



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação Teórica do Processo de Pirólise para Produção de Olefinas Leves

Autor: Nataniel Mattos Lucas de Carvalho

Orientador: Luciane Ferreira Trierweiler

Porto Alegre, abril de 2023

Autor: Nataniel Mattos Lucas de Carvalho

Avaliação Teórica do Processo de Pirólise para Produção de Olefinas Leves

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Orientador: Luciane Ferreira Trierweiler

Banca Examinadora:

Prof^a Dr^a Caroline Borges Agustini, UFRGS - DEQUI

Msc. Débora Gonçalves Carvalho, UFRGS

Porto Alegre

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família que foi fundamental todos esses anos, minha mãe Eliane, meu pai Claudio e meu irmão Vinicius que sempre estiveram junto comigo nos piores e melhores momentos. Principalmente minha mãe pelas palavras e conselhos.

Aos meus amigos do colégio militar que me ajudaram muito de uma forma tanto direta como indireta todos esses anos e a amizade que temos de mais de 15 anos.

Aos amigos que conheci ao longo da graduação. Principalmente, Camila, Victória, Roma, Patricia, Michele, Luana e Sabrine. Suporte de vocês foi importantíssimo durante essa jornada.

À QuimlaborJr. que participou de um momento bem específico na minha e me deu forças para seguir no curso. Além disso, conheci pessoas incríveis.

Aos indomáveis marrones que aparecem num último momento e tem sido um grupo coeso e forte.

Às pessoas que estiveram comigo em momentos específicos ao longo da graduação, porém não estão mais presentes, mas não deixaram de serem importantes.

À minha orientadora, Prof^a Luciane, pela ajuda e conhecimento para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A redução das reservas de combustíveis fósseis, aumento da demanda energética e preocupações com as emissões de gases de efeito estufa têm incentivado a busca por novas fontes renováveis de matérias-primas e rotas de processamento com menor impacto ambiental. A biomassa é uma alternativa promissora para substituir os recursos fósseis na produção de insumos químicos, como as olefinas leves, que são importantes na indústria química. A pirólise rápida é uma das rotas mais promissoras de processamento da biomassa, especialmente para a produção de bio-óleo, e a pirólise catalítica rápida é um método eficiente para a conversão direta de biomassa em olefinas leves, com a zeólita ZSM-5 como um catalisador altamente ativo. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a utilização da zeólita ZSM-5 para obtenção de olefinas leves através do processo de pirólise catalítica rápida. Foram realizadas pesquisas na base de dados Scopus, utilizando palavras-chave como olefinas, ZSM-5, pirólise catalítica, upgrade catalítico e biomassa, para explorar as informações mais recentes sobre o tema. Durante a pesquisa, foi observado que muitos artigos utilizam a zeólita ZSM-5 para a produção de olefinas leves e aromáticos. Foram selecionados artigos na base Scopus para avaliar o potencial da zeólita ZSM-5 na produção de olefinas leves. Foram avaliados processos com celulose, hemiceluloses, lignina, talos de milho e palha de trigo. Nos estudos revisados os catalisadores foram caracterizados com análises de Difractometria de Raios-X (DRX), Método de BET, Dessorção à Temperatura Programada (DTP-NH₃) e Redução de Temperatura Programada (H₂-TPR) dos catalisadores utilizados. Além disso, foi revisado os parâmetros dos processos da pirólise catalítica utilizados: pirólise catalítica *in-situ* e *ex-situ*, efeito dos modificadores de zeólita, dupla catalise com SAPO-34, ZSM-5, MCM-41 e CaO, razão do catalisador, efeito da temperatura e efeito do fluxo de gás. A zeólita se mostrou efetiva por causa da sua acidez e tamanho dos poros. Uma razão de catalisador/biomassa acima de 1 e gás vazão de 100 ml/min favoreceu o rendimento de olefinas leves, e processos *ex-situ* geraram maiores rendimentos. A seleção de um promotor adequado para a modificação do catalisador tem impacto direto no desempenho da ZSM-5 e na distribuição de produtos, influenciando sua acidez e atividade.

Palavras-chave: ZSM-5, Pirólise, Olefinas, Biomassa.

ABSTRACT

The reduction of fossil fuel reserves, increasing energy demand, and concerns about greenhouse gas emissions have encouraged the search for new renewable sources of raw materials and processing routes with lower environmental impact. Biomass is a promising alternative to replace fossil resources in the production of chemical inputs, such as light olefins, which are important in the chemical industry. Fast pyrolysis is one of the most promising biomass processing routes, especially for the production of bio-oil, and fast catalytic pyrolysis is an efficient method for the direct conversion of biomass into light olefins, with ZSM-5 zeolite as a highly active catalyst. Thus, the present work aims to evaluate the use of ZSM-5 zeolite for obtaining light olefins through the fast catalytic pyrolysis process. Searches were conducted in the Scopus database, using keywords such as olefins, ZSM-5, catalytic pyrolysis, catalytic upgrading, and biomass, to explore the latest information on the topic. During the search, it was observed that many articles use ZSM-5 zeolite for the production of light olefins and aromatics. Articles in the Scopus database were selected to assess the potential of ZSM-5 zeolite in the production of light olefins. Processes with cellulose, hemicelluloses, lignin, corn stover, and wheat straw were evaluated. In the reviewed studies, the catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), BET method, ammonia temperature-programmed desorption (NH₃-TPD), and hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR) of the catalysts used. In addition, the parameters of the catalytic pyrolysis processes used were reviewed: in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis, effect of zeolite modifiers, dual catalysis with SAPO-34, ZSM-5, MCM-41, and CaO, catalyst-to-biomass ratio, temperature effect, and gas flow effect. The zeolite proved to be effective due to its acidity and pore size. A catalyst/biomass ratio above 1 and gas flow rate of 100 ml/min favored the yield of light olefins, and ex-situ processes generated higher yields. The selection of a suitable promoter for catalyst modification has a direct impact on the performance of ZSM-5 and product distribution, influencing its acidity and activity.

Keywords: *ZSM-5, pyrolysis, olefins, biomass.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais fontes de biomassa.	3
Figura 2: Principais componentes da biomassa.	4
Figura 3: Estruturas químicas das moléculas básicas que compõem a hemicelulose	5
Figura 5: Processos e principais produtos da conversão térmica de biomassa hemicelulose...	6
Figura 6: Esquema conceitual da pirólise rápida.....	9
Figura 7: Representação das reações de <i>upgrading</i> catalítico.....	13
Figura 8: (a) Unidade básica da zeólita; (b) unidades básicas na estrutura da zeólita com cátion de compensação M+.	15
Figura 9: Sistema de canais da zeólita ZSM-5: visão lateral(a) dos canais retilíneos e (b) dos canais sinuosos.	16
Figura 10: Diagramas esquemáticos da pirólise utilizadas nos artigos. (a) artigo A, B, C, D, E, (b) artigo F.	22
Figura 11: Análise de DRX da ZSM-5 e HZSM-5 bruta e suas modificações. (a) Modificado por Ce, (b) modificado por Mg, (c) modificado por Fe, (d) modificado por P, (e) modificado por cargas de Fe, (f) modificado por Ce, Al, Mg, Cu, La, Fe e (g) modificado por cargas de Fe.	23
Figura 12: Análise de DTP-NH ₃ da ZSM-5 e HZSM-5 bruta e suas modificações. (a) Modificado por cargas de Fe, (b) ajuste gaussiano de perfis ZSM-5, (c) modificado por Ce, Al, Mg, Cu, La, Fe, (d) ajuste de pico gaussiano de curvas NH ₃ -TPD de Fe-ZSM-5, (e) modificado por Ce, (g) modificado por cargas de Mg, (f) modificado por cargas de Fe, (h) modificado por cargas P.	25
Figura 13: Perfis de NH ₃ -DTP da SAPO-34, MCM-41 e ZSM-5.....	26
Figura 14: H ₂ -TPR para diferentes modificadores em ZSM-5. (a) Modificado por cargas de Fe, (b) modificado por Ce, Al, Mg, La, Cu, Fe.	30
Figura 15: (a) Comparação entre pirólise catalítica <i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i> de hemicelulose; (b) rendimentos em olefinas.....	32
Figura 16: (a) Rendimentos em carbono de produtos gasosos, (b) seletividade em olefinas.	33
Figura 17: Pirólise catalítica da lignina. (a) rendimentos em carbono, (b) seletividade em olefinas.	33
Figura 18: Efeito de modificadores no rendimento de olefinas leves (a) modificado por Ce, (b) modificado por Mg, (c) modificado por Fe e (d) modificado por P.....	34
Figura 19: Correlação entre rendimento de olefinas leves e estrutura de poros e acidez do catalisador na HZSM-5 e suas modificações. (a) Correlação com superfície da área, (b) correlação com a média do diâmetro dos poros, (c) correlação com área total de acidez e (d) correlação com teor de ácido forte.....	35
Figura 20: Efeito de modificadores na HZSM-5 na seletividade de olefinas leves (a) modificado por Ce, (b) modificado por Mg, (c) modificado por Fe e (d) modificado por P.....	36

