalytic Pyrolysis, Magnesium Ferrite.

SUMÁRIO

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO..... | 2 |
| 2.1 | Obtenção e Caracterização do catalisador | 3 |
| 2.2 | Biomassa como biocombustível | 4 |
| 2.3 | Processo de pirólise | 4 |
| 3 | METODOLOGIA | 5 |
| 3.1 | Obtenção e caracterização dos catalisadores | 5 |
| 3.2 | Preparação e caracterização da biomassa | 7 |
| 3.3 | Experimentos de pirólise térmica e catalítica e caracterização do bio-óleo obtido | 8 |
| 4 | RESULTADOS | 10 |
| 4.1 | Catalisador | 10 |
| 4.2 | Caroço de Azeitona | 13 |
| 4.3 | Caracterização do bio-óleo obtido | 15 |
| 5 | CONCLUSÃO | 19 |

1 INTRODUÇÃO

No mundo, em 2019, cerca de 86% da energia utilizada era advinda de fontes não renováveis (IEA, 2021), porém elas são responsáveis por diversos gases com impacto direto no aquecimento global (BHOI *et al.*, 2020). Por essa razão, visar a transição para uma economia mais sustentável depende de alternativas complementares menos agressivas ao meio ambiente que venham a diminuir a dependência de fontes de energia fóssil. Pelo mesmo objetivo, é necessária a independência energética do mercado internacional, dadas as históricas instabilidades de suprimento e variações nos valores praticados pelo mercado (GIMENEZ *et al.*, 2018; SILVA; MIGOT; DA SILVA, 2019). Portanto, propõe-se utilizar fontes primárias com produção descentralizada; bem como, opções economicamente viáveis para substituição e complementaridade desses combustíveis fósseis. O bio-óleo é uma alternativa, pois, sendo utilizado para substituição parcial no refino de combustíveis líquidos leves, agrega aspectos positivos, como a possibilidade de armazenamento e transporte até os locais onde pode ser utilizado com eficiência, porém precisa melhorar no aspecto econômico e tecnológico para poder ser uma opção viável (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Além da busca por fontes alternativas de combustíveis, a ocupação humana dos mais diversos ambientes do planeta cria a necessidade de gerir os resíduos produzidos. O caroço de azeitona é um resíduo presente em diversos países. Estima-se para os próximos anos um grande crescimento na produção de azeitonas no Rio Grande do Sul, já evidenciado pelo aumento da área plantada de oliveiras e consequentemente haverá aumento na geração de resíduos associados a este cultivo (IBRAOLIVA, 2021).

Neste contexto, a partir da rota termoquímica é possível realizar a decomposição térmica de diferentes tipos de biomassa, incluindo os resíduos agroindustriais. O processo de pirólise intermediária pode ser empregado quando o objetivo é produzir o bio-óleo, pois mesmo não apresentando os maiores rendimentos para a fração líquida, esse processo tem sido estudado por produzir um bio-óleo mais estável, com menor conteúdo de oxigênio e apresentar substâncias com menor peso molecular (CHEN *et al.*, 2019). Além disso, o processo de pirólise pode ser complementado com a utilização do craqueamento catalítico a fim de contornar características indesejadas, como acidez e baixa produtividade (ZHANG *et al.*, 2007). No entanto, para garantir a viabilidade econômica é necessária a utilização de catalisadores baratos e reutilizáveis. Metais como o ferro e o magnésio como elementos abundantes na crosta terrestre e que já apresentaram resultados promissores em trabalhos anteriores (ATANDA *et al.*, 2020) foram escolhidos como os elementos de pesquisa neste presente trabalho, na forma de ferrita de magnésio (MgFe_2O_4), por ser facilmente sintetizada, e ter baixo custo associado.

Idealmente, objetiva-se encontrar um catalisador que contorne todos esses desafios, de custo, produtividade e qualidade do bio-óleo, enquanto mantém a eficiência energética por meio do uso racional desse recurso durante a decomposição da biomassa. A abordagem utilizada nesse trabalho consistiu na obtenção de MgFe_2O_4 por síntese de combustão em solução expondo a solução formadora de MgFe_2O_4 a diferentes temperaturas durante a reação de combustão e a tratamentos térmicos posteriores. Após produzidas, as amostras foram caracterizadas quanto a propriedades físico-químicas e microestruturais, utilizando o *software X-pert HighScore Plus* para estimativa do tamanho de cristalito através da Equação de Scherrer. A análise desses resultados permitiu escolher o candidato com especificações adequadas à aplicação no craqueamento dos vapores de pirólise. Por seguinte, o catalisador escolhido foi empregado na pirólise catalítica através da metodologia *ex-situ* nos vapores de pirólise do caroço de azeitona. A partir dos resultados dos experimentos de pirólise comparou-se a produção de bio-óleo da pirólise catalítica (PC) à produção da pirólise térmica (PT), em que não há aplicação de catalisador, de modo a avaliar a influência do catalisador em termos de rendimento. Além disso, comparou-se o poder calorífico da fração pesada do bio-óleo da PT e da PC ao poder calorífico do caroço de azeitona, com objetivo de avaliar o potencial da biomassa para a produção de bio-óleo como combustível. Diante deste contexto, este trabalho visa a produção e aplicação de MgFe_2O_4 no craqueamento termoquímico dos vapores de pirólise do caroço de azeitona, objetivando aumentar o poder calorífico do bio-óleo obtido.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Historicamente, o Brasil utiliza diesel em abundância sendo necessário importá-lo (ANP, 2019). E no mundo, há tendências de estudos com vistas à produção de combustíveis alternativos. Visando utilizar a disponibilidade de diversos tipos de biomassa, a utilização de biomassa residual pode ser aproveitada para a geração de energia, considerada de segunda geração (RODRIGUES, 2011), e vem sendo pesquisada pelo baixo custo desses recursos tanto do ponto de vista financeiro, como socioambiental (CHEN *et al.*, 2019), sendo indicada por Chen, Zhou e Miao (2019) devido ao sequestro do carbono presente na atmosfera.

Uma grande variedade de rotas químicas e termoquímicas foram investigadas para a conversão de biomassa em produtos com maior valor agregado (CHEN; ZHOU; MIAO, 2019). O processo mais utilizado na transformação da biomassa em biocombustível no Brasil é através da rota bioquímica, utilizando o processo de fermentação, para produzir etanol (ANP, 2019). Esse método é adequado quando há açúcares disponíveis, os quais são facilmente transformados em álcool na presença de leveduras. Esse processo já é bem estabelecido pela agroindústria brasileira (LEITE; LEAL, 2007), no entanto, por tratar-se de um biocombustível de primeira geração, tem sua produtividade atrelada a um produto alimentício, o açúcar (RODRIGUES, 2011).

Os resíduos constituídos majoritariamente por lignocelulose precisam de ambientes mais extremos para sua decomposição (SCARSELLA *et al.*, 2020). Neste contexto, entre as estratégias que têm sido estudadas para sua valorização energética, há os processos de conversão termoquímica: a gaseificação (normalmente combinada com processo Fischer-Tropsch) (LEIBBRANDT *et al.*, 2013; NG; SADHUKHAN, 2011); e a pirólise (LIU, 2019).

A pirólise é um processo de decomposição térmica de biomassas, com a liberação dos componentes voláteis presentes na biomassa em meio livre de oxigênio, para isso, utiliza-se um gás inerte, como é o caso do nitrogênio (N_2), geralmente utilizado também como gás de arraste (LÉDÉ, 2010), sendo a vazão de nitrogênio dada em $ml_{CNTP}/minuto$, sendo CNTP as condições normais de temperatura e pressão de 273,15 K e 101.325 Pa, respectivamente.

A partir do processo de pirólise de biomassa, são gerados três produtos, o sólido (biochar), o líquido (bio-óleo) e o gás não condensável (biogás), com proporções que dependem das condições de temperatura e pressão do pirolisador (LÉDÉ, 2010). Por ser um produto líquido, o bio-óleo, também chamado de alcatrão ou licor pirolenhoso (DOS SANTOS, 2017), é o produto de maior interesse para o setor de transportes, quando devidamente aprimorado (NO, 2014) para que possa utilizar a cadeia de distribuição dos combustíveis convencionais (OUEDRAOGO; BHOI, 2020).

Quando o objetivo é utilizar a pirólise para a obtenção de bio-óleos a pirólise rápida é indicada, pois sua produtividade pode atingir entre 65 e 75% em massa (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). Porém, para a realização deste processo são necessárias taxas de aquecimento da biomassa muito elevadas (acima de $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$), que requerem fornos e reatores que comportem esse aumento abrupto de temperatura, por exemplo, os reatores de leito fluidizado. Devido à complexidade na operação dos reatores para produção de bio-óleo por pirólise rápida, uma alternativa é a pirólise intermediária, que pode ser realizada em reatores de mais fácil operação como é caso de reatores de rosca (Auger), ou em reatores de leito fixo. Assim, a pirólise intermediária se apresenta como uma solução viável. Quando desenvolvida em reator do tipo Auger, o óleo obtido é mais estável, com menor conteúdo de oxigênio, além de apresentar substâncias com menor peso molecular, quando comparado à pirólise rápida, enquanto utiliza menores taxas de aquecimento e tempos de residência superiores, na ordem de minutos (NO, 2014).

Em geral, o bio-óleo apresenta características indesejáveis em biocombustíveis, como por exemplo, alto teor de oxigênio, elevada acidez, alta viscosidade e poder calorífico baixo (OUEDRAOGO; BHOI, 2020). Cada uma dessas propriedades pode comprometer a utilização direta deste combustível, como a acidez, que leva à corrosão de motores e veículos (NO, 2014). Portanto, é necessário realizar um processamento adicional que garanta uma maior qualidade do bio-óleo. Para contornar estes problemas, catalisadores diversos têm sido investigados (OUEDRAOGO; BHOI, 2020).

Entre os catalisadores já investigados em processos termoquímicos estão: zeólitas (ATANDA *et al.*, 2020; LIMA, 2017), estruturas cerâmicas com dimensão de sua porosidade atrelada aos produtos esperados; metais nobres, como Pt (INSURA; ONWUDILI; WILLIAMS, 2010), que têm seu uso atrelado a altos custos. Mesmo que consigam reduzir bastante o conteúdo de oxigenados, ainda são inviáveis (BHOI

et al., 2020). Por outro lado, os metais não-nobres já apresentaram resultados comparáveis (BHOI *et al.*, 2020), e têm sido extensamente investigados, inclusive óxidos metálicos ácidos (*e.g.*, Al_2O_3), básicos (*e.g.*, MgO) e de transição (*e.g.*, Fe_2O_3) (CHEN *et al.*, 2019). Idealmente, objetiva-se encontrar um catalisador que contorne todos esses desafios, de custo, produtividade e qualidade do bio-óleo obtido, enquanto mantém a eficiência energética por meio do uso racional desse recurso durante o craqueamento dos vapores de pirólise.

A possibilidade de utilização de nanocatalisadores é promissora (RAMESH *et al.*, 2020), ela aumenta a área de contato, então, em um mesmo volume é possível diminuir a quantidade de matéria-prima aplicada. Quando um catalisador dessa dimensão é aplicado diretamente na biomassa (*in-situ*), indica-se o uso de suporte, para o catalisador se manter ativo e mais fácil de recuperar, também sendo possível a utilização de catalisadores *ex-situ* que também simplificam a sua recuperação. Nessa forma de aplicação, o catalisador fica separado fisicamente durante a pirólise, e age nos gases produzidos. Relativamente ao processo de pirólise com aplicação de catalisador *in-situ* e *ex-situ*, a produção de olefinas pode aumentar significativamente com a aplicação de catalisadores *ex-situ* (*e.g.*, de 5,4% para 17,4%) (WANG; JOHNSTON; BROWN, 2014). Ademais, segundo Wang, Johnson e Brown (2014) a separação física do catalisador da biomassa pode ser realizada utilizando apenas fibra de quartzo, o que é realizado em unidades de pirólise em escala de bancada, porém sem controle independente entre as reações de pirólise e catálise.

No âmbito das rotas de produção dos nanocatalisadores, as nanopartículas de MgFe_2O_4 podem ser sintetizadas a partir de diversos métodos como: coprecipitação (ARULMURUGAN *et al.*, 2005; KARAAGAC; KOCKAR, 2012; PEREIRA *et al.*, 2012), método sol-gel (MIRZAZADEH; KIANVASH; HAJALILOU, 2018; PRADEEP; PRIYADHARSINI, P. CHANDRASEKARAN, 2008); micro-ondas (BHONGALE *et al.*, 2017; VERMA *et al.*, 2004); e síntese de combustão em solução (SCS), sendo este último, um método destacado por seu baixo custo, elevada qualidade e produtividade (JUNIOR, 2017; ZAMPIVA *et al.*, 2017).