Figura 21: (a) rendimentos em carbono de olefinas leves e (b) seletividade de olefinas leve sobre diferentes ZSM-5 modificados com metal.....	37
Figura 22: Correlação da acidez de ZSM-5 e rendimento de olefinas leves.....	37
Figura 23: Correlação do volume de poros ZSM-5 e rendimento de olefinas leves.....	38
Figura 24: Os rendimentos e a seletividade da pirólise de celulose sobre diferentes catalisadores. (a) Rendimento em carbono de olefinas, aromáticos e soma, (b) seletividade de olefinas.....	39
Figura 25: Os rendimentos ZSM-5 misturado com diferentes percentuais de CaO:(a) Rendimento em carbono de olefinas, aromáticos e soma, (b) seletividade de olefinas.	39
Figura 26: Rendimentos e a seletividade sobre ZSM-5 misturado com CaO e MCM-41. (a) Rendimento de carbono de olefinas, aromáticos e soma; (b) Seletividade de olefinas.	40
Figura 27: Rendimento de produtos e a seletividade sobre SAPO-34 misturado com CaO e MCM-41. (a) Rendimento em carbono de olefinas, aromáticos e soma (b) Seletividade em olefinas.....	41
Figura 28: O efeito do catalisador à relação a biomassa na produção de olefinas leves da celulose sobre o catalisador de Fe/ZSM-5 de 3%. (a) Rendimento em carbono de produtos gasosos, (b) Seletividade de olefinas.	41
Figura 29: Rendimento da hemicelulose em função do catalisador/biomassa em 3% de peso de Fe/ZSM-5. (a) Rendimentos de olefinas leves, (b) Seletividade em olefinas leves.	42
Figura 30: Rendimentos da pirólise para a conversão catalítica da celulose em função da temperatura. (a) Rendimentos dos produtos gasosos, (b) Seletividade das olefinas.....	43
Figura 31: Rendimentos da pirólise para a conversão catalítica da hemicelulose em função da temperatura. (a) Rendimentos em carbono, (b) seletividade das olefinas.....	43
Figura 32: Rendimentos da pirólise para a conversão catalítica da lignina em função da temperatura. (a) Rendimentos em carbono, (b) seletividade das olefinas.....	44
Figura 33: Efeito da taxa de fluxo de gás na pirólise da celulose sobre 3% Fe/ZSM-5. (a)Rendimentos dos produtos gasosos, (b)seletividade de olefinas leves.	45
Figura 34: Efeito da taxa de fluxo de gás na pirólise da hemicelulose sobre 3% Fe/ZSM-5. (a)Rendimentos em olefinas, (b)seletividade de olefinas leves.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições para os tipos de pirólise	8
Tabela 2: Propriedades físicas do bio-óleo.	10
Tabela 3: Características do bio-óleo.	11
Tabela 4: Artigos selecionados.....	17
Tabela 5: Análises para caracterização dos catalisadores	18
Tabela 6: Caracterização das biomassas.	18
Tabela 7: Porcentagem de sítios ácidos em diferentes catalisadores.	27
Tabela 8: Acidez de diferentes catalisadores em diferentes sítios.	28
Tabela 9: Análise BET dos catalisadores.	29
Tabela 10: Comparação entre pirólise catalítica <i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i> de celulose a 600°C com 3% Fe.	31
Tabela 11: Resultados dos rendimentos em carbono e seletividade em olefinas.	46

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Biomassa	3
2.1.1	Celulose	4
2.1.2	Hemiceluloses	4
2.1.3	Lignina	5
2.2	Processos de conversão da biomassa	6
2.2.1	Combustão	6
2.2.2	Gaseificação	7
2.2.3	Pirólise	7
2.2.4	Pirólise rápida	8
2.2.5	Aplicações do bio-óleo	12
2.3	Melhoramento do Bio-óleo	12
2.3.1	Pirólise catalítica	13
3	Metodologia	17
4	Resultados e Discussão	23
4.1	Caracterização dos catalisadores	23
4.1.1	Análise de DRX	23
4.1.2	Análise de DTP-NH ₃	24
4.1.3	Análise BET	28
4.1.4	Análise H ₂ -TPR	30
4.2	Características da pirólise catalítica	30
4.2.1	Efeitos da pirólise catalítica in-situ e ex-situ	30
4.2.2	Efeito do modificador de zeólita	32
4.2.3	Efeitos da dupla catálise com SAPO-34, ZSM-5, MCM-41 e CaO	38
4.2.4	Efeito do razão catalisador	41
4.2.5	Efeito da temperatura de reação	42
4.2.6	Efeito do fluxo de gás durante a pirólise ex-situ	44
4.3	Resultados dos Rendimentos e Seletividade em olefinas	46
5	Conclusão e trabalhos futuros	48
	REFERÊNCIAS	49

1 Introdução

A redução das reservas de combustíveis fósseis, o aumento da demanda energética, juntamente com as emissões de gases de efeito estufa e o aquecimento global, constituem grandes desafios para a oferta global de energia e de produtos químicos derivados de combustíveis fósseis. Isso tem incentivado a busca por novas matérias-primas e rotas de processo com menor impacto ambiental.

O setor da indústria química foi responsável por 2,3% do PIB nacional no ano de 2019, já os produtos químicos tiveram a 3ª maior participação no PIB industrial em 2018 (ABIQUIM, 2020). Dentro deste setor temos a produção de olefinas leves as quais são hidrocarbonetos de pequena cadeia carbônica que possuem grande aplicação na indústria química. O eteno é a olefina mais importante no cenário mundial, já o propeno é a matéria prima para a produção do polipropileno que é um dos polímeros mais utilizados no mundo. Estas olefinas são as que possuem maior aplicação comercial, pois são geradores de duas importantes cadeias petroquímicas, sendo os precursores de resinas plásticas, fibras, elastômeros, solventes, tintas e adesivos e diversos outros produtos amplamente utilizados atualmente.

A produção desses materiais depende principalmente das matérias-primas e do fornecimento contínuo de insumo fósseis, mas devido aos problemas citados, há uma tendência mundial de reduzir os recursos fósseis e substituí-los parcialmente por fontes renováveis.

Nessa conjuntura, surge a biomassa, uma fonte renovável à base de carbono. A biomassa lignocelulósica é composta principalmente de celulose, hemicelulose, lignina e pequenas concentrações de outros compostos (proteínas, ácidos e sais), tem o papel de substituir os recursos fósseis uma vez que se apresenta como uma fonte sustentável de carbono para produção de insumos químicos. A biomassa é uma importante alternativa renovável e tem sido apontada como uma alternativa viável para produção de bioprodutos, além disso, a biomassa lignocelulósica está diretamente ligada à redução das emissões de CO₂ atmosférico, uma vez que esse gás é absorvido durante o processo de fotossíntese das plantas. (DEMIRBAŞ, 2001).

Esforços públicos e privados, e grandes montantes de recursos têm sido mobilizados para o aproveitamento das matérias-primas, para agregar valor às cadeias produtivas da biomassa, e reduzir possíveis impactos ambientais das mesmas. O conceito de biorrefinaria visa cadeias de valor similares às dos derivados do petróleo, porém com menor impacto ambiental e sistemas integrados sustentáveis, considerando parâmetros técnicos como balanços energéticos e de massa, ciclo de vida e redução de gases de efeito estufa (VAZ JÚNIOR, 2011). Uma biorrefinaria deve produzir variados produtos comercializáveis. Os produtos podem ser tanto intermediários quanto finais. O tratamento adequado de biomassa e resíduos, como folhas, cascas, caules, palhas, bagaço e talos, em biorrefinarias pode converter esses materiais ou suas frações em bioprodutos eficazes (DE JONG & JUNGMEIER, 2015).

Dentre as tecnologias de processamento da biomassa, temos os processos bioquímicos e termoquímicos. Os processos bioquímicos ou biológicos se caracterizam por ter poucos

produtos, maior tempo de duração do que os processos térmicos, na ordem de dias e alta seletividade (Bridgwater, 2012). Já os processos térmicos, geram diversos produtos, entretanto são processos mais rápidos (Fernández, Arenillas e Menéndez, 2011). As rotas termoquímicas mais utilizadas são: combustão, gaseificação e pirólise. Dentre esses processos, a pirólise rápida se destaca, pois desponta como uma das mais promissoras rotas de processamento da biomassa e apresenta um grande potencial para a produção de bio-óleo, com elevados rendimentos (BRIDGWATER, 2012^a).

A pirólise pode ser definida como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência de oxigênio. Entre os processos termoquímicos, existem três tipos importantes e distintos de pirólise: a pirólise lenta, a pirólise intermediária e a pirólise rápida. Os processos se diferenciam entre si através de parâmetros de processos como a taxa de aquecimento, tempo de residência e produtos desejados. No mesmo momento em que o processo de pirólise lenta é específico para a produção de carvão, o processo de pirólise intermediária tem como produtos o bio-óleo, *biochar* e gases, já o produto principal da pirólise rápida é o bio-óleo (BRIDGWATER, 2012).

Além disso, a pirólise catalítica rápida (PCR), é um método eficiente para a conversão direta de biomassa em olefinas leves, que requer apenas um reator à pressão atmosférica em condições inertes (NIEVA *et al.*, 2015). Diversos rendimentos e distribuições de olefinas leves foram obtidos em diferentes condições de pirólise para a conversão catalítica de biomassa (HU *et al.*, 2017; IISA *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018). Especificamente, a zeólita do tipo ZSM-5 é um material altamente ativo para reação catalítica e tem sido muito utilizada para aprimoramento dos produtos da pirólise.

O presente trabalho primeiramente apresenta uma revisão bibliográfica acerca dos assuntos como biomassa, processos de conversão térmica como: combustão, gaseificação, pirólise rápida, bio-óleo e pirólise catalítica, assim como suas características. Após a revisão, o trabalho tem como objetivo analisar os trabalhos desenvolvidos sobre produção de olefinas leves a partir da pirólise catalítica rápida tendo como catalisador principal a zeólita ZSM-5. A partir disso, os dados sobre o rendimento dos produtos não só com a zeólita ZSM-5, mas com suas modificações e a influência das variáveis de operação foram analisados.

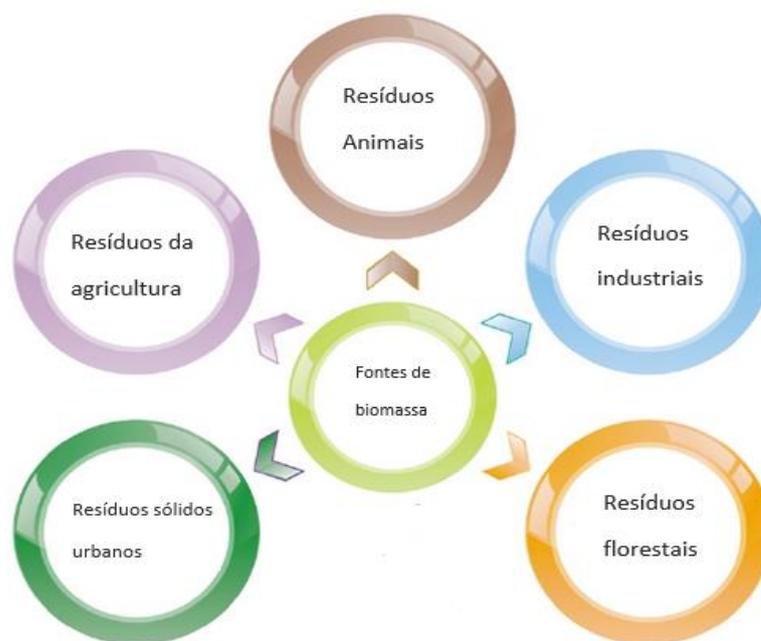
2 Revisão Bibliográfica

2.1 Biomassa

Biomassa é definida como qualquer material orgânico de origem vegetal ou animal, incluindo materiais provenientes de transformações naturais ou artificiais. Em termos gerais, a biomassa engloba toda a matéria viva existente em um determinado momento na Terra, uma vez que todos os tipos de biomassa derivam do processo de conversão fotossintética, inclusive aqueles de origem animal devido à ingestão de vegetais (PÉREZ *et al.*, 2014). Espera-se que a biomassa se torne uma das principais fontes de energia renovável atendendo as necessidades energéticas futuras.

Estão disponíveis inúmeros tipos de fontes de biomassa e com potencial para serem aplicadas na produção de combustíveis e produtos químicos. Biomassa oriunda de resíduos florestais como madeira, resíduos agrícolas e agropecuários (esterco de animais), rejeitos industriais e municipais, plantas aquáticas e algas, e muitos outros materiais (VIRMOND *et al.*, 2013). Como matéria-prima para combustão direta, a biomassa tem a vantagem de alta reatividade. No entanto, a biomassa contém menos carbono e mais oxigênio e tem um poder calorífico menor do que os combustíveis fósseis sólidos (DEMIRBAS, 2009). A Figura 1 apresenta as principais fontes de biomassa.

Figura 1: Principais fontes de biomassa.

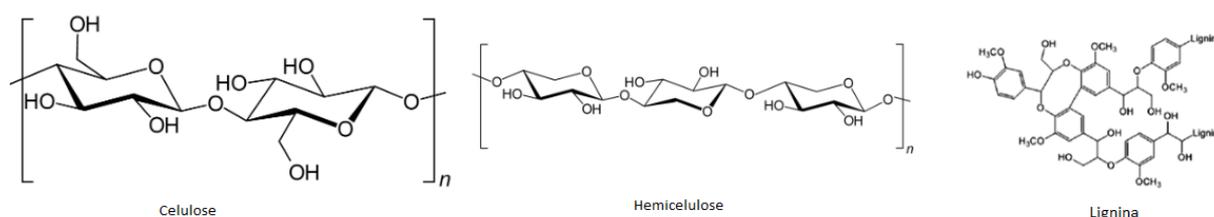


Fonte: Adaptado Tursi, 2019.

Ressalta-se que a biomassa é uma energia totalmente renovável, pois o dióxido de carbono é liberado por sua combustão e seu uso não leva a um aumento líquido de dióxido de carbono na atmosfera uma vez que é de origem biológica e faz parte do ciclo recente do carbono. Em outras palavras, as plantas utilizam o CO₂, liberado no meio ambiente como resultado dos processos de degradação de outras plantas, por meio de seu crescimento e de seus processos metabólicos (TKEMALADZE; MAKHASHVILI, 2016).

A biomassa lignocelulósica é uma mistura de polímeros de carboidratos de ocorrência natural conhecido como celulose, hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de extrativos e minerais. Esses polímeros fazem parte das paredes celulares que são estruturas rígidas e fibrosas (RITTER, 2008). Os principais componentes da biomassa lignocelulósica são apresentados na Figura 2.

Figura 2: Principais componentes da biomassa.



Fonte: Adaptado BROWN, 2011.

2.1.1 Celulose

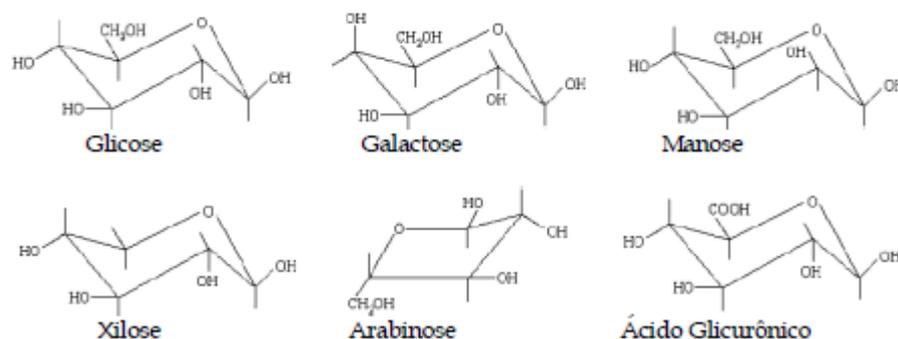
A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é o principal componente das paredes das células vegetais e o composto mais abundante do mundo. Constitui o principal componente da biomassa lignocelulósica (40-80%). É caracterizado como um polímero cristalino linear com alta massa molecular (10^6 ou mais) com cadeias de beta-1,4-D-glucopirranose. Essa estrutura química é capaz de estabilizar uma série de conformações, como consequência um polímero de máxima extensão (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

As moléculas de celulose se agregam para formar fibrilas e apresentam as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila intramoleculares e intermoleculares, o que causa a cristalização da celulose, que é insolúvel em água. Essas regiões cristalinas, nas quais as cadeias estão alinhadas em paralelo, são separadas por regiões menos ordenadas chamadas amorfas (GALDEANO, 2001). A alternância de regiões cristalinas e amorfas da celulose afeta a acessibilidade de seus grupos funcionais envolvidos na reação. De fato, a reatividade da celulose depende de sua capacidade de reagir com grupos hidroxila primários e secundários que emergem do anel glicosídico (CHEN *et al.*, 2017). A maior perda de massa através de degradação da celulose ocorre em torno de 240 – 390°C.

2.1.2 Hemiceluloses

O segundo componente que se encontra em maior quantidade (25-35%) na biomassa vegetal é a hemicelulose ($C_5H_8O_4$)_n o qual compreende os polissacarídeos não celulósicos presentes na biomassa. Diferente da celulose que é constituída apenas de glicose em sua estrutura, a hemicelulose possui uma composição heteropolissacarídica composta por: xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucurônico e ácido metilglucourônico (REZENDE, 2003). As estruturas químicas das moléculas básicas que compõem a hemicelulose são apresentadas na Figura 3.

Figura 3: Estruturas químicas das moléculas básicas que compõem a hemicelulose



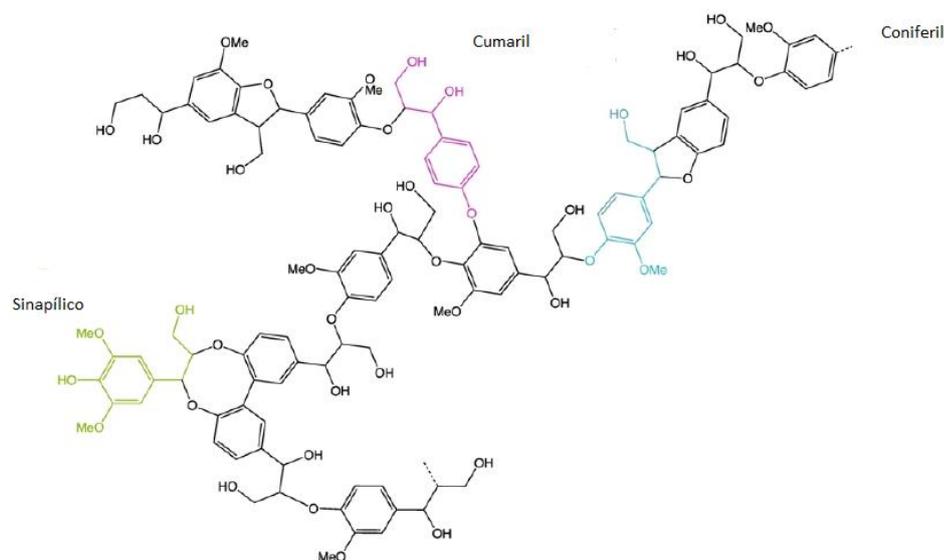
Fonte: Adaptado TURSI, 2019.

A hemicelulose se decompõe em uma temperatura entre 180-350°C tendo como produtos gás e moléculas não condensáveis e uma variedade de cetonas, aldeídos, ácidos e furanos (CARPENTER *et al.*, 2014). Similar à celulose, a hemicelulose é degradada, mais facilmente, em diferentes produtos durante a pirólise, incluindo aldeídos heterocíclicos, chamado furfural (RESENDE, 2003).