A utilização de catalisadores com a presença de ferro é promissora pois, em outros trabalhos já se mostrou um elemento mais ativo para a produção de produtos líquidos, com maior produtividade em temperatura não tão elevada de até 400 °C (BHOI *et al.*, 2020). O óxido de magnésio, já apresentou resultados bons com maior produção de bio-óleo, quando comparado a zeólitas (DAI *et al.*, 2020). A ferrita de magnésio (MgFe_2O_4) destaca-se entre as ferritas, por apresentar diversas aplicações como adsorção, sensores, aplicações magnéticas e elétricas (PRADEEP; PRIYADHARSINI, P. CHANDRASEKARAN, 2008). Ademais é um catalisador promissor, que já foi utilizado em processos distintos com bons resultados (OLIVEIRA, 2012), agindo por reações, incluindo a desidrogenação, que já foi indicada como importante na produção de hidrocarbonetos aromáticos, que poderiam ser úteis no contexto de biorrefinaria (DAI *et al.*, 2020).

Ainda que os efeitos da MgFe_2O_4 na pirólise intermediária não tenham sido amplamente estudados, este catalisador apresentou bons resultados, segundo Atanda *et al.* (2020), quando empregado em conjunto com zeólitas utilizadas com função de suporte e catalisador na pirólise rápida. Nesses mesmo estudo, a presença de íons metálicos trivalentes, incluindo MgFe_2O_4 , influenciaram na qualidade e distribuição de produtos por atuar em reações de desoxigenação e de craqueamento catalítico nos produtos da pirólise, e reação de desidrogenação, também indicada como provável rota de transformação desses hidrocarbonetos em moléculas mais leves, o que teria sido evidenciado por outro benefício do bio-óleo obtido: a baixa produção de coque reportada (ATANDA *et al.*, 2020).

2.1 Obtenção e Caracterização do catalisador

Segundo Dalt (2008) e Silva (2010), utiliza-se MgFe_2O_4 nanoestruturada em diversas aplicações como: fármacos para drogas ou agentes contrastantes em ressonância magnética, tecnologia de ferrofluido, o armazenamento de informações através de material magnético de alta densidade, sensores de gás e umidade, pigmentos anticorrosivos, células combustíveis e catalisadores heterogêneos.

Utilizando SCS, uma aproximação para a relação estequiométrica entre os precursores e combustível utilizados na solução em combustão para obtenção da MgFe_2O_4 pode ser determinada por uma equação simplificada a partir da teoria desenvolvida por Jain, Adiga e Verneker (1981), sendo utilizada em diferentes combustíveis e estequiometrias, como anidrido maleico ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$) com em uma mistura deficiente (DALT, 2008), ou ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) em uma mistura rica em combustível (SILVA, 2010).

Dalt (2008) apresenta em sua pesquisa diferentes estequiometrias para obtenção de MgFe_2O_4 por SCS utilizando o combustível $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ e conclui que a melhor estequiometria é a deficiente em 30% de combustível, a partir da baixa entalpia de reação que, propiciando menor liberação de energia, levou a uma evolução dos gases propícia para uma estrutura mais porosa e ainda a formação de fase única (MgFe_2O_4), sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores. Ainda assim, tratamentos térmicos podem ser empregados no catalisador que será empregado a temperaturas próximas à sua síntese, a fim de adquirir maior estabilidade térmica, porém são gastos recursos energéticos nesse processo, o que é crítico em uma produção que tem como objetivo final um combustível. Nesse contexto, a melhora das características físico-químicas do catalisador em contraste com a necessidade de aquecimento a altas temperaturas por longos períodos devem ser avaliadas.

A caracterização físico-química dos catalisadores produzidos demanda análises que incluem: difração de raios X (DRX), visando determinar fases cristalinas no catalisador; microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizada no estudo morfológico das amostras; método Branauer-Emmet-Teller (BET) para determinar a área superficial específica.

2.2 Biomassa como biocombustível

Cerca de 25% da demanda energética do mundo poderia ser suprida por biomassa como matéria-prima (NO, 2014). Entre as principais características da biomassa, que condicionam a utilização da biomassa como biocombustível, são o conteúdo de umidade e a proporção entre seus principais componentes celulose, hemicelulose e lignina.

Sendo o teor de umidade elevado é necessária uma etapa de pré-tratamento para sua secagem, aumentando o poder calorífico do produto (BREHMER, 2008). O que não é essencial no caroço de azeitona de algumas localidades, sendo o conteúdo de umidade mínimo apresentado na literatura de 5,8% (MATA-SÁNCHEZ *et al.*, 2014). Ainda, o conteúdo de umidade aumenta os custos de transporte e comercialização dessa matéria-prima, já que uma parcela maior da matéria-prima é água (SOUZA, 2014). Além da secagem, a moagem pode ser empregada a fim de produzir uma biomassa com dimensão de partículas mais homogêneas, adequada ao tamanho do reator e com maior área de contato durante o processo de pirólise. A moagem em tamanhos de partículas menores também ajuda a superar a baixa condutividade térmica da biomassa durante a troca de calor entre as partículas sólidas e o gás aquecido do meio em que ocorre a pirólise (ATANDA *et al.*, 2020).

2.3 Processo de pirólise

Quando se trata de craqueamento termoquímico de biomassa por pirólise, vários parâmetros são importantes e variam de acordo com a biomassa utilizada e o biocombustível de interesse, havendo dependência dos resultados com relação ao tempo de exposição da biomassa e dos vapores de pirólise, à temperatura de reação e às taxas de aquecimento o processo de pirólise. Os processos de pirólise são classificados em três principais grupos: pirólise lenta, rápida ou ultrarrápida (BHOI *et al.*, 2020). Tendo em vista a existência de diversos parâmetros e produtos obtidos na pirólise de biomassa (biochar, bio-óleo e gases permanentes), algumas dessas informações estão reunidas no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 Parâmetros e produtos obtidos a partir de pirólise de biomassa.

| Produto desejado em maior concentração | Biochar | Bio-óleo | Gases permanentes |
|--|-----------------|--------------|-------------------|
| Estado | Sólido | Líquido | Gasoso |
| Taxa de aquecimento | Lenta 10 °C/min | 10-200°C/s | Ultrarrápida |
| Tempo de exposição | > 2 s – dias | < 2-5 s | 1 s |
| Temperatura | < 300 °C | 300 - 600 °C | 500 – 650 °C |

Fonte: Modificado pela autora a partir de (BHOI *et al.*, 2020) e (CHEN *et al.*, 2019)

Relativamente à pirólise rápida catalítica, mais bem estabelecida do que a intermediária, este processo age pela desoxigenação dos vapores da pirólise, formando majoritariamente H_2O , CO e CO_2 , no entanto, esse processo ocorre às custas da produtividade de bio-óleo (CHEN *et al.*, 2019), ou seja, ocorre

um menor rendimento no processo de pirólise catalítica. É notável que a pirólise realizada sob temperaturas de reação moderadas (entre 300 °C e 600 °C), como é o caso da pirólise intermediária, é um processo sustentável e ambientalmente amigável (OUEDRAOGO; BHOI, 2020).

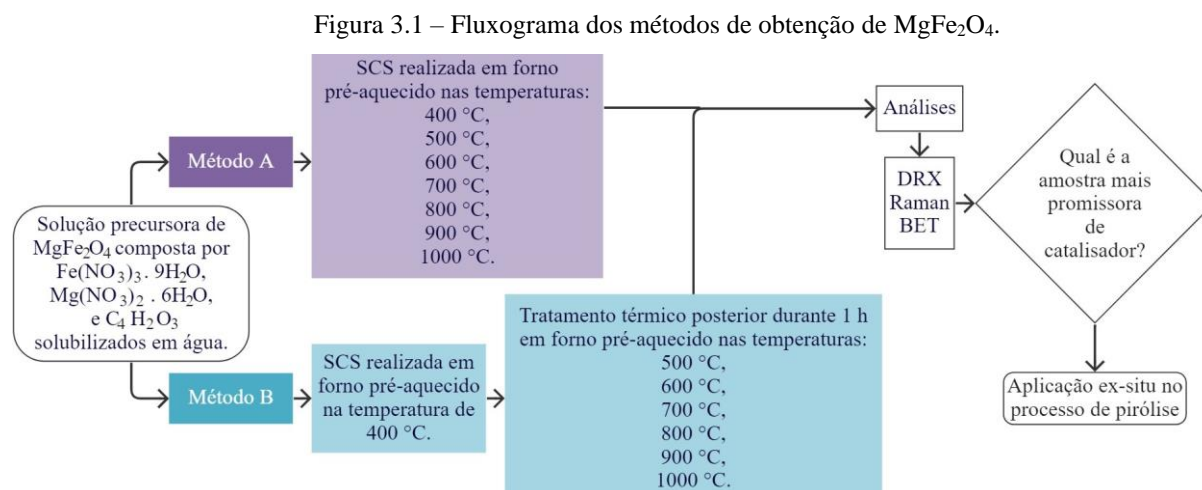
Para o rigor nos experimentos, particularmente em reator de leito fixo em escala de bancada, é indispensável a utilização de uma unidade de pirólise com controle das taxas de aquecimento dentro do reator. Para tanto, deve ser realizado o perfil de temperatura no forno de pirólise e na mufla catalítica, e a partir desses perfis definir as posições dos instrumentos de controle de temperatura (termopares do tipo K), assim como as zonas de utilização para aquecimento das amostras de biomassa e posição dos catalisadores no reator de pirólise. Vale salientar que entre as características críticas do reator de leito fixo relacionam-se o diâmetro do reator e a forma de controle de temperatura que garanta um baixo gradiente de temperatura entre o interior da biomassa e a parede do reator. Além disso, também são aspectos que devem ser controlados a capacidade média de biomassa que o reator comporta e granulometria mais adequada da matéria-prima para um aquecimento uniforme e melhor rendimento dos produtos objetivados. Em geral, reatores desse tipo são constituídos de aço (BARTOCCI *et al.*, 2015), que não permite a visualização de seu conteúdo, o reator utilizado, desenvolvido e descrito em detalhes por Hauschild (2021) é uma unidade protótipo de pirólise, que utiliza reator de quartzo, o que permitiu a visualização da biomassa e biochar, assim como das posições dos controles de temperatura, e ainda facilitou as adaptações realizadas para a metodologia *ex-situ*.

3 METODOLOGIA

A metodologia consistiu, em uma primeira etapa, na produção e caracterização do catalisador de MgFe_2O_4 . Na etapa seguinte, a partir da escolha do catalisador mais promissor, foram realizados ensaios de pirólise térmica (PT) e pirólise catalítica (PC) para avaliar o efeito da presença de MgFe_2O_4 na qualidade do bio-óleo obtido, particularmente no aumento do seu poder calorífico.

3.1 Obtenção e caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram sintetizados de duas formas, sem tratamento posterior (A) e submetidas a tratamento térmico posterior (B): no método A submetendo os precursores de MgFe_2O_4 ao forno pré-aquecido a temperaturas entre 400 °C e 1000 °C, a intervalos de 100 °C, para a SCS, onde permaneceram durante 15 minutos. Já os catalisadores sintetizados pelo método B, foram sintetizados por combustão em solução, submetendo a solução formadora a forno pré-aquecido a 400 °C, onde permaneceu durante 15 minutos. Posteriormente as amostras B receberam tratamento térmico adicional durante uma hora em forno pré-aquecido nas temperaturas entre 400 °C e 1000 °C, a intervalos de 100 °C. Na Figura 3.1, o fluxograma do processo para obtenção e caracterização da MgFe_2O_4 .



Fonte: (AUTORA).

Sintetizou-se MgFe_2O_4 a partir da técnica de SCS, método de custo atrativo e de simples execução. Para tanto, utilizou-se nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), e nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) solubilizados em 5 mL de água e aquecidos com agitação até 60 de água, em seguida, o agente complexante anidrido maleico ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$) em relação deficiente de combustível (30%) foi acrescentado, e manteve-se a temperatura e agitação durante 10 minutos. Em seguida, a solução formadora de MgFe_2O_4 foi submetida à combustão em forno pré-aquecido nas temperaturas definidas. Os reagentes utilizados foram: $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ (99% pureza, Dinâmica Química), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98% pureza, LabSynth) e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% pureza, Dinâmica Química).