2.1.3 Lignina

Diferente da celulose e da hemicelulose, a lignina é um polímero amorfo e heterogêneo. Não é solúvel em água e sua estrutura é composta por três unidades diferentes de fenilpropano, que exibem a estrutura do cumaril, coniferil (guaiaxil) e sinapílico (siringil) (HAMEED *et al.*, 2019). A lignina é o terceiro componente em maior composição da biomassa, atua como um ligante entre a celulose a hemicelulose, além de proteger a planta contra a ação destrutiva de micróbios e microrganismos sobre as fibras (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). A Figura 4 apresenta os principais álcoois precursores da lignina.

Figura 4: Principais álcoois precursores da estrutura da lignina.



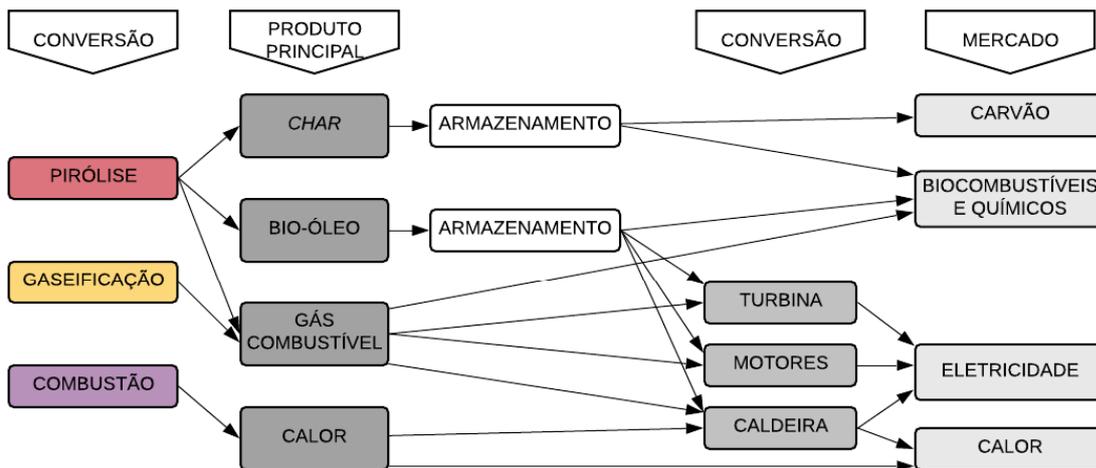
Fonte: Adaptado TURSI, 2019.

Durante a pirólise da lignina tem-se como produtos fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo. Ela também contribui para a formação de outros produtos como metanol e parte do ácido acético (MESA-PÉREZ, 2004). A deterioração da lignina ocorre gradualmente entre 200 e 850°C (VAMVUKA *et al.*, 2003).

2.2 Processos de conversão da biomassa

Através de diferentes processos a biomassa pode ser convertida em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos. Esses processos podem ser bioquímicos ou termoquímicos (LORA *et al.*, 2022). No processo bioquímico, através de enzimas e microrganismos, utilizam-se processos biológicos e químicos que incluem a digestão anaeróbica, a fermentação e a hidrólise. Já no processo termoquímico utiliza-se calor e não necessariamente catalisadores sobre a biomassa para a obtenção de misturas de gases, líquidos e sólidos (GAVRILESCU, 2018). Os processos termoquímicos promovem de forma eficaz e econômica a conversão da biomassa, que é utilizada para diversas aplicações (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018). Esses processos são apresentados na Figura 5. Nessa revisão é dado ênfase nos processos termoquímicos, principalmente a pirólise.

Figura 5: Processos e principais produtos da conversão térmica de biomassa hemicelulose.



Fonte: Adaptado Bridgwater, 2003.

2.2.1 Combustão

A combustão é caracterizada pela queima direta de biomassa em altas temperaturas, na presença de oxigênio, convertendo a energia da biomassa em calor e consequentemente na geração de eletricidade através geração de vapor de alta pressão (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). Na combustão ocorre a reação do oxigênio com carbono e hidrogênio do combustível formando dióxido de carbono, água é liberado calor útil (BASU, 2010b).

Embora seja uma tecnologia comercial bem desenvolvida, os processos de combustão envolvem algumas desvantagens. Problemas como a queima de óleo com alta umidade, aglomeração e incrustações de cinzas no interior das paredes do forno e tubulações, devido à presença de metais alcalinos na biomassa, são alguns dos entraves associados a esse processo (BROWN, 2011b).

2.2.2 Gaseificação

A gaseificação é um processo utilizado para se obter um produto gasoso com uma capacidade calorífica útil, o qual pode ser utilizado como gás combustível ou gás de síntese para ser utilizado posteriormente. Nesse processo, a biomassa sólida é convertida em gases por meio de oxidação parcial em altas temperaturas (800 a 1200 °C) produzindo gases como metano, monóxido de carbono e hidrogênio, onde estes dois últimos podem ser utilizados para a fabricação de diversos produtos (BASU, 2010b). A quantidade de oxigênio presente é controlada no processo de decomposição de biomassa em gases de síntese. Por ser mais eficiente, a biomassa é gaseificada mais facilmente que o carvão, devido ao seu maior teor de matéria volátil. A gaseificação tem como vantagens a flexibilidade de seu uso, incluindo a produção de energia, a produção de hidrogênio e a síntese de combustíveis e produtos químicos (BROWN, 2011b).

A tecnologia de gaseificação de biomassa foi demonstrada com sucesso em escalas de protótipos e industriais, mas existem algumas desvantagens, incluindo altos custos de investimento em reatores, transporte e armazenamento de produtos, em comparação com a energia produzida a partir do petróleo (BRIDGWATER, 2003b).

2.2.3 Pirólise

A pirólise é uma das tecnologias mais promissoras para conversão de biomassa em bio-óleo, biochar e gás (BRIDGWATER, 2012b). Essa tecnologia não é nova, uma vez que os egípcios utilizavam essa técnica para obtenção de piche para calafetagem de barcos e vedação de tumba (BRIDGWATER, 2000). A pirólise é o processo de decomposição de matéria orgânica, como biomassa, na ausência de oxigênio e uso de calor. Em outras palavras, é um processo de degradação térmica de compostos macromoleculares que ocorre aquecendo a biomassa a temperaturas entre 400°C e 700°C, na ausência de oxigênio. O objetivo é obter um produto com maior potencial energético e melhor desempenho do que a biomassa inicial (ROSILLO CALLÉ; BAJAY; ROTHMAN, 2005).

No processo da pirólise temos a degradação térmica de um material, que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Uma parte da biomassa é reduzida a carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, que combinados entre si dão origem a moléculas mais complexas, como ésteres, produtos poliméricos (Pérez *et al.*, 2014). A composição dos produtos de pirólise é dependente da constituição da biomassa, mas não somente disso. Parâmetros de processo como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de reação, podem ser alterados para que se obtenham rendimentos maiores de cada produto (BRIDGWATER, 2012).

A pirólise da biomassa produz gases, líquidos e sólidos. O gás é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono, e hidrocarbonetos de baixa massa molar. O líquido de cor escura é chamado de bio-óleo e o sólido de *biochar*. O rendimento e a qualidade do produto são afetados pelas condições de operação utilizadas. Dependendo das condições do processo da pirólise, ela pode ser dividida em três classificações: lenta, intermediária e rápida (BRIDGWATER, 2003b).

A pirólise lenta, também conhecida como carbonização, ocorre em uma temperatura de 300°C e 700°C com baixo tempo de residência e taxa de aquecimento. O biochar é o principal produto desse processo, contendo orgânicos não convertidos e resíduos carbonáceos produzidos pela decomposição parcial ou completa dos componentes da biomassa, bem como uma fração mineral. As propriedades desse sólido dependem da biomassa utilizada e os parâmetros do processo (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

A pirólise intermediária é realizada em temperaturas moderadas entre 300°C e 500°C e taxas de aquecimento maiores que na pirólise lenta, é utilizada para quando se pretende igualar a produção de líquidos e sólidos (HORNUNG, 2013). Neste caso os parâmetros de processo estão entre aqueles definidos nos processos de pirólise lenta e rápida (YANG *et al.*, 2017). Na pirólise rápida temos parâmetros as altas temperaturas de reação entre 425°C e 600°C, tempos de residência curto e elevadas taxas de aquecimento. Neste processo busca-se maximizar as quantidades de líquido pirolítico (bio-óleo) (BASU, 2010^a). A Tabela 1 apresenta as condições para cada tipo de pirólise.

Tabela 1: Condições para os tipos de pirólise

Tipo de pirólise	Temperatura máxima (°C)	Tempo de residência (s)	Líquido (%m/m)	Sólido (%m/m)	Gás (%m/m)	Produto principal
Pirólise lenta (Carbonização)	700	>450	30	35	35	Carvão
Pirólise intermediária	500	2-4	50	20	30	Bio-óleo
Pirólise rápida	600	2	75	12	13	Bio-óleo

Fonte: Adaptado BRIDGWATER, 2012

2.2.4 Pirólise rápida

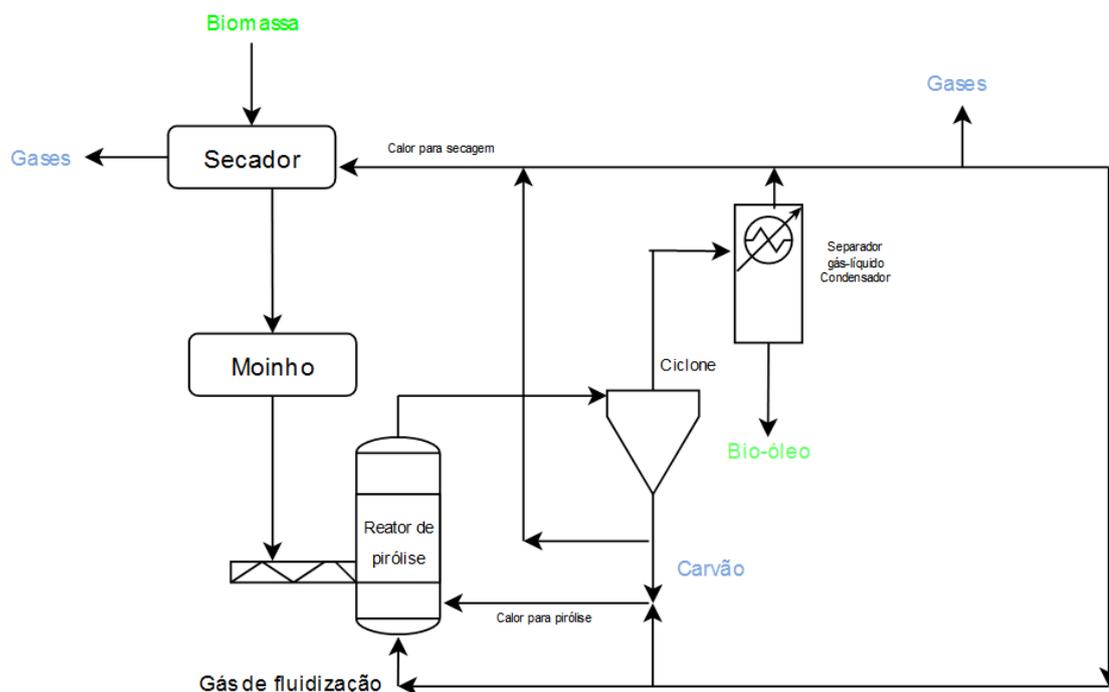
A pirólise rápida tem como objetivo o maior rendimento possível do líquido pirolítico (bio-óleo). Com o aumento do interesse na produção de um combustível líquido a partir de biomassa, houve um crescente interesse nos estudos acerca desta tecnologia. Ainda que os estudos de pirólise rápida tenham começado em 1875, avanços significativos em seu desenvolvimento datam da produção de bio-óleo apenas na década de 1980 (BROWN e WANG, 2017).

A pirólise rápida da biomassa ocorre quando o bio-óleo, um líquido marrom escuro, com poder calorífico cerca de 50% menor que do óleo combustível convencional, é o principal produto desejado. É fundamental que a decomposição adicional dos produtos não condensáveis seja minimizada. Sendo assim, à medida que a biomassa se decompõe rapidamente para produzir voláteis, esses voláteis são removidos da zona de reação e imediatamente condensados para evitar qualquer decomposição secundária.

A Figura 6 ilustra um esquema conceitual da pirólise rápida. Além disso, segundo BRIDGWATER e PEACOCKE (2000), são características de operação da pirólise rápida que favorecem a produção da fração líquida:

- Altas taxas de aquecimento e transferência de calor para as partículas de biomassa, sendo necessário que as partículas sejam pequenas, uma vez que a biomassa tem baixa condutividade térmica;
- Temperatura controlada, em torno de 500°C;
- Tempo de vapor de residência curto (<2s) para minimizar as reações secundárias de craqueamento dos produtos da pirólise;
- Resfriamento rápido dos vapores.

Figura 6: Esquema conceitual da pirólise rápida.



Fonte: Adaptado BRIDGWATER & PEACOCKE, 2000.

Existem no mercado diversos tipos de reatores de pirólise rápida. Os principais reatores utilizados em escala industrial e de bancada laboratorial são: ablativos, leito fluidizados, cone rotativo, reator parafuso (VENDERBOSCH & PRINS, 2010A).

O bio-óleo, também conhecido como óleo de pirólise, bio-óleo bruto, alcatrão pirolítico, alcatrão pirolenhoso, álcool pirolenhoso, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado de fumaça, destilado de madeira, sendo um líquido marrom escuro com odor de fumaça. Sua composição elementar é parecida com a biomassa. A cor e a opacidade do líquido devem-se em parte à presença de micropartículas de carbono, quando as partículas são removidas por filtração a quente o óleo torna-se castanho-avermelhado e translúcido (BRIDGWATER, 2012). O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos com oxigênio e uma quantidade significativa de água, onde possui umidade de cerca de 30%, a qual não é separada facilmente. Sem umidade, a fase orgânica do óleo pode ter uma viscosidade cinemática bastante elevada, da ordem dos 120 mm²/s ou Cs (JI-LU, 2007). A sua composição depende do tipo de biomassa, dos parâmetros utilizados no processo, entre outros (BRIDGWATER, 2003).

O bio-óleo contém muitos compostos oxigenados, incluindo ácidos, ésteres, álcoois, cetonas, aldeídos, açúcares, furanos, fenóis, guaiacóis, seringóis. Esta mistura de compostos provém principalmente da despolimerização e separação dos principais componentes: celulose, hemicelulose e lignina. Como produtos primários da pirólise da hemicelulose temos os oxigenados mistos, açúcares e furanos, já os guaiacóis e seringóis são produtos da decomposição da lignina. Ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres estão presentes provavelmente da fragmentação dos produtos primários de celulose e hemicelulose (CALABRIA 2007).

O bio-óleo é um composto instável, o qual pode sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo. Na presença de luz e ar e com o aumento da temperatura essas reações são favorecidas, consequentemente leva a um aumento de viscosidade e separação das fases. O bio-óleo é solúvel em solventes polares, porém é completamente imiscível em hidrocarbonetos (BRIDGWATER, 2003A). As propriedades físicas do bio-óleo são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades físicas do bio-óleo.

Propriedade	Bio-óleo da pirólise
Composição elementar (%)	
C	54-58
H	5.5-7.0
O	35-40
N	0-0.2
Ph	2-3
Teor de água (%)	20-30
Densidade(15°C) (kg/dm ³)	1.10-1.30
Viscosidade(40°C)	15-35
Cinzas (%)	0.01-0.1
Sólidos suspensos (%)	<0.5
Poder calorífico (MJ/kg)	16-19

Fonte: adaptado DHYANI e BHASKAR, 2019.

Comparado aos combustíveis fósseis, o bio-óleo é um combustível limpo que oferece várias vantagens do ponto de vista ambiental: neutralidade de CO₂; ausência de emissões de SOx devido ao teor insignificante de enxofre na biomassa lignocelulósica, além disso, os biocombustíveis produzem pelo menos 50% menos emissões de óxido de nitrogênio do que o óleo diesel (DEMIRBAS, 2004). A composição química, especialmente a quantidade de compostos ácidos, determina a acidez do bio-óleo. Seu baixo pH é corrosivo para materiais de aço carbono, alumínio e ferro, tornando o transporte, uso e armazenamento do bio-óleo uma questão importante (YANG; WU; WU, 2014). Algumas características do bio-óleo são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Características do bio-óleo.

Característica	Causa	Efeito
Acidez	Ácidos carboxílicos provenientes da degradação de biopolímeros	Corrosão de recipientes e tubulações
Instabilidade	Progresso de Reações secundárias de polimerização	Elevação da viscosidade Separação de fases
Metais Alcalinos	Separação incompleta dos sólidos, os metais alcalinos estão presentes no carvão	Envenenamento do catalisador Formação de escória Dano à turbina Deposição de sólidos na combustão Erosão e Corrosão
Presença de Particulados	Separação incompleta do carvão durante o processo	Envelhecimento do óleo Sedimentação Bloqueio de filtros Bloqueio do injetor do motor Envenenamento por metais alcalinos
Cloro	Contaminantes na alimentação	Envenenamento do catalisador no beneficiamento
Coloração	Quebra dos biopolímeros e carvão	Descoloração de alguns produtos como resinas Bio-óleo não pode ser destilado - geralmente o máximo é 50%
Baixa destilabilidade	Mistura reativa de produtos de degradação	Líquido começa a reagir em temperaturas inferiores a 100°C e se decompõe em temperaturas superiores a 100°C
Elevada viscosidade		Alta queda de pressão Alto custo das bombas Baixa atomização
Nitrogênio	Contaminantes na alimentação da Alto teor de nitrogênio, como na forma de proteínas, nos resíduos	Odor desagradável Envenenamento do catalisador no beneficiamento
Alto teor de oxigênio	Composição da biomassa	NOx na combustão Baixa estabilidade Imiscibilidade com hidrocarbonetos
Sensibilidade à temperatura	Reações incompletas	Decomposição irreversível do líquido em duas fases em temperaturas acima de 100°C Irreversível aumento da viscosidade em temperaturas acima de 60°C Potencial separação de fases acima de 60°C
Viscosidade	Composição química do bio-óleo	Bastante alta e variável com o tempo Maior influenciada pela temperatura do que pelos hidrocarbonetos
Umidade	Reações de desidratação	Efeito complexo na viscosidade e estabilidade: aumento de umidade gera menores valores de poder calorífico, densidade, estabilidade e aumenta o pH

Fonte: Adaptado BRIDGWATER 2012.

Os bio-óleos geralmente exibem alta viscosidade devido à presença de moléculas grandes. Levoglucosana, um composto altamente oxigenado produzido através da pirólise da celulose, afeta significativamente a viscosidade dos bio-óleos, levando à cristalização a temperatura ambiente. Alto teor de fenóis de alta massa molecular que são derivados da reação de despolimerização da lignina, contribuem para o aumento da viscosidade. Quando as reações químicas são realizadas em altas temperaturas entre os componentes reativos, como cetonas e aldeídos, ocorre a formação de produtos mais pesados, o que aumenta a viscosidade e causa instabilidade no armazenamento do bio-óleo (KABAKCI e HACIBEKTAŞOĞLU, 2017; MELLIGAN *et al.*, 2012).