A quantidade de cada reagente utilizado foi baseada na formulação proposta por Jain, Adiga, Pai Verneker (1981), calculando a composição estequiométrica baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores para determinar os parâmetros de misturas combustível-oxidante que podem ser utilizadas. Sendo esta formulação baseada no campo de propelentes explosivos, que consiste em uma forma simplificada para obter os coeficientes da reação estequiométrica a partir dos reagentes, indicados na Equação (3.1).

$$\alpha_{Fe} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \alpha_{Mg} \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \beta_{and.mal} \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3 \quad (3.1)$$

em que os coeficientes α_{Fe} , α_{Mg} , e $\alpha_{and.mal}$ são as quantidades molares dos precursores dessa reação, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, respectivamente. Devido razão molar de 2:1 em MgFe_2O_4 utiliza-se a Equação (3.2) para calcular o número de moles de anidrido maleico ($\beta_{and.mal}$) necessário para a síntese.

$$2 \delta_{Fe} + 1 \delta_{Mg} + \beta_{and.mal} \delta_{and.mal} = 0 \quad (3.2)$$

onde δ_{Fe} , δ_{Mg} , $\delta_{and.mal}$, são as valências de oxidação e redução dos nitratos de ferro e magnésio, e do combustível anidrido maleico, respectivamente. Consideraram-se δ_{Fe} , δ_{Mg} , $\delta_{and.mal}$ como -15 (SILVA, 2010), -10, e +12 (DALT, 2008), respectivamente.

Porém, a relação estequiométrica nem sempre é a mais indicada, pois variações nas condições em que a reação ocorre (e.g., o combustível e o recipiente utilizado), impactam diretamente nas propriedades dos pós obtidos (JUNIOR, 2017). Sendo assim, utilizou-se a reação com relação deficiente 30% em combustível, conforme os resultados de observados por (DALT, 2008). Para uma mistura deficiente em combustível, as quantidades molares de combustível Φ são maiores do que 1, ou seja, nessa mistura foi utilizado o valor de 1,3 na Equação (3.3) para estimar a solução em questão:

$$\Phi = \frac{\Phi_S}{\Phi_M} \quad (3.3)$$

onde, Φ_S e Φ_M são as quantidades molares da solução estequiométrica, e da solução em questão, respectivamente.

A MgFe_2O_4 foi moída em almofariz de ágata e passada em peneira granulométrica (0,045 mm) para caracterização. A caracterização físico-química demandou análises que incluam: (i) microscopia eletrônica de varredura (MEV) para estudo morfológico das amostras utilizando EVO MA10 – Carl Zeiss; (ii) análises Raman realizadas em um micro Raman modelo RENISHAW *inVia Spectrometer* com potência de 50 mW, utilizado laser de comprimento de onda de 532 nm, focalizado na amostra por uma lente objetiva de 50x, em medido na banda de 100 a 1100 cm^{-1} ; (iii) a determinação da área superficial a partir da técnica Brunauer, Emmett, Teller (BET) no equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1000e; (iv) difração de raios X (DRX), visando determinar fases cristalinas e tamanho de cristalito do catalisador, utilizando difratômetro de raios X da marca Phillips, modelo X'Pert MDP com tubo de raios X com radiação Cu $K\alpha$, com comprimento de onda (λ) da radiação eletromagnética que incide no material testado durante a análise com valor de 0,1540598 nm. O tamanho de cristalito das ferritas de magnésio produzidas foi estimado, a partir do pico mais intenso do difratograma e uso do *software X'Pert HighScore Plus* e Equação de Scherrer (3.4).

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

onde D é o diâmetro médio de cristalito, κ é uma constante que depende do formato das partículas, utilizou-se 0,94 (JUNIOR, 2017); θ ângulo de difração do pico mais intenso do difratograma; $\beta(\theta)$ a largura total a meia-altura da intensidade máxima (*fullwidth at half maximum, FWHM*), estimada no pico mais intenso do difratograma.

3.2 Preparação e caracterização da biomassa

Diferentes tipos de biomassa requerem pré-tratamentos específicos, consoante com as suas características físico-químicas e as exigências técnicas dos processos de conversão de energia onde vão ser aplicadas, e devem ser investigados à medida que novas opções de biomassa se apresentam assim como novos processos para a sua valorização. O caroço de azeitona tal como recebido, seco e na forma triturada, é proveniente de uma unidade de processamento de azeitona em Portugal, e foi cedido no âmbito de uma colaboração entre a UFRGS e a Universidade de Aveiro - Portugal. Nesta forma triturada e seco, o caroço encontra-se sob a forma de partículas de dimensão característica inferior a 5 mm, o que permite a sua utilização em vários sistemas de conversão energética (*e.g.*, combustão, gasificação, pirólise) desta biomassa. Visando o uso racional da energia, e consequentemente maior aproveitamento energético, no contexto da produção de bio-óleo através da pirólise, é necessário conhecer as características da biomassa. Nesse sentido, as amostras do caroço de azeitona foram submetidas a caracterização físico-química pelas seguintes análises: teor de umidade, análise imediata (teor de voláteis, cinzas, carbono fixo por diferença) e análise elementar (CHNS e O por diferença). A partir dos resultados da análise elementar, foi estimado o poder calorífico do caroço de azeitona.

Para a realização das análises imediata e elementar, as amostras de biomassa foram moídas passadas por peneira granulométrica de 0,045 mm). O procedimento realizado consiste na análise gravimétrica de uma amostra que é submetida a fornos ou muflas para condensação da água, volatilização de compostos ou combustão (para teor de cinzas). O teor de umidade é determinado pela Equação (3.5).

$$\text{Teor de Umidade}(\%) = M_{ad} = \frac{100 (m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \quad (3.5)$$

onde m_1 é a massa (g) de cadinho vazio, m_2 é a massa (g) do cadinho com a amostra de teste antes de ir à mufla, e m_3 é a massa (g) do cadinho com a amostra (seca) após ir à mufla.

Na análise imediata, utiliza-se o teor de umidade (%) da amostra de teste usada na determinação (M_{ad}). O teor de voláteis foi calculado a partir de (3.6), seguindo a norma CEN/TS 15148 de determinação de matéria volátil em biocombustíveis sólidos.

$$\text{Teor de Voláteis}(\%) = \frac{100}{100 - M_{ad}} \left[\frac{100 (m_{2,v} - m_{3,v})}{(m_{2,v} - m_{1,v})} - M_{ad} \right] \quad (3.6)$$

onde $m_{1,v}$ é a massa de cadinho com tampa vazio (g); $m_{2,v}$ é a massa do cadinho com tampa mais a amostra de teste antes do forno (g); $m_{3,v}$ é a massa do cadinho com tampa mais a amostra após forno (g).

O teor de cinzas foi determinado utilizando (3.7), seguindo a norma CEN/TS 14775: 2004 (E)

$$\text{Teor de Cinzas}(\%) = \frac{100}{100 - M_{ad}} \left[\frac{100(m_{3,a} - m_{1,a})}{(m_{2,a} - m_{1,a})} \right] \quad (3.7)$$

onde, $m_{1,a}$ é a massa de prato vazio(g); $m_{2,a}$ é a massa do prato mais a amostra de teste (g); $m_{3,a}$ é a massa do prato com as cinzas (g).

O carbono fixo foi obtido por diferença de massa em base seca subtraindo o teor de voláteis e teor de cinzas. Já a estimativa do Poder Calorífico Superior PCS (MJ/kg) foi calculada pela Equação (3.8) (CHANNIWALA; PARIKH, 2002), foi realizada desconsiderando o teor de enxofre (S) e as cinzas (A).

$$PCS = 0,3491 C + 1,1783 H + 0,1005 S - 0,1034 O - 0,0151 N - 0,0211 A \quad (3.8)$$

onde C , H , O e N são a concentração (% em massa em base seca - % m_{bs}) de C, H, O e N, respectivamente, contida no combustível.

E ainda, estimou-se o Poder Calorífico Inferior (*PCI*) em MJ/kg (em base tal e qual) pela Equação (3.9) (U.S. EPA, 2007).

$$PCI = PCS - 2,5(W + 9H) \quad (3.9)$$

onde *W* e *H* são a concentração (% em massa em base tal e qual - %_{m_{btq}}) de água e hidrogênio, respectivamente, contida no combustível.

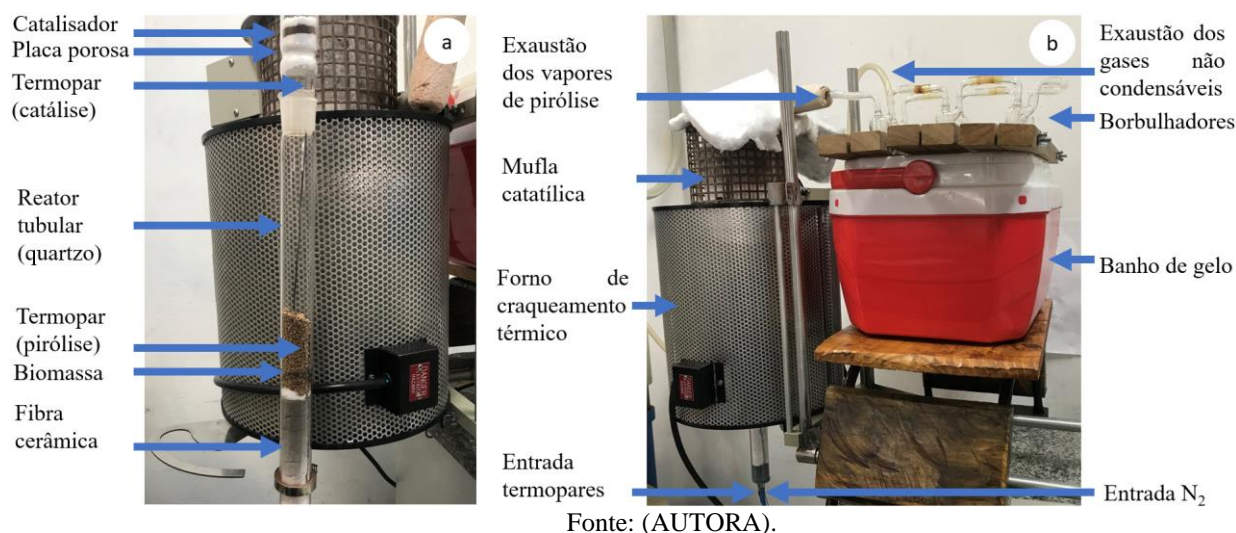
3.3 Experimentos de pirólise térmica e catalítica e caracterização do bio-óleo obtido

A unidade protótipo em escala laboratorial de pirólise de leito fixo utilizada nos experimentos é constituída por: (i) um forno com resistência tubular; (ii) reator tubular (tubo de quartzo), (iii) duas unidades de controle de temperatura independentes conectada a termopares do tipo K que controlam o aquecimento do forno e da mufla catalítica; (iv) sistemas de coleta de óleo para futura análise de suas constituições. As descrições detalhadas da unidade protótipo de pirólise estão apresentadas em Hauschild (2021).

A unidade termoquímica (ver Figura 3.2 (b)) foi adaptada especificamente para atender os objetivos deste trabalho de aplicar o catalisador na forma de pó. Para isso foi realizada a mudança de orientação do forno de pirólise e da mufla catalítica de horizontal para vertical. Esta nova configuração foi adotada para que os vapores de pirólise fossem forçados a passar pelo catalisador e, assim, promovessem um melhor craqueamento das macromoléculas contidas nos vapores de pirólise. Com o propósito de atender o objetivo de experimentos de craqueamento catalítico dos vapores da pirólise pela metodologia *ex-situ*, foi realizado ajuste no reator de quartzo através da utilização de uma estrutura intermediária entre a zona da biomassa e a estrutura de exaustão. Esta peça foi confeccionada em quartzo e possui um estreitamento para suportar uma placa porosa de vidro borosilicato (Figura 3.2 (a)), material normalmente utilizado em filtros.

A placa porosa foi envolvida por fibra cerâmica a fim de alcançar uma melhor vedação. Acima desta placa, foi disposto o catalisador em pó, seguido por uma cobertura de fibra cerâmica a fim evitar o arraste do catalisador com o fluxo dos vapores de pirólise.

Figura 3.2 – (a) Montagem do Reator com a utilização de catalisador (b) Sistema de craqueamento térmico e catalítico e sistema de coleta do bio-óleo.



Fonte: (AUTORA).

A região à jusante do catalisador também foi adaptada inserindo um novo componente de quartzo, denominado como conexão de exaustão. Esta conexão é constituída na forma de cotovelo e possui uma saída com um orifício de 8 mm, para conectar um tubo de ligação aos borbulhadores. De forma a manter o sistema de exaustão aquecido a 400 °C (temperatura necessária para evitar a condensação dos vapores de pirólise nesta zona e eventual obstrução do sistema de exaustão), foi fabricada uma unidade de aquecimento constituída por uma resistência envolvida por massa cerâmica e dotada de uma unidade independente de controle da temperatura.

Relativamente ao sistema de condensação dos vapores de pirólise e coleta de bio-óleo, foram utilizados 6 borbulhadores imersos em água e gelo. Nos borbulhadores 5 e 6 da Figura 3.2 (b), utilizou-se algodão para que não houvesse escape de vapores condensáveis. Os gases permanentes foram descartados.

Para a realização dos experimentos, utilizou-se cerca de 30 g da biomassa no reator de quartzo (de 32 mm de diâmetro). Essa quantidade de biomassa permitia ocupar um volume considerável no reator e produzir bio-óleo quantificável e suficiente para realização das análises nos óleos obtidos em todos os ensaios. Depois de carregado, o reator era inserido no forno de pirólise e as demais componentes do sistema eram montadas no reator (peça de suporte do catalisador e conexão de exaustão) para então dar-se o início no processo de pirólise.