2.2.5 Aplicações do bio-óleo

O bio-óleo produzido pode ser utilizado como um substituto do óleo combustível ou diesel, além disso, pode ser aplicado em outras diversas áreas. A seguir estão algumas aplicações industriais do bio-óleo (DHYANI e BHASKAR, 2018; XIU e SHAHBAZI, 2012; BEDMUTHA, 2011; LIRA, 2013):

- Aromatizante, fertilizantes e agro-químicos;
- Conservante de madeira, devido aos compostos fenólicos derivados da lignina;
- Antifúngico, contra fungos que deterioram a madeira;
- Antibacteriano e inseticida;
- Combustível em sistemas de caldeira para geração de energia térmica;
- Combustível para geração de co-energia elétrica;
- Produção de anidros açúcares;
- Fabricação de adesivos, por exemplo, ligante de asfalto.

2.3 Melhoria do Bio-óleo

Considerando as propriedades do bio-óleo apresentadas, vale destacar que sua qualidade como combustível é inferior à do petróleo. Muitos estudos têm sido desenvolvidos sobre seu desenvolvimento e tecnologia para seu aprimoramento (BALOCH *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2019; GOLLAKOTA *et al.*, 2016; PINHEIRO PIRES *et al.*, 2019; POURZOLFAGHAR *et al.*, 2018; RAHMAN *et al.*, 2018).

É possível realizar o aprimoramento do bio-óleo de forma local, juntamente com o processo de pirólise, ou optar pela geração descentralizada do bio-óleo, com aprimoramento posterior em grande escala em um centro de refino centralizado, o que pode ser mais vantajoso do ponto de vista econômico (SHARIFZADEH *et al.*, 2019). No entanto, caso seja escolhida a opção de aprimoramento remoto, é importante que o bio-óleo seja gerado com estabilidade adequada e propriedades físico-químicas adequadas para permitir o armazenamento e transporte ao centro de refino.

Para diminuir as características negativas do bio-óleo, a realização da técnica de *upgrading* catalítico dos voláteis antes da condensação tem sido uma alternativa promissora. Neste processo, o teor de compostos oxigenados e água é diminuído, visto que o oxigênio é removido como água. Consequentemente, o bio-óleo tem seu conteúdo energético aumentado, assim como sua estabilidade também é melhorada. O catalisador ideal deve ser seletivo para produtos específicos, além disso, deve ser resistente a desativação, altamente ativo, facilmente reciclável e barato (DHYANI e BHASKAR, 2019; DHYANI e BHASKAR, 2018).

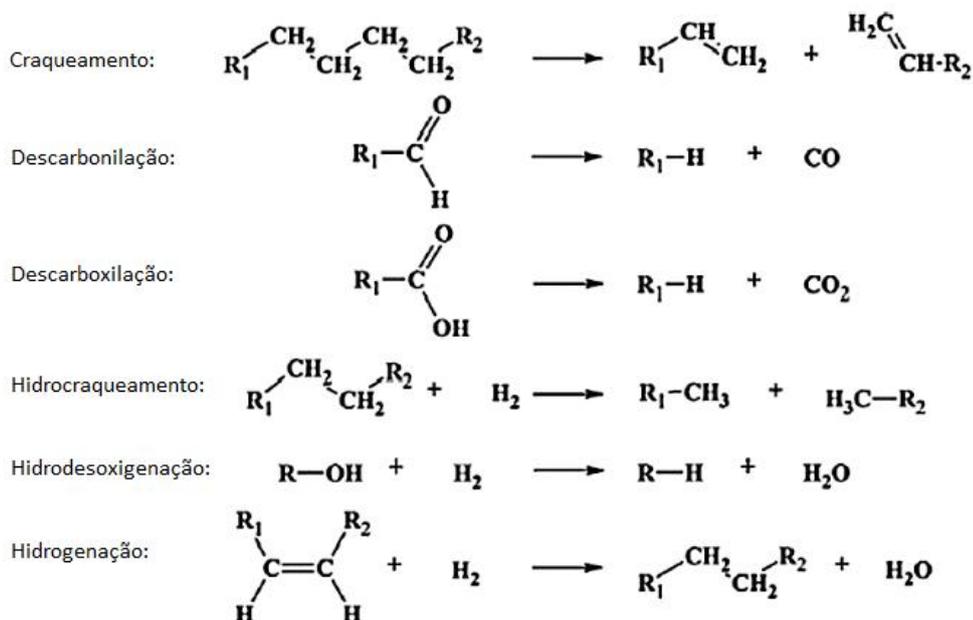
2.3.1 Pirólise catalítica

A pirólise catalítica rápida (PCR) é considerada um método promissor para converter biomassa em combustíveis para fins de transporte ou produtos químicos de alto valor (WAN & WANG, 2014). Essa tecnologia tem capacidade para produzir altos rendimentos de bio-óleo sob condições de temperatura moderada (450-600°C) e tempo de residência da fase vapor, com diversos tipos de biomassa. É um processo confiável que tem atraído cada vez mais atenção (WANG, 2016). Nesse método temos a modificação da pirólise rápida a qual os catalisadores são agregados na reação de pirólise para reduzir os compostos oxigenados, melhorando assim a qualidade dos vapores pirolíticos.

Pelo fato do alto teor de oxigênio, acidez, instabilidade e viscosidade, a pirólise convencional de lignocelulósicos geralmente produz bio-óleos que são impróprios para uso do combustível. À medida que enfrentamos esses problemas, processos eficazes de desnitração e desoxigenação do óleo de pirólise são essenciais para produzir óleo de alta qualidade.

Neste processo, onde a biomassa é rapidamente pirolisada, os vapores da pirólise que contêm majoritariamente oxigênio entram nos poros dos catalisadores, os quais são convertidos cataliticamente por uma série de reações, como desoxigenação, desidratação, descarboxilação, conseqüentemente temos a remoção do oxigênio dos vapores pirolíticos na forma de H₂O, CO₂ e CO, reduzindo a massa molar e alterando as estruturas químicas para que estas se assemelhem às de produtos petroquímicos (PAYSEPAR *et al.*, 2020; WILLIAMS e NUGRANAD, 2000). Essas reações são mostradas na Figura 7.

Figura 7: Representação das reações de *upgrading* catalítico.



Fonte: Adaptado AL-SABAWI, 2007

A presença de catalisadores durante a pirólise facilita o craqueamento da reação e o *upgrading* dos vapores produzidos, o que pode facilitar a desoxigenação e/ou desnitração desses vapores, melhorando significativamente a qualidade dos produtos da pirólise. As

configurações do processo PCR variam e são baseadas em dois tipos de disposição de biomassa/catalisador. O processo de mistura da biomassa com o catalisador a ser pirolizado é chamado de pirólise catalítica *in-situ*, enquanto se o catalisador for utilizado em um reator separado do pirolizador e mantido apenas em contato com o vapor da pirólise, é chamado de pirólise catalítica *ex-situ* (WAN & WANG, 2014).

O processo de pirólise catalítica rápida tem as vantagens de simplicidade e economia, por isso unifica a pirólise de biomassa com a catálise de geração de vapor integrando múltiplas reações em uma única etapa, o que simplifica muito o processo. (LIANG *et al.*, 2021).

No processo *in-situ*, o catalisador é misturado à biomassa, atua nos processos de pirólise e craqueamento dos vapores produzidos anteriormente, o que pode levar a uma maior degradação dos pedaços de biomassa e reduzir a formação secundária de carvão. Uma vez que o tempo de residência da fase vapor da pirólise é muito curto (1-2 s), uma grande proporção de catalisador/biomassa é necessária para garantir a desoxigenação e um maior rendimento de hidrocarbonetos aromáticos. Além disso, a formação de coque no catalisador é inevitavelmente alta ocasionando uma rápida desativação. Na catálise *ex-situ*, onde o catalisador é utilizado separadamente da biomassa, a operação ocorre de forma flexível, o que permite bom desempenho da temperatura e tempo de residência, além disso, permite a integração de vários leitos catalíticos em série, se necessário (WAN & WANG, 2014).

Segundo SHARMA (2015), a presença de catalisador nos processos de pirólise pode diminuir a temperatura de decomposição da biomassa, além disso, pode reduzir precursores de polimerização e promover as reações de descarboxilação, desidratação.

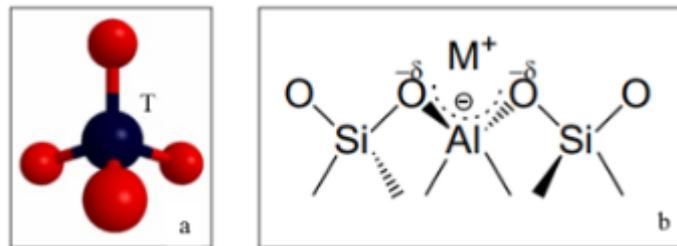
Muitos catalisadores têm sido estudados para a pirólise catalítica de biomassa, nestes estudos ficou demonstrado que as zeólitas são catalisadores eficazes na promoção da reação de craqueamento durante a pirólise, resultando em compostos altamente desoxigenados e ricos em hidrocarbonetos, e em um bio-óleo mais estável, além de promoverem a aromatização de uma ampla gama de matérias-primas oxigenadas (KABAKCI e HACIBEKTAŞOĞLU, 2017; FOSTER, 2012; MIHALCIK, 2011).

Os catalisadores do tipo zeólita são amplamente utilizados no craqueamento para formação de hidrocarbonetos, forte acidez e excelente estrutura microporosa, ampla disponibilidade, custo relativamente baixo e estabilidade térmica. Os catalisadores de zeólita (por exemplo, ZSM-5, Mordenita, Ferrierita) podem atuar como catalisadores seletivos e facilitar a desoxigenação do vapor de pirólise, aumentando assim a aromaticidade e a razão molar C/O de produtos de bio-óleo (PAYSEPAR *et al.*, 2020). A ZSM-5 pode ser empregada como catalisador tanto na forma sódica como protonada.

As zeólitas têm uma estrutura cristalina de aluminossilicato composta por tetraedros de sílica e alumina que passam por pontes de oxigênio com alta área superficial, locais ácidos abundantes e alta estabilidade térmica e hidrotermal, são propícios para desidratação por clivagem por adsorção de oxigenados nos locais ácido, seguido por decomposição bimolecular ou desidratação (ZHANG *et al.*, 2018). Catalisadores como as zeólitas têm um papel fundamental para o produto final da pirólise, uma vez que a química dos seus poros e a estrutura da superfície da zeólita são as propriedades que mais influenciam na conversão (YU, 2012).

A Figura 8(a) ilustra a unidade básica da zeólita e a Figura 8(b) representa as unidades básicas na estrutura zeolítica, em que M^+ representa um cátion de compensação, utilizado para compensar a carga negativa gerada ao redor do átomo de alumínio (PLOTTEGHER e RIBEIRO, 2009; MARTINS e CARDOSO, 2006).

Figura 8: (a) Unidade básica da zeólita; (b) unidades básicas na estrutura da zeólita com cátion de compensação M^+ .

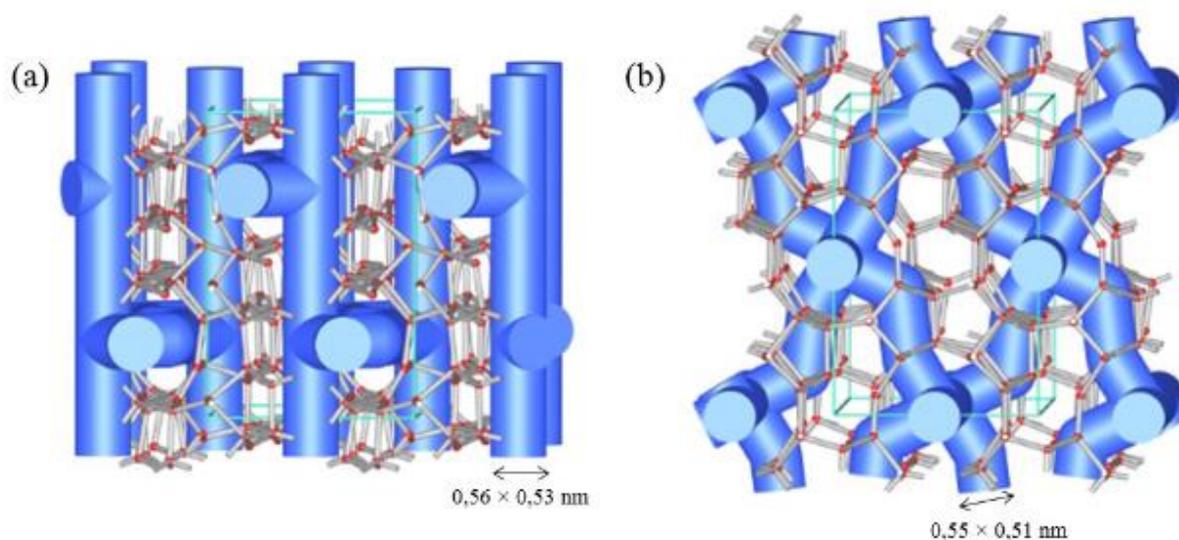


Fonte: Adaptado PLOTTEGHER e RIBEIRO, 2009.

O principal motivo pelo qual as zeólitas são frequentemente usadas na pirólise de biomassa está relacionada à sua acidez e seletividade de forma que fornecem vantagens a estes catalisadores em termos de reações de aromatização. A acidez das zeólitas depende da relação Si/Al de sua estrutura e está associada a dois tipos de sítios ácidos: de Brønsted e de Lewis. Os sítios de Brønsted são espécies químicas capazes de atuar como doadora de cátion hidrogênio (próton, H^+) e frequentemente utilizado nos mecanismos envolvendo craqueamento e hidrocraqueamento de hidrocarbonetos. Os sítios ácidos de Lewis são espécies ácidas que podem receber um par de elétrons de uma espécie capaz de doar este par (base de Lewis) e frequentemente associado aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição que formam catalisadores heterogêneos com capacidade de processar diversas reações químicas (VIEIRA, 2014; MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

A zeólita ZSM-5 é formada por unidades pentassílicas e estrutura simétrica ortorrômbica. Possui sistema de poros tridimensional onde há dois tipos de canais elípticos de 10 membros com interseção perpendicular, que são canais retos e canais sinuosos com dimensões de $(5,3 \times 5,6 \text{ \AA})$ e $(5,1 \times 5,5 \text{ \AA})$ respectivamente (SILVA, 2020; YU *et al.*, 2012), como ilustrado na Figura 10 (MCCUSKER e BAERLOCHER, 2001; YU, 2012).

Figura 9: Sistema de canais da zeólita ZSM-5: visão lateral (a) dos canais retilíneos e (b) dos canais sinuosos.



Fonte: Adaptado PLOTTEGHER e RIBEIRO, 2009.

Para que os produtos da pirólise sejam convertidos em olefinas uma complexa série de reações devem ocorrer. Entre elas estão: desidratação, oligomerização, craqueamento e transferência de hidrogênio. Neste processo catalítico, catalisadores tais como óxidos metálicos e zeólitas podem ser aplicados. Especialmente a zeólita do tipo ZSM-5 a qual é um material altamente ativo para esta reação, no entanto, sua estabilidade hidrotérmica e a tendência à formação de coque ainda restringem sua aplicação industrial.

Diversos grupos de pesquisa têm investido em modificações de zeólitas, com intuito de elevar a atividade e tempo de campanha das zeólitas. Para essas modificações técnicas têm sido utilizadas como a troca iônica, a impregnação com metais e a incorporação de metais na estrutura da zeólita. Considera-se através desses estudos, uma tentativa de correlacionar a atividade de catalisadores de pirólise rápida com suas propriedades, buscando identificar quais propriedades afetam a distribuição dos produtos e a qualidade do bio-óleo e como isso acontece (CAMPANELLA e HAROLD, 2012; CHENG, 2012; PARK, 2012).

3 Metodologia

Para revisão das informações foram feitas pesquisas no acervo da base Scopus, buscando artigos mais recentes sobre o tema usando como palavras chaves: olefins, zsm-5, aromatics, Catalytic Pyrolysis, upgrading catalytic, biomass. Scopus é a base de referências da Editora Elsevier, a qual é a maior fonte de literatura técnica e científica, que permite uma visão ampla de tudo que está sendo publicado cientificamente sobre determinado tema. Dessa maneira, esta base de dados foi utilizada por sua grande abrangência, praticidade de download de uma grande quantidade de documentos e alta relevância dos artigos científicos.

Foi observado durante a pesquisa que muitos trabalhos publicados utilizam a zeólita ZSM-5 para obtenção de olefinas leves e aromáticos (HOU, QIU, YUAN, *et al.*, 2017; HOU, QIU, ZHANG, *et al.*, 2017; MOON *et al.*, 2018; OMOJOLA, 2022; SHANG *et al.*, 2021; J. ZHANG *et al.*, 2023; R. ZHANG *et al.*, 2022; ZHAO *et al.*, 2019). Para avaliar o potencial da zeólita ZSM-5 para obtenção principalmente de olefinas leves foram selecionados 6 artigos na base Scopus. Na Tabela 4 estão apresentados os artigos selecionados.

Tabela 4: Artigos selecionados.

Artigo	Biomassa	Catalisador	Referências
A	Celulose	ZSM-5 bruta e ZSM-5(1% Fe, 3% Fe, 6%, 9%)	ZHANG, YANG, <i>et al.</i> , 2018
	Hemicelulose		
	Lignina		
	Talos de milho		
B	Celulose	ZSM-5 bruta e ZSM-5(Fe, La, Cu, Mg, Al, Ce)	SHAO <i>et al.</i> , 2022
C	Hemicelulose	ZSM-5 bruta e ZSM-5(1% Fe, 3% Fe, 6%, 9%)	YANG, SHAO, YANG, CHEN, <i>et al.</i> , 2019
D	Lignina	ZSM-5 bruta e ZSM-5(1% Fe, 3% Fe, 6%, 9%)	YANG, SHAO, YANG, YANG, <i>et al.</i> , 2019
E	Palha de trigo	HZSM-5 bruta e HZSM-5 (1 % Ce, 3% Ce, 5% Ce, 1% Mg, 3%, 5% Mg, 1 % Fe, 3 % Fe, 5% Fe, 1% P, 3%P, 5%P)	SHAO <i>et al.</i> , 2019
F	Celulose	SAPO-34, ZSM-5, MCM-41	YANG, SHAO, YANG, ZENG, <i>et al.</i> , 2019

Fonte: Autoria própria, 2023.

Inicialmente serão apresentados os resultados das análises dos catalisadores em seguida os resultados com as influências das variáveis de operação. Em todos os trabalhos selecionados a pirólise foi realizada em leito fixo, além disso, no artigo F foi realizada uma dupla catalise, ou seja, utilizando dois catalisadores no processo para obtenção dos produtos.