Os ensaios de PT e PC foram realizados nas condições operatórias mais adequadas para produção de altos rendimentos de bio-óleo, pré-definidas em função da revisão bibliográfica inicial, quais sejam: temperatura de processo igual a 550 °C, taxa de aquecimento igual a 30 °C/minuto, tempo de residência na temperatura de reação de 30 minutos. O caudal de gás nitrogênio (N₂) de 100 ml_{CNTP}/minuto utilizado durante o processo, foi definido de forma experimental, para evitar o arraste do catalisador, enquanto mantinha a condensação dos vapores de pirólise nos borbulhadores, evitando a condensação no sistema de exaustão à montante. Assume-se que o caudal de nitrogênio é suficiente para manter o reator sem oxigênio. Os parâmetros utilizados na pirólise são reunidos no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 – Parâmetros dos ensaios de pirólise.

| Pirólise | Parâmetros |
|-------------------------|--------------------------------|
| Vazão de N ₂ | 100 ml _{CNTP} /minuto |
| Taxa de aquecimento | 30 °C/minuto |
| Temperatura | 550 °C |
| Tempo de patamar | 30 minutos |

Fonte: (AUTORA).

Com vistas a avaliar a influência do catalisador na qualidade e quantidade do bio-óleo produzido, os experimentos realizados na unidade de pirólise foram reproduzidos em triplicata para PT e PC, somente submetendo aos ensaios de pirólise o catalisador de MgFe₂O₄ com características mais promissoras.

Ao final de cada experimento foram determinadas a massa de biochar e a massa do bio-óleo coletada em todo o sistema de coleta. Para medir a massa de bio-óleo os borbulhadores foram pesados antes e depois de cada experimento. Porém, para as análises de caracterização, utilizou-se apenas o bio-óleo coletado no 1º borbulhador, pois haveria dificuldade de coleta de todas as frações devido às pequenas quantidades nos restantes. Além disso, não se optou pela utilização de solventes para limpar os borbulhadores porque poderia haver perdas por volatilização dos compostos mais leves do bio-óleo.

A partir da análise gravimétrica dos produtos obtidos, particularmente do bio-óleo é possível identificar se a produtividade do bio-óleo é impactada pelo craqueamento catalítico, diminuindo sua produção, conforme verificado na revisão bibliográfica. Já as análises do conteúdo de umidade e elementar permitem avaliar a influência do catalisador na qualidade do bio-óleo.

O bio-óleo extraído do primeiro borbulhador foi separado em frações aquosa (FAB) e pesada (FPB), para isso óleo coletado foi submetido a centrifugação durante 10 minutos, e divididas manualmente com auxílio de uma pipeta Pasteur em suas frações aquosa e pesada. As duas frações de bio-óleo, FAB e FPB, foram submetidos à análise de conteúdo de umidade por Karl-Fischer volumétrico. A análise elementar CHN e O por diferença foi realizada em equipamento da marca Perkin Elmer modelo Series II CHNS/O, para isso retirou-se a umidade da FPB em evaporador rotativo a vácuo da marca Quimis. Os resultados de CHN e O, porcentagem massa em base seca (m_{bs}) foram utilizados nas estimativas de poder calorífico superior e poder calorífico inferior da FPB, aplicando as Equações (3.8) e (3.9).

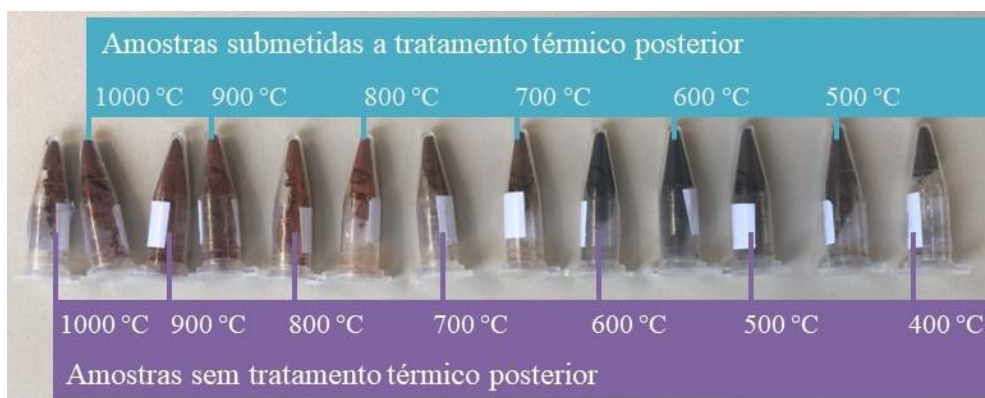
4 RESULTADOS

Os resultados dividem-se entre a produção e caracterização do catalisador, caracterização da biomassa e, produção e caracterização do bio-óleo obtido através da pirólise térmica e catalítica.

4.1 Catalisador

A primeira indicação de variação entre as amostras obtidas foi a variação na coloração em função das temperaturas de síntese para os métodos A e B (ver Figura 4.1), a análise visual de MgFe_2O_4 sugere uma oxidação nas amostras submetidas a temperaturas mais altas.

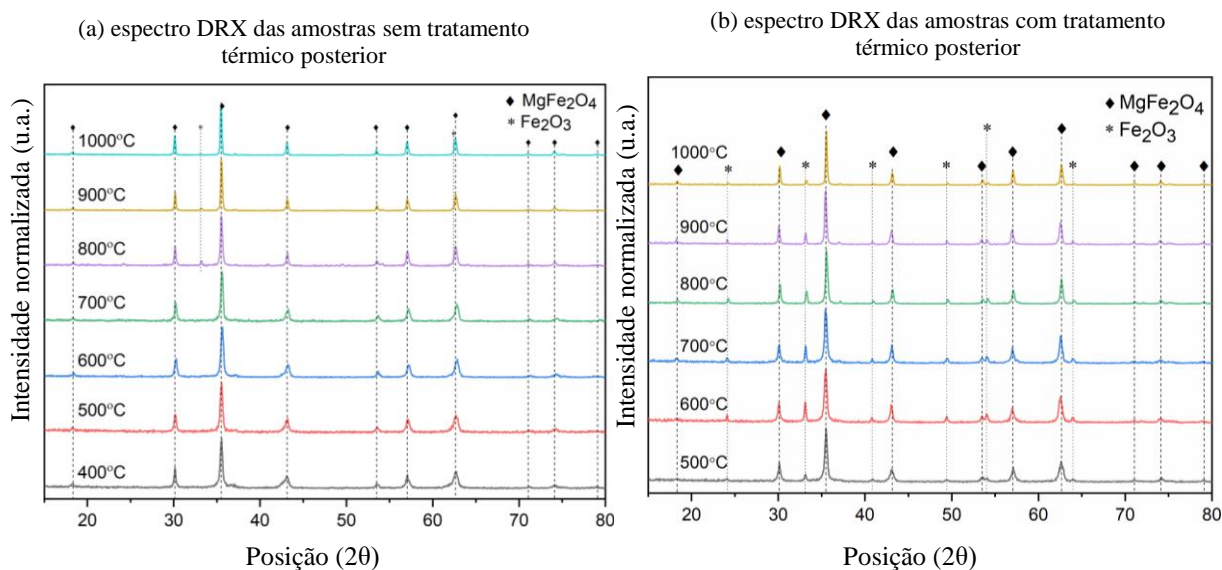
Figura 4.1 – Amostras de MgFe_2O_4 em pó obtidas pelos métodos A e B.



Fonte: (AUTORA).

A coloração marrom apresentada pode ser indicativa da presença de algum óxido de ferro. Observou-se para todas as amostras produzidas, picos nas posições características da MgFe_2O_4 . Para tanto, utilizou-se na identificação de MgFe_2O_4 , a ficha cristalográfica ICSD 40673 com código de referência 01-088-1936. A Figura 4.2 (a) e (b) apresenta os difratogramas dos pós produzidos pelos métodos A e B, respectivamente.

Figura 4.2 – (a) Espectro DRX das amostras A em pó, (b) Espectro DRX das amostras B em pó.

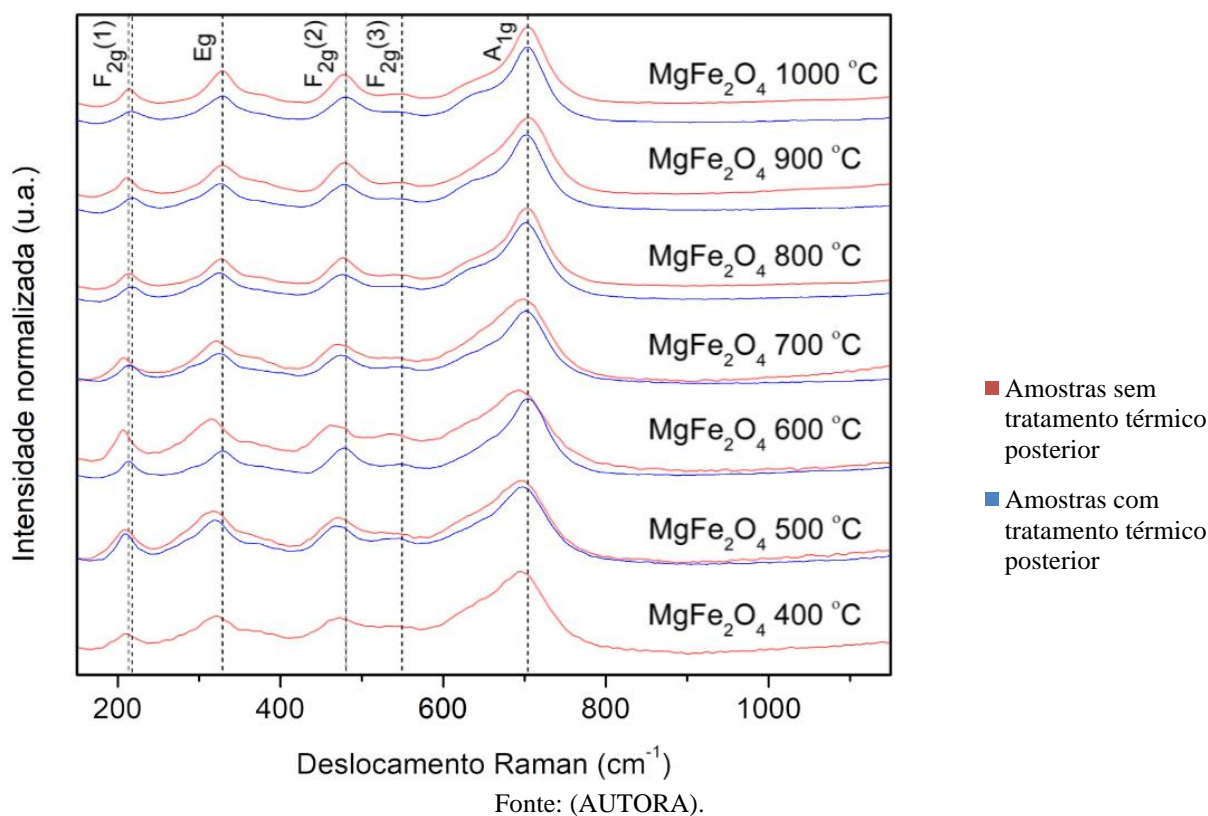


Fonte: (AUTORA).

Houve formação de uma segunda fase indesejada, Fe_2O_3 , que ocorreu tanto para as amostras obtidas a temperaturas superiores a 800°C , no caso das amostras A, quanto para todas as amostras obtidas pelo método B (ver Figura 4.2). Nas amostras que não apresentaram fase pura, os picos sobressalentes foram identificados como Fe_2O_3 (ICSD 82134 – código 01-089-0596). Os resultados de DRX, por sua vez, corroboram a explicação para coloração marrom observada para as amostras listadas anteriormente durante a avaliação da imagem mostrada na Figura 4.1, onde de fato, verificou-se a presença de óxido ferro junto com a fase de interesse MgFe_2O_4 . Apesar desse material haver sido indicado com potencial para aplicação como catalisador (CHEN *et al.*, 2019), as comparações realizadas neste trabalho visam a avaliação de um catalisador em fase única, evitando maiores definições quanto à melhor quantidade relativa entre as fases, ou o impacto de cada uma no produto final, já que o processo de catálise posterior pirólise já engloba diversos parâmetros determinados experimentalmente.

Na Figura 4.3, o espectro Raman de todas as amostras, obtidas pelos métodos A e B, em que se observa o perfil corresponde a MgFe_2O_4 para todos os espectros Raman.

Figura 4.3 – Deslocamentos Raman para as amostras de MgFe_2O_4 obtidas pelos métodos A e B.

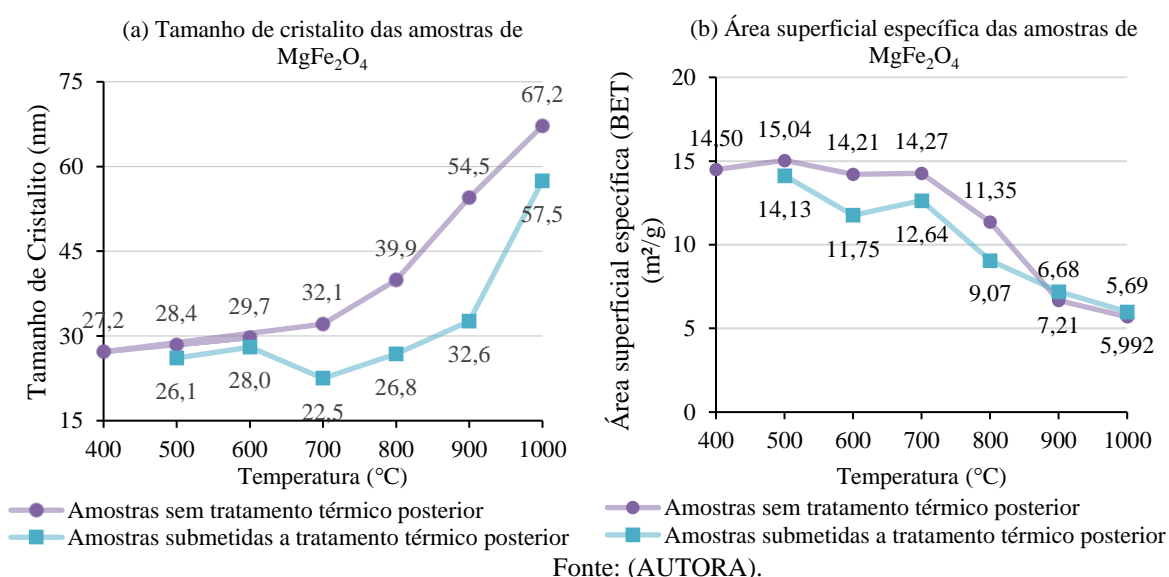


Os modos Raman ativos identificados na Figura 4.3, correspondem aos modos $\text{F}_{2g}(1)$, E_g , $\text{F}_{2g}(2)$, $\text{F}_{2g}(3)$ e A_{1g} localizados, respectivamente, em 217, 329, 480, 548 e 704 cm^{-1} , e que foram descritos por Naaz *et al.* (2020). Ao comparar a posição dos modos ativos das amostras obtidas neste trabalho com os modos ativos descritos por Naaz *et al.* (2020), pode-se observar um pequeno alargamento do modo ativo Raman para as amostras A, obtidas a 400°C , 500°C , 600°C e 700°C . Também foi identificado um ligeiro deslocamento dos picos (para valores mais baixos) em todos os modos Raman ativos nas amostras A obtidas a 400°C , 500°C e 600°C , e na amostra a 700°C , foi observado apenas um leve deslocamento no modo $\text{F}_{2g}(2)$. De forma geral, os resultados Raman confirmam a formação de MgFe_2O_4 . Salienta-se que não é possível observar sinais remanescentes que indicassem a presença de fases secundárias nos Espectros Raman, como evidenciado nos Espectros DRX, em que foi identificado a formação de hematita nas amostras obtidas pelos dois métodos de síntese (A e B) a partir dos 800°C . Isso porque, os modos Raman

ativos da MgFe_2O_4 e da Fe_2O_3 coincidem por apresentarem no arranjo FeO_4 tetraédrico (KREISEL; LUCAZEAU; VINCENT, 1998).

As áreas superficiais específicas (BET) das amostras de MgFe_2O_4 obtidas pelos métodos A e B apresentaram tendência de redução com o aumento da temperatura. Porém, na amostra obtida a 500 °C, houve um ligeiro aumento que não foi coerente com o perfil que estava sendo formado de estabilização da área superficial. Esse resultado pode ter sido motivado por um erro experimental, tanto na análise quanto na síntese, ou pela efeito das forças de Van der Waals, que em escala nanométrica, podem atuar para o aumento de área superficial acompanhado de aumento do tamanho de cristalito (JUNIOR, 2017), a realização de nova análise dessa amostra poderia descartar esta hipótese. De modo geral, as amostras A obtidas a temperaturas até 700 °C, apresentaram áreas superficiais similares, com redução significativa a partir de 800 °C, até o menor valor de 5,69 m^2/g em 1000 °C.

Figura 4.4 – (a) Tamanho de Cristalito (b) Área superficial específica das amostras de MgFe_2O_4 .



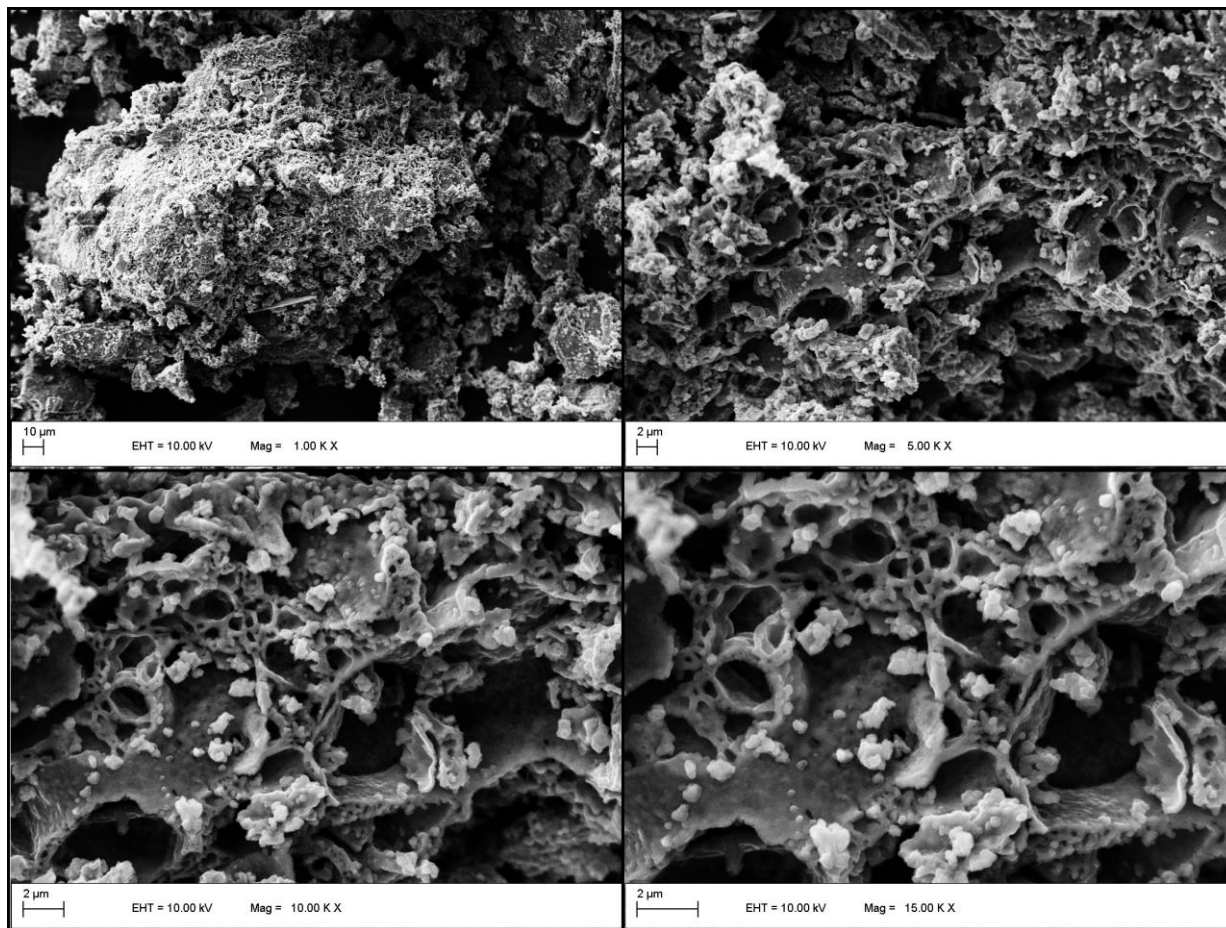
Conforme pode ser observado na Figura 4.4, os resultados apresentados pelas amostras produzidas às mesmas temperaturas pelos métodos A e B foram inferiores, tanto para o tamanho de cristalito, quanto para a área superficial específica. Nas amostras A, ocorreu um aumento do tamanho de cristalito diretamente proporcional ao aumento de temperatura, atingindo à 1000 °C um valor 118,0% superior ao resultado a 400 °C (ver Figura 4.4 (a)). Uma variação mais significativa de tamanho de cristalito foi observada a partir de 800 °C, entretanto todas as amostras apresentaram valores na escala nanométrica (abaixo de 100 nm), característica muito relevante quando se objetiva a aplicação como catalisador.

Considerando a presença de fase indesejada (Fe_2O_3) nas amostras obtidas a altas temperaturas (a partir de 800 °C) e em todas as amostras B, aliada às características de baixas áreas superficiais específicas nessas temperaturas, essas amostras foram descartadas como possíveis catalisadores. A respeito das amostras A obtidas entre 400 °C e 700 °C a pequena variação na área superficial não foi determinante na escolha do catalisador. Considerou-se o maior tamanho de cristalito apresentado pela amostra de 700 °C, interessante para a aplicação *ex-situ*, e o maior deslocamento dos modos ativos apresentados nas temperaturas de 400 °C, 500 °C e 600 °C, e a maior probabilidade de estabilidade térmica da amostra de 700 °C à temperatura de pirólise de 550°C. Portanto, concluiu-se que a amostra a produzida a 700 °C sem tratamento térmico posterior apresentou o maior potencial como catalisador para melhorar a qualidade do bio-óleo no processo de pirólise.

Na amostra A obtida a 700 °C, também foi avaliada a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura em que apresentou uma macroestrutura porosa, característica adequada para um catalisador, o que facilita a entrada dos vapores de pirólise no interior da estrutura do catalisador (ver imagens por MEV

da Figura 4.5). As propriedades magnéticas do material dificultaram a obtenção das imagens por MEV do catalisador, sendo realizadas em maior aumento apenas na amostra escolhida.

Figura 4.5 – Imagens por MEV do catalisador (MgFe_2O_4) obtido a 700 °C pelo método A.



Fonte: (AUTORA).

As demais imagens por MEV das amostras de catalisadores apresentaram características similares até a magnificação utilizada (5kx), e podem ser observadas no apêndice.

4.2 Carço de Azeitona

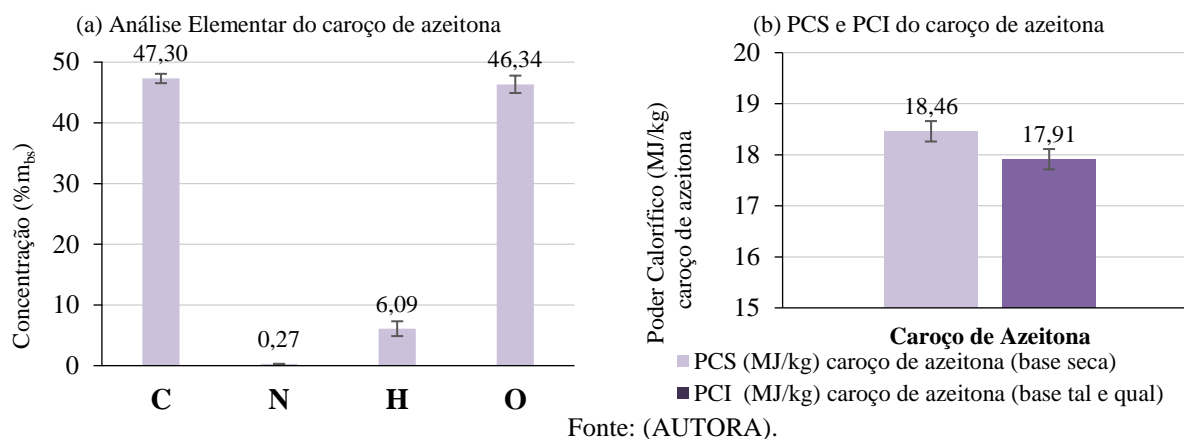
Os valores resultantes da análise elementar CHN e O, e o resultado da estimativa do poder calorífico da amostra de caroço de azeitona estão apresentados na Figura 4.6. A análise elementar do caroço de azeitona possibilitou comparar o poder calorífico da biomassa utilizada, que pode ser utilizada diretamente em processos de combustão, ao poder calorífico do bio-óleo.

Os resultados de análise elementar do caroço de azeitona estão coerentes com os resultados de outros autores, no caso dos elementos minoritários, sendo 0,26% m em base seca (% m_{bs}) de conteúdo de N, e 6,08% m_{bs} de H, valores similares aos 0,15% m_{bs} e 5,96% m_{bs} de N e H, respectivamente apresentados por Mata Sánchez *et al.* (2014). Mata Sánchez *et al.* (2014) apresentam uma revisão da análise elementar e imediata para 176 amostras de caroço de azeitona de 71 localidades diferentes. Nesta referência o conteúdo de C com o valor de 51,17% m_{bs} diferiu do resultado de 47,3% m_{bs} para o caroço de azeitona deste trabalho e consequentemente, o conteúdo de O é superior, pois foi estimado por diferença.

A estimativa de PCS e PCI foi de 18,5 MJ/kg m_{bs} e 17,91 MJ/kg m_{btq} , respectivamente. Valores muito semelhante ao mínimo de 18,6 MJ/kg m_{bs} , para PCS e próximo ao máximo de 17,6 MJ/kg m_{btq} para

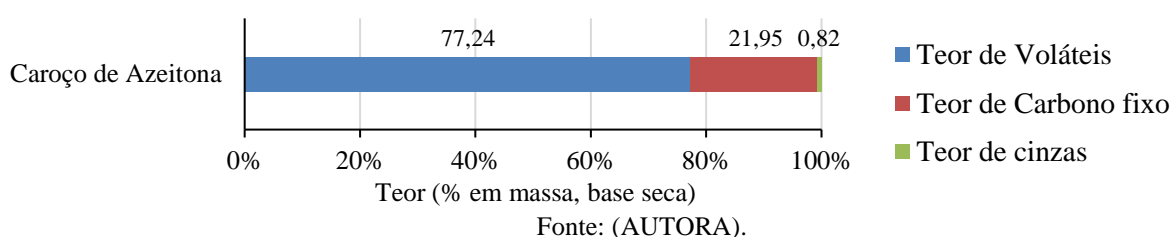
o PCI referido na revisão de Mata Sánchez *et al.* (2014). A pequena diferença entre PCS e PCI pode ser atribuída ao baixo conteúdo de umidade da biomassa analisada (ver Figura 4.6), que estreita a diferença entre o poder calorífico superior e inferior (MATA-SÁNCHEZ *et al.*, 2014).

Figura 4.6 –Análise elementar CHN e O (a), e PCS e PCI (MJ/kg) (b) do caroço de azeitona.



O teor de umidade de 0,97%_{m_{btq}} do caroço de azeitona é excepcionalmente baixo, em relação ao mínimo observado por Mata-Sánchez *et al.* (2014) de 5,8%_{m_{btq}}, porém esses autores referem um desvio padrão de 4,75 e justificam este fato pela grande variabilidade neste parâmetro para diferentes biomassas, o que poderia justificar o valor apresentado por este caroço de azeitona, e o que torna os valores apresentados pela pirólise comparável a outros processos de pirólise de caroço de azeitona. Porém, esse baixo teor de umidade ocorre devido ao processo de secagem que o material foi submetido antes de seu recebimento. O baixo teor de umidade da amostra utilizada neste trabalho é favorável para a utilização na pirólise, visto que biomassas com teores de umidade elevados utilizam mais energia que poderia ser usufruída para a evaporação da água, que apresenta elevado calor latente de vaporização.

Figura 4.7 – Análise imediata do caroço de azeitona



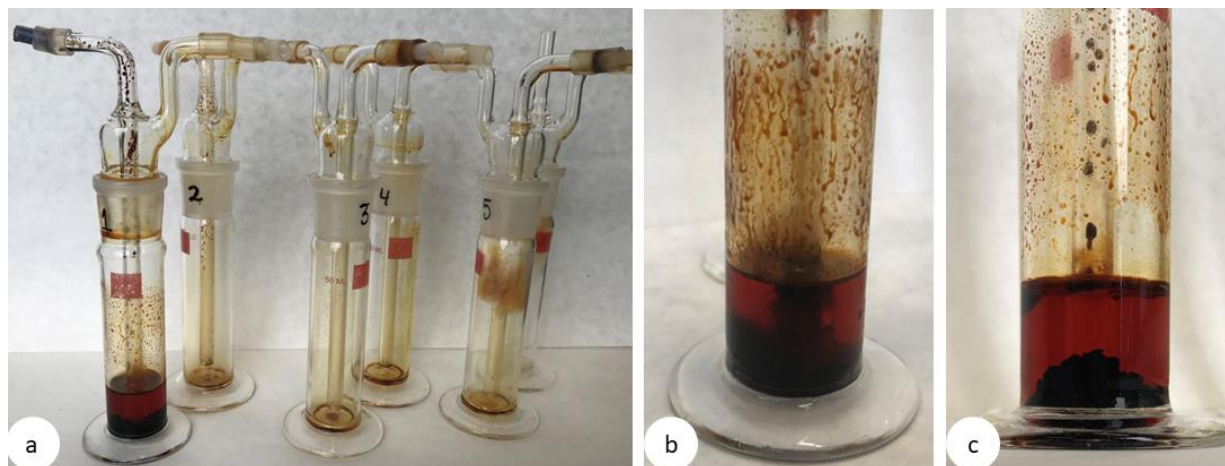
O resultado da análise imediata (ver Figura 4.7), apresentou conteúdo de cinzas 0,82%_{m_{bs}} e teor de carbono fixo, 21,95%_{m_{bs}}, superiores ao encontrado por (BARTOCCI *et al.*, 2015) que apresentou conteúdo de voláteis de 0,49%_{m_{bs}} e de carbono fixo de 12,45%_{m_{bs}}. E, ainda em relação aos voláteis, o resultado obtido de 77,2%_{m_{bs}} é inferior ao de (BARTOCCI *et al.*, 2015) que foi de 87,06%_{m_{bs}}. Porém, ao comparar os resultados obtidos pelo presente trabalho e por Bartocci *et al.* (2015) à revisão de Mata-Sánchez *et al.* (2014), ambos estão além dos limites observados para teor de voláteis e cinzas, o que sugere que ambas as pesquisas estão nos extremos que já foram observados para esta biomassa, e em geral o caroço de azeitona tem maior teor de voláteis e menor teor de cinzas do que o resultado apresentado.

Apesar do elevado conteúdo de carbono os valores de PCI e PCS são baixos, quando comparado a combustíveis fósseis, isso ocorre pois, apesar do teor de carbono ser atrativo, há um elevado conteúdo de O, o que diminui o poder calorífico. Em relação à análise imediata realizada para servir de suporte na definição da escolha da biomassa, pode-se inferir que o caroço de azeitona apresenta características apropriadas para a obtenção de bio-óleo por pirólise devido ao elevado conteúdo de voláteis.

4.3 Caracterização do bio-óleo obtido

Utilizando a metodologia aplicada neste trabalho foi possível condensar rapidamente os vapores de pirólise e coletar o bio-óleo, tanto para a PT como para a PC. A maior fração de bio-óleo foi coletada no primeiro borbulhador (ver Figura 4.8 (a) e Quadro 4.1), onde também foi possível observar a separação entre a fração aquosa e fração pesada (ver Figura 4.8 (b) e (c)). Além disso, é importante salientar que tempo de permanência da biomassa dentro do forno foi suficiente para o arraste pelos vapores de pirólise da maior parte do bio-óleo que se acumulava no início do sistema de exaustão.

Figura 4.8 – (a) Sistema de exaustão e condensação (b) bio-óleo obtido por PT (c) bio-óleo obtido por PC.



Fonte: (AUTORA).

Na Figura 4.8 (b) e (c) observa-se a separação das frações FPB e FAB mais evidente na PC do que na PT. Para além de uma separação física das frações pesadas e aquosa, a mudança no rendimento foi um indicativo inicial de que o catalisador teve efeito sobre os vapores de pirólise. Os resultados do rendimento em % massa de biomassa úmida (%_{biomassabtq}) dos experimentos de PT e PC constam no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 – Resultados de rendimento em massa de bio-óleo para PT e PC.

| Ensaio | | η bio-óleo PT (% _{biomassabtq}) | $\eta_{\text{médio}}$ bio-óleo PT (% _{biomassabtq}) | Desvio padrão PT | η bio-óleo PC (% _{biomassabtq}) | $\eta_{\text{médio}}$ bio-óleo PC (% _{biomassabtq}) | Desvio padrão PC |
|-------------|-----|---|--|------------------------|---|--|------------------------|
| TOTAL | I | 56,79 | 57,28 | 0,17 | 41,00 | 44,21 | 1,54 |
| | II | 57,14 | | | 50,21 | | |
| | III | 57,89 | | | 41,42 | | |
| Frasco 1 | I | 53,52 | 53,47 | 0,09 | 38,91 | 41,77 | 4,82 |
| | II | 53,37 | | | 47,34 | | |
| | III | 53,53 | | | 39,06 | | |

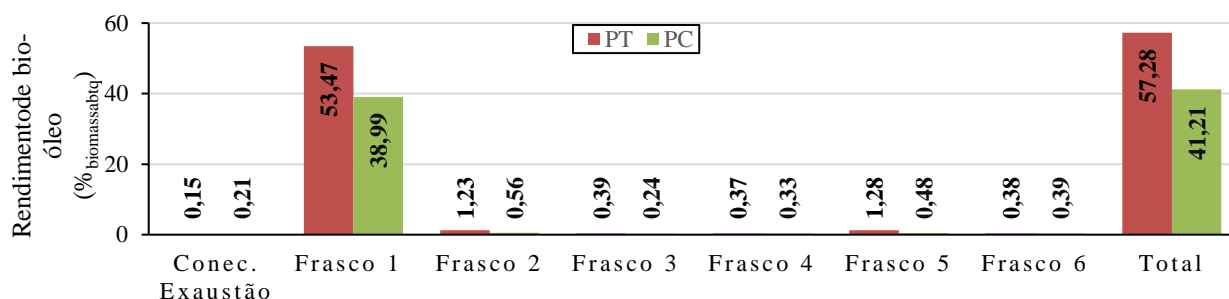
Fonte: (AUTORA).

No ensaio PC-II, o rendimento apresentou resultado muito superior ao restante dos ensaios realizados nas mesmas condições, sendo estes por sua vez, muito semelhantes entre si, o que refletiu no elevado desvio padrão. Ainda, comparando o rendimento do ensaio PC-II com os rendimentos dos ensaios sem catalisador, o resultado foi intermediário, se aproximando aos apresentados por PT. Com isso, supõe-se que no ensaio PC-II possa ter apresentado um caminho de menor resistência aos vapores de pirólise na periferia da placa porosa, o que pode ocorrer devido ao encaixe da placa porosa ao conector, ou pelo aglomeração do catalisador em uma porção da placa, também aumentando a área com menor resistência à passagem dos vapores, sendo assim o contato dos vapores de pirólise com o catalisador não seria uniforme, não ocorrendo o craqueamento catalítico grande parte dos vapores, levando a esta diferença. Sendo assim, o segundo ensaio de pirólise térmica foi desconsiderado nas análises posteriores, para não indicando influenciar positivamente o rendimento, ou apresentar resultados divergentes na análise elementar.

Relativamente ao rendimento médio, os resultados tanto para PT como para PC foram elevados, o que já era esperado devido ao alto conteúdo de voláteis e o baixo conteúdo de cinzas e carbono fixo contidos na biomassa utilizada. Na totalidade de bio-óleo obtido, o rendimento apresentou queda de 57,3%^{biomassabtq} para 41,2%^{biomassabtq} da PT para a PC (ver Figura 4.9). Esta variação do rendimento demonstrou que a aplicação do catalisador influenciou na produção de bio-óleo. Conforme revisão bibliográfica, a produtividade do bio-óleo é impactada pelo craqueamento catalítico (CHEN *et al.*, 2019), diminuindo sua produção.

Pelos resultados observados na Figura 4.9, percebe-se um decaimento no óleo coletado nos frascos 2, 3 e 4, indicando que o óleo foi rapidamente resfriado e coletado no frasco 1, como é necessário na pirólise, e ainda, a presença do algodão nos frascos 5 e 6 aumentou a quantidade de bio-óleo retido, ainda assim, os borbulhadores 2 a 6 não apresentam grande quantidade de coletada, com valores inferiores a 1,5%^{biomassabtq} em cada borbulhador.

Figura 4.9 – Rendimento em massa de biomassa do bio-óleo coletado nos frascos coletores (borbulhadores).

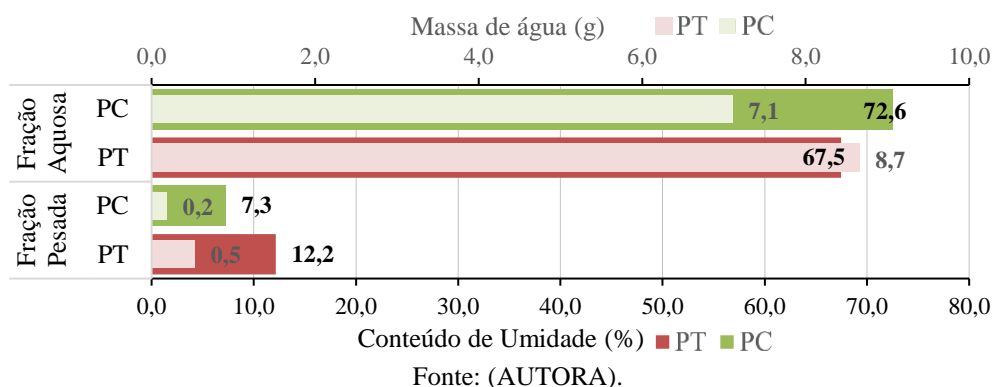


Fonte: (AUTORA).

O resultado da análise gravimétrica para o rendimento de biochar foi de 25,93%^{m_{biomassabtq}} e 25,89%^{m_{biomassabtq}} em PT e PC, respectivamente, tendo variação insignificante, tanto entre os ensaios realizados nas mesmas condições, quanto entre a PT. O rendimento do biochar não foi influenciado, como era esperado, porque o catalisador foi utilizado na metodologia *ex-situ*. O rendimento de aproximadamente 26% está na média da faixa apresentada na literatura (15%^{biomassabtq} a 35%^{biomassabtq}) para pirólise rápida (LIU; JIANG; YU, 2015). Além disso, o rendimento de biochar igual para todos os experimentos evidencia que os testes foram realizados sob controles rígidos dos parâmetros adotados. O rendimento de biochar na média de 25%^{biomassabtq} sugere que parte do teor de voláteis ainda permaneceu no biochar, pois o rendimento é superior à soma do teor de cinzas e teor de carbono fixo contidos na biomassa (22,7%^{m_{bs}}), dessa forma, ressalta-se a temperatura moderada de 550 °C empregada nos experimentos de pirólise.

Relativamente à caracterização do bio-óleo (na Figura 4.10) os resultados da análise de conteúdo de umidade, realizada na fração aquosa e na fração pesada do bio-óleo obtido por PT e PC demonstram uma diminuição significativa no conteúdo de umidade na FPB-PC, de 12,2% para 7,3% na FPB-PT.

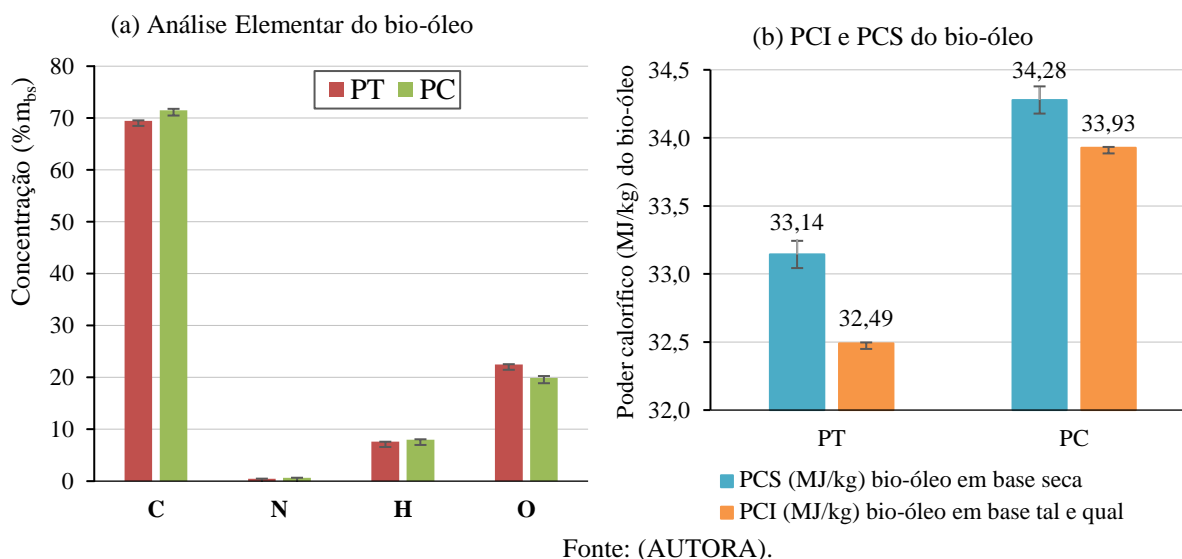
Figura 4.10 – Conteúdo de umidade (%) e Massa de água (g).



Conforme observado nos resultados da análise elementar da FPB, na Figura 4.11 (a), houve uma diminuição na concentração de oxigênio. Sugere-se que o aumento do conteúdo de umidade na FAB-PC se deve ao craqueamento catalítico das macromoléculas de hidrocarbonetos que promove a desoxigenação dos vapores de pirólise, liberando CO, CO₂ e água (CHEN *et al.*, 2019), o que é corroborado pela maior massa de água na FAB-PC, e diminuição do rendimento já apontada.

A presença de compostos oxigenados é um dos desafios do bio-óleo obtido por pirólise térmica. Mesmo com os grandes avanços apresentados pela pirólise catalítica nos últimos anos, ainda são barreiras a superar quando se pretende utilizar diretamente o bio-óleo como combustível em motores modernos (BHOI *et al.*, 2020). Portanto, ao se observar o aumento de conteúdo de umidade na FAB-PC por meio da utilização do catalisador produzido, pode-se inferir que este material apresenta potencial na desoxigenação.

Figura 4.11– (a) Análise elementar CHN e O do bio-óleo (% massa de bio-óleo seco). (b) PCS e PCI do bio-óleo (MJ/kg).



O PCS da FPB obtido por pirólise catalítica (ver Figura 4.11 (b)) foi ligeiramente superior ao obtido por pirólise térmica, sendo 34,28 MJ/kg_{bs} e 33,1 MJ/kg_{bs}, respectivamente. A maior diferença entre as pirólises foi observada no PCI do bio-óleo, com o resultado da PC 4,4% superior à PT. Essa diferença demonstrou indicativo de melhoria na qualidade do bio-óleo obtido por pirólise catalítica.

Relativamente aos valores típicos para o bio-óleo produzido por PT do caroço de azeitona, o resultado de PCS-PT de 33,1 MJ/kg_{bs} foi semelhante ao encontrado na literatura de 32,2 MJ/kg_{bs} para PT à 400°C e 20 °C/min e diferente meio inerte (Ar 150 mL) (SÁNCHEZ-BORREGO *et al.*, 2022), atentando-

se que as condições no trabalho utilizadas de maior temperatura e taxa de aquecimento têm a tendência de aumentar a produção de bio-óleo, não sendo possível atingir o valor de derivados do petróleo como óleo pesado que tem PCS de 42,9 MJ/kg_{bs}. Ressalta-se nos resultados obtidos pela PC utilizando MgFe₂O₄ que apesar dos maiores impactos que a catálise provocou nos resultados de conteúdo de umidade, e rendimento, os resultados da análise elementar e poder calorífico superior e inferior foram bastante semelhantes.

5 CONCLUSÃO

A utilização de tecnologia de pirólise apresenta diversos desafios para ser uma solução viável para a valorização de resíduos. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi produzir e aplicar um potencial catalisador utilizando uma unidade de pirólise que comportasse o uso de um material na forma de pó, para obter um bio-óleo com características mais próximas às desejáveis em um combustível.

A partir da difração de raios X verificou-se que todas as amostras de catalisadores obtidas com tratamento térmico posterior apresentaram, além da fase de MgFe_2O_4 , uma fase secundária de Fe_2O_3 . No que diz respeito as amostras obtidas sem tratamento térmico, esta segunda fase só aparece a partir de 800 °C. A amostra de 700°C sem tratamento térmico posterior foi a escolhida como catalisador para aplicação nos experimentos de pirólise catalítica. A análise microestrutural desta amostra apresenta uma macroestrutura porosa, propícia para o uso como catalisador apresentou área superficial específica de 14,27 m²/g e tamanho de cristalito de 32,1 nm. Aliaram-se estas características, a pureza de fase e a provável estabilidade térmica da mesma, à temperatura de pirólise de 550°C.

A pirólise catalítica do caroço de azeitona apresentou aumento tanto no PCI quanto no PCS para a fração pesada do bio-óleo. Relativamente ao poder calorífico inferior, o resultado foi 4,4% mais elevado do que aquele apresentado pelo bio-óleo obtido por pirólise térmica. Apesar de uma diminuição no rendimento de 57,3% para 41,2%, da PT para PC, as análises do bio-óleo obtido por PC demonstraram indicativos de melhoria na qualidade do bio-óleo, tanto pelo ligeiro aumento do PCS de 33,14 para 34,28 MJ/kg, quanto pela diminuição na concentração de oxigênio e do conteúdo de umidade, quando comparado à pirólise térmica.

O objetivo de melhoria da qualidade foi alcançado na fração pesada de bio-óleo pela diminuição do conteúdo de umidade e aumento do poder calorífico, cumprindo a função da utilização de um catalisador para aperfeiçoar uma rota de aproveitamento energético de biomassas residuais. A evolução da pesquisa realizada, em trabalhos futuros, seria alcançada a partir da realização das análises de DSC e TGA nas amostras de MgFe_2O_4 para avaliar a estabilidade térmica do catalisador, além de sua reutilização. A respeito da caracterização do bio-óleo obtido, análises complementares incluem a viscosidade e acidez. E ainda, a coleta e caracterização dos gases permanentes possibilitaria a realização de um balanço energético e posterior avaliação da energia retornada sobre energia investida EROI (*Energy Return on Investment*), essencial para análise de viabilidade de um possível vetor energético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANP. **Plano de Gestão Anual Exercício de 2020**. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/aceso-informacao/pgs/plano-gestao-anual-2020.pdf>. Acesso em: 1 out. 2020.
- ARULMURUGAN, R. *et al.* Effect of zinc substitution on Co-Zn and Mn-Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdã, v. 288, p. 470–477, 2005.
- ATANDA, L. *et al.* Hybridization of ZSM-5 with Spinel Oxides for Biomass Vapour Upgrading. **ChemCatChem**, Weinheim, v. 12, n. 5, p. 1403–1412, 2020.
- BARTOCCI, P. *et al.* Pyrolysis of olive stone for energy purposes. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 82, p. 374–380, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610215025680>.
- BHOI, P. R. *et al.* Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdã, v. 121, n. 109676, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109676>.
- BHONGALE, S. R. *et al.* Structural properties of nano-crystalline Mg-Ferrite prepared by microwave sintering technique. **Integrated Ferroelectrics**, Philadelphia, ano 185, n. 1, dez. 2017. p. 193–198. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1369313>.
- BREHMER, B. **Chemical Biorefinery Perspectives to the conventional fossil fuel production route**. 2008. 181 f. Ph.D. - Research School SENSE (Ciências Sócio-Econômicas e Naturais do Meio Ambiente), Wageningen University, Wageningen, 2008. Disponível em: <https://edepot.wur.nl/122048>.
- BRIDGWATER, L. .; PEACOCKE, G. V. . Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdã, v. 4, n. 1, p. 1–73, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6).
- CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, [s. l.], v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236101001314?via%3Dihub>.
- CHEN, X. *et al.* Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. **Fuel Processing Technology**, Amsterdã, v. 196, n. 106180, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106180>.
- CHEN, S.; ZHOU, G.; MIAO, C. Green and renewable bio-diesel produce from oil hydrodeoxygenation: Strategies for catalyst development and mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdã, v. 101, n. November 2018, p. 568–589, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.027>.
- DAI, L. *et al.* A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Science of the Total Environment**, Amsterdã, v. 749, n. 142386, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142386>.
- DALT, S. Da. **Síntese por combustão em solução de MgFe₂O₄ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Porto Alegre, 2008. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/14371>.
- DOS SANTOS, K. J. L. **Produção, caracterização e aplicação como agente adsorvente do biocarvão obtido a partir da Syagrus oleracea e Wodyetia bifurcata**. 2017. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.
- GIMENEZ, A. R. *et al.* O aumento da produtividade e a busca pela excelência na produção do etanol brasileiro: uma história de sucesso The rise in productivity and search for excellence in the Brazilian

ethanol production: a success story. **Research, Society and Development**, Vargem Grande Paulista, v. 7, n. 2, p. 1–19, 2018. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/270>.

HAUSCHILD, T. **Avaliação da influência do catalisador ferrita de magnésio (MgFe₂O₄), suportado em estruturas porosa a base de alumina, no craqueamento catalítico dos vapores de pirólise de biomassa para produção de bio-óleo**. 2021. 1–218 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/231556>.

IBRAOLIVA. **Safra 2021 de oliveiras traz boas expectativas aos produtores**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.ibraoliva.com.br/noticias/detalhe/107/safra-2021-de-oliveiras-traz-boas-expectativas-aos-produtores>. Acesso em: 19 set. 2022.

IEA. **World Energy Balances - Highlights**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/world-energy-balances-highlights>. Acesso em: 17 out. 2021.

INSURA, N.; ONWUDILI, J. A.; WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of low-density polyethylene over alumina-supported noble metal catalysts. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 24, n. 8, p. 4231–4240, 2010.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, [s. l.], v. 40, n. C, p. 71–79, 1981.

JUNIOR, C. G. K. **Síntese e Caracterização de Redes Tridimensionais De Nanotubos De Carbono Utilizando O Composto Catalisador a Magnésio- Ferrita Nanoestruturada**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/169769>. Acesso em: 5 out. 2021.

KARAAGAC, O.; KOCKAR, H. Effect of synthesis parameters on the properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, Cham, v. 25, n. 8, p. 2777–2781, 2012.

KREISEL, J.; LUCAZEAU, G.; VINCENT, H. Raman Spectra and Vibrational Analysis of BaFe₁₂O₁₉ Hexagonal Ferrite. [s. l.], v. 137, n. 137, p. 127–137, 1998.

LÉDÉ, J. Biomass pyrolysis: Comments on some sources of confusions in the definitions of temperatures and heating rates. **Energies**, Basel, v. 3, n. 4, p. 886–898, 2010. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/3/4/886>.

LEIBBRANDT, N. H. *et al.* Process efficiency of biofuel production via gasification and Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel**, [s. l.], v. 109, p. 484–492, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.013>.

LEITE, R. C. de C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **Novos Estudos CEBRAP**, São Paulo, v. 2, n. 78, p. 15–21, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/nec/a/8FyQn8jGsFVfzGZyst4CWbc/?lang=pt>.

LIMA, R. W. dos S. **Hidrodesoxigenação de bio-óleos utilizando catalisadores de níquel e molibdênio suportados em sílica mesoporosa SBA-15**. 2017. - Universidade de São Paulo, [s. l.], 2017. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-07112017-153010/pt-br.php>.

LIU, S. **Microwave-assisted catalytic thermochemical conversion of organic solid wastes for biofuels production**. 2019. - University of Minnesota, [s. l.], 2019.

LIU, W. J.; JIANG, H.; YU, H. Q. Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 115, n. 22, p. 12251–12285, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.5b00195>.

MATA-SÁNCHEZ, J. *et al.* Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 66, p. 251–256, 2014.

MIRZAZADEH, A. R.; KIANVASH, A.; HAJALILOU, A. Plating of Cu and Ni metals on Mg-ferrite sintered bodies by an electroless method and an investigation of magnetic behavior. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 29, n. 7, p. 5753–5760, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-8546-x>.

NG, K. S.; SADHUKHAN, J. Techno-economic performance analysis of bio-oil based Fischer-Tropsch and CHP synthesis platform. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdã, v. 35, n. 7, p. 3218–3234, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.037>.

NO, S.-Y. Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdã, v. 40, p. 1108–1125, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114005796>.

OLIVEIRA, S. J. de. **Obtenção de catalisadores de óxidos de ferro contendo magnésio para a síntese de estireno**. 2012. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012. Disponível em: <http://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/16129>. Acesso em: 16 out. 2021.

OUEDRAOGO, A. S.; BHOI, P. R. Recent progress of metals supported catalysts for hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oil. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 253, n. 119957, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119957>.

PEREIRA, C. *et al.* Superparamagnetic MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles: Tuning the particle size and magnetic properties through a novel one-step coprecipitation route. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 24, n. 8, p. 1496–1504, 2012.

PRADEEP, A.; PRIYADHARSINI, P. CHANDRASEKARAN, G. Sol- gel route of synthesis of nanoparticles of MgFe₂O₄ and XRD, FTIR and VSM study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 320, n. 21, p. 2774–2779, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885308007026>.

RAMESH, D. *et al.* Nanocatalysts and Biofuels. In: GREEN SYNTHESIS OF NANOMATERIALS FOR BIOENERGY APPLICATIONS. 1. ed. [S. l.]: Wiley-Blackwell, 2020. p. 1–22. *E-book*. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119576785.ch1>.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho a biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, Campinas, v. 34, n. 7, p. 1242–1254, 2011.

SCARSELLA, M. *et al.* Heterogeneous catalysts for hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass: A review. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 140, n. May, p. 105662, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105662>.

SILVA, M. dos S. **Estudo das propriedades magnéticas das ferritas Zn_xMg_{1-x}Fe₂O₄ sintetizadas pelo método da reação de combustão**. 2010. 59 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Goiânia, 2010.

SILVA, F. S. G.; MIGOT, B. C.; DA SILVA, F. C. A importância do bioetanol dentro do contexto brasileiro, comparação de sua síntese a partir de cana-de-açúcar e milho e bioetanol de segunda geração. In: JORNADA CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA FATEC DE BOTUCATU, 8., 2019, Botucatu. **Anais do Jornacitec**. Botucatu: Embrapa Informática Agropecuária, 2019. p. 8 p. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/213157/1/Importancia-bioetanol-Jornacitec-2019.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2021.

SOUZA, D. I. **Estudo da influência da umidade no consumo específico do cavaco de mardeira para geração de vapor saturado em caldeira de biomassa**. 2014. Monografia (Especialização em Engenharia de Produção) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2014.

SUPERINTENDÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO E LOGÍSTICA - ANP. **Relatório de Comércio Exterior - Superintendência de Distribuição e Logística**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2019. Disponível em:

http://www.anp.gov.br/images/Importacao_Exportacao/Relatorios/Comercio_Exterior/Relatorio_de_Comercio_Exterior_n09.pdf. .

U.S. EPA. **Methodology for Thermal Efficiency and Energy Input Calculations and Analysis of Biomass Cogeneration Unit Characteristics**. [S. l.], 2007. Disponível em: https://www3.epa.gov/ttn/atw/utility/fnl_biomass_cogen_TSD_04_19_07.pdf. Acesso em: 1 set. 2022.

VERMA, S. *et al.* Synthesis of nanosized MgFe₂O₄ powders by microwave hydrothermal method. **Materials Letters**, Amsterdã, v. 58, n. 6, p. 1092–1095, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X03007018?via=ihub>.

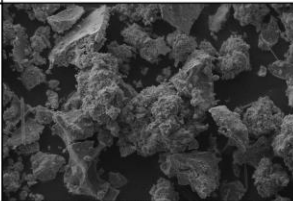
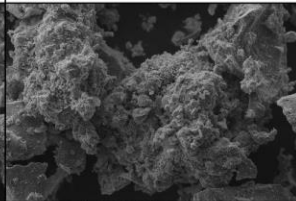
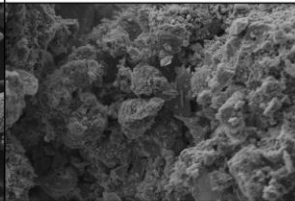
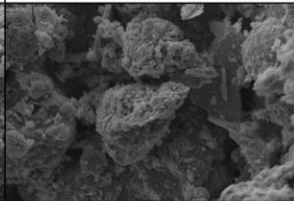
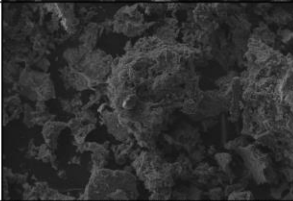
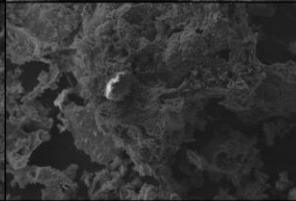
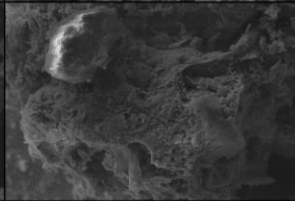
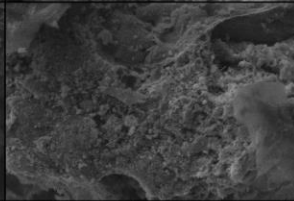
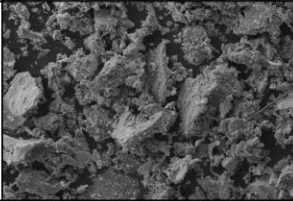
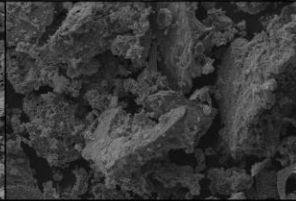
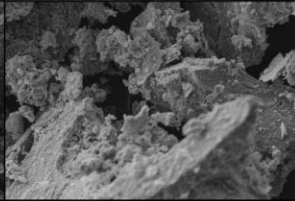
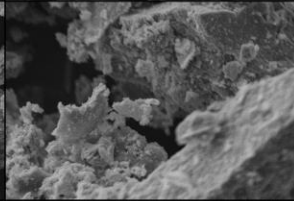
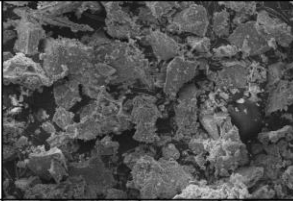
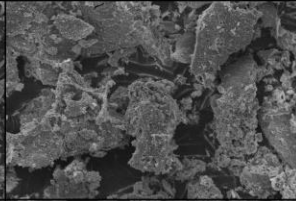
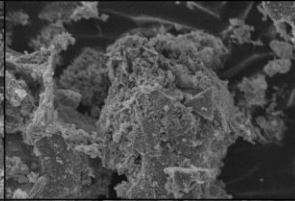
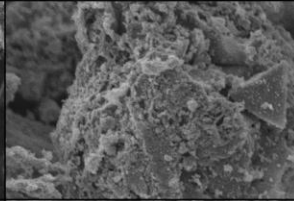
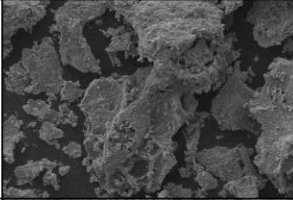
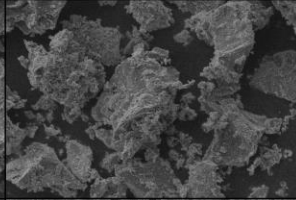
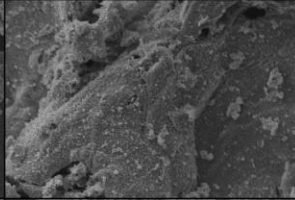
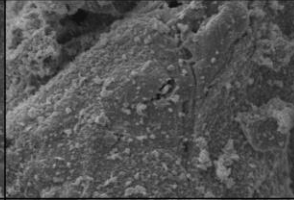
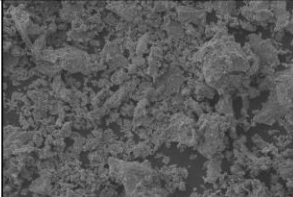
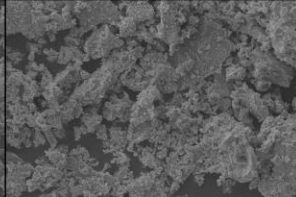
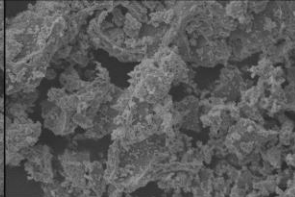
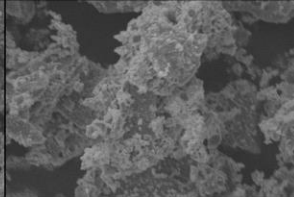
WANG, K.; JOHNSTON, P. A.; BROWN, R. C. Comparison of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis in a micro-reactor system. **Bioresource Technology**, Amsterdã, v. 173, p. 124–131, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.097>.

ZAMPIVA, R. Y. S. *et al.* 3D CNT macrostructure synthesis catalyzed by MgFe₂O₄ nanoparticles — A study of surface area and spinel inversion influence. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 422, p. 321–330, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.020>.

ZHANG, Q. *et al.* Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, Amsterdã, v. 48, n. 1, p. 87–92, 2007.

APÊNDICES

APÊNDICE A – imagens de MEV de ferrita de magnésio em pó obtida a temperaturas do forno indicadas (°C).

| | | Dimensão de Referência | Magnificação | Dimensão de Referência | Magnificação | Dimensão de Referência | Magnificação | Dimensão de Referência | Magnificação |
|--|---------|---|--------------|---|--------------|--|--------------|---|--------------|
| | | ┌ 20 μm | 500x | ┌ 10 μm | 1000x | ┌ 10 μm | 2500x | ┌ 2 μm | 5000x |
| Temperatura na síntese por combustão em solução [°C] | 400 °C |  | |  | |  | |  | |
| | 500 °C |  | |  | |  | |  | |
| | 600 °C |  | |  | |  | |  | |
| | 800 °C |  | |  | |  | |  | |
| | 900 °C |  | |  | |  | |  | |
| | 1000 °C |  | |  | |  | |  | |

APÊNDICE B – Imagens de MEV da ferrita de magnésio em pó obtida a 400 °C e tratada termicamente nas temperaturas indicadas (°C).