A Tabela 5 mostra quais análises foram feitas para caracterização dos catalisadores em cada artigo.

Tabela 5: Análises para caracterização dos catalisadores

Caraterização dos catalisadores	Artigos					
	A	B	C	D	E	F
Análise de DRX	X	X	X	X	X	
DTP-NH ₃	X	X	X	X	X	X
H ₂ -TPR	X	X	X	X		
Análise BET		X			X	X

Fonte: Autoria própria, 2023.

A Tabela 6 apresenta os valores em porcentagem de massa das biomassas utilizadas, onde na análise aproximada o “C” seria o valor relacionados as cinzas, “V” sobre os voláteis e “CF” seria o carbono fixo. Na análise final C, H, O, N, S e C/H se referem ao carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e a razão de carbono/hidrogênio.

Tabela 6: Caracterização das biomassas.

Amostras	Análise aproximada (% em peso)			Análise final (% em peso)						Referências
	C	V	CF	C	H	O	N	S	C/H	
Hemicelulose	2,8	78,8	18,4	42,46	5,88	48,73	0,11	0,02	7,22	ZHANG, YANG, <i>et al.</i> , 2018
Celulose	0	96,3	3,7	42,7	6,18	50,99	0,03	0,05	6,93	
Lignina	4,2	60,8	35	48,3	4,92	39,23	0,18	3,14	9,8	
Talos de milho	3,1	68,3	28,6	40,57	5,65	50,99	0,14	0,03	7,18	
Palha de trigo	11,06	75,21	13,73	42,89	5,89	38,95	0,94	0,27	7,28	

Fonte: Autoria própria, 2023.

Os catalisadores de zeólita ZSM-5 nos artigos A, B, C, D e E, além de terem sido usados em sua forma bruta, também foram utilizados com modificações. Nesses casos a zeólita foi impregnada com outros metais, o artigo E utilizou a ZSM-5 em sua forma protonada (HZSM-5), já o artigo F utilizou outras três zeólitas SAPO-34, MCM-41 e CaO. O catalisador Fe/ZSM-5 foi preparado pelo método de impregnação. Na questão do processo de impregnação 3% em peso de catalisador Fe/ZSM-5, por exemplo, 5,0 g de zeólito ZSM-5 foi impregnado em 100 ml de solução de nitrato de Fe (1,08 g Fe₂(NO₃)₃.9H₂O) isso serve também para os outros metais utilizados.

Para medição dos produtos da pirólise foi utilizado cromatografia gasosa cromatografia gasosa equipada com detector de condutividade térmica (DCT) e detector de ionização de chama (FID), já os produtos líquidos foram analisados por cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS).

Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica que vaporiza a amostra em um fluxo de gás adequado, passando-o através de uma coluna para separar e analisar substâncias voláteis. Juntamente com a espectrometria de massa, permite a identificação e quantificação de compostos, bem como a aquisição de informações de estrutura molecular (Uniprote-MS, 2016).

Medição dos produtos da pirólise

Os produtos gasosos obtidos nos artigos A, B, C e D dos autores ZHANG, YANG, *et al.* (2018), SHAO *et al.* (2022) e YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al.* (2019) foram analisados por cromatografia gasosa (GC). A cromatografia gasosa tem dois detectores. Detector de condutividade térmica (DCT) foi usado para quantificar as concentrações de H₂, CO, CO₂, CH₄, enquanto o detector de ionização de chama (FID) foi usado para quantificar as concentrações de olefinas leves (C₂H₄, C₃H₆ e C₄H₈), C₂H₆ e C₃H₈. Um gás padrão composto por H₂ (9,83 vol%), CO (20,7 vol%), CH₄ (9,89 vol%), CO₂ (20,1 vol%), C₂H₂ (0,49 vol%), C₂H₄ (0,5 vol%), C₂-H₆ (0,5 vol%) com N₂ (37,99 vol%) foi utilizado como gás de para calibrar os compostos de gás. Cada amostra de gás foi medida três vezes para obter o valor médio.

- Rendimento dos produtos (% em peso) = Massa de char, líquido e gás/Massa de matéria prima;
- Rendimento de carbono dos produtos (C-mol %) = Mols de carbono no gás,char e líquido x 100% / mols de carbono alimentados;
- Rendimento do total de gás de carbono (C-mol %) = Mols de carbono no produto gasoso x 100% / Mols de carbono alimentados;
- Rendimento de olefinas (% @ peso) = Peso de C₂H₄; C₃H₆; C₄H₈ x 100% / Peso de matéria prima;
- Rendimento de carbono de olefinas (C-mol %) = Mols de carbono de C₂H₄; C₃H₆; C₄H₈ x 100% / Mols de carbono alimentados;
- Seletividade de carbonos de olefinas = Mols de carbono do produto de olefinas x 100% / Total de carbono de olefinas.

Rendimento de carbono de aromáticos (C-mol %) = Mols de carbono em benzeno, para tolueno, xilenos e naftaleno x 100%/Mols de carbono alimentados

Para os produtos obtidos pelo autor do artigo “E”, SHAO *et al.* (2019) os gases foram analisados por cromatografia gasosa, que inclui um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector de ionização de chama (FID). O rendimento em massa de cada produto e o rendimento em carbono do gás foram calculados pelo volume de cada gás e pela massa da matéria-prima. A massa do biochar foi obtida diretamente por pesagem, e o coque nos catalisadores foi medido pela diferença de massa antes e depois do teste. Todos os experimentos foram realizados três vezes e a média foi calculada.

Neste estudo, o rendimento em peso de cada produto Y_i (wt %), o rendimento em carbono do gás R (C-mol %), a seletividade de olefinas C₂-C₄ W_o (%) e o número de milimoles de olefinas leves m (mmol/g) produzidos por grama de biomassa foram utilizados para avaliar o processo de reação de pirólise catalítica de biomassa para produção de olefinas leves. As fórmulas de cálculo são as seguintes, onde M_g , M_l e M_s representam as massas dos produtos gasosos, líquidos e sólidos, respectivamente; n_e , n_p e n_b representam o número de moles de carbono de etileno, propileno e buteno, respectivamente; e M_f , n_o , n_i e N representam a

massa de matérias-primas, o número total de moles de carbono de olefinas C2-C4, o número de moles de carbono do gás e o número de moles de carbono das matérias-primas, respectivamente.

$$Y_i = \left(\frac{Mg, Ml \text{ ou } Ms}{Mf} \right) * 100\% \quad (3.1)$$

$$R = \frac{n_i}{N} \quad (3.2)$$

$$W_o = \left(\frac{n_{e,np \text{ ou } nb}}{n_o} \right) * 100\% \quad (3.3)$$

$$m = \left(\frac{n_o}{Mf} \right) * 1000 \quad (3.4)$$

Dessorção à temperatura programada (DTP-NH₃)

A técnica de dessorção à temperatura programada (DTP) avalia interações e forças de adsorção em moléculas superficiais do catalisador. A dessorção ocorre quando partículas adsorvidas são liberadas para o meio envolvente. A escolha da molécula depende da superfície e das propriedades a serem investigadas. A amônia é usada para estudar acidez, devido à sua forte basicidade e capacidade de se ligar a sítios de Brønsted e Lewis, além de desorver sem sofrer decomposição. A DTP com amônia é usada para determinar a quantidade total de sítios ácidos na amostra (Moreno & Rajagopal, 2009). Para a caracterização do catalisador, a dessorção à temperatura programada os autores (SHAO *et al.* 2019; Yang, SHAO, YANG, CHEN, *et al.*, 2019; YANG, SHAO, YANG, YANG, *et al.*, 2019; S. ZHANG, ZHANG, *et al.*, 2018) utilizaram para analisar a acidez dos catalisadores (ChemiSorb 2720, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA). Onde, uma amostra de catalisador de 50 mg foi colocada no tubo em forma de U, após ser purgada por 30 minutos com gás hélio a uma taxa de 40 ml/min, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 700 °C e mantida por 60 minutos. Em seguida, a amostra foi resfriada até 50 °C, usando NH₃ como gás transportador a uma taxa de 40 ml/min para atingir a adsorção por 30 minutos. Posteriormente, o gás hélio foi novamente usado como gás transportador e o tratamento mantido por 30 minutos a uma taxa de fluxo de gás de 40 ml/min. Por fim, o catalisador foi aquecido até 700 °C com gás hélio a uma taxa de 10 °C/min para desorver NH₃ a 40 ml/min.

Difração de Raios-X

A difração de raios-x é uma técnica não destrutiva de caracterização da microestrutura de materiais cristalinos. Esta técnica consiste no espalhamento elástico dos fótons de raios-X pelos átomos do material analisado, permitindo a identificação de fases cristalinas e tamanho de cristalitos (CHATEIGNER, 2008). Quando um feixe de raios-X atinge um sólido cristalino com um ângulo de incidência, ocorre o espalhamento do feixe tanto pelos átomos da camada superficial quanto pelos átomos das camadas mais internas. A intensidade difratada é dependente do número de elétrons no átomo, bem como da distribuição dos átomos nos vários planos da estrutura cristalina. Desta forma, cada plano possui uma intensidade difratada específica, o que permite a sua identificação (CHATEIGNER, 2008). Os autores dos trabalhos realizados (SHAO *et al.*, 2019; Yang, SHAO, YANG, CHEN, *et al.*, 2019; YANG, SHAO, YANG, YANG, *et al.*, 2019; S. ZHANG, ZHANG, *et al.*, 2018) utilizaram o difratômetro de raios-X para analisar a estrutura cristalina de diferentes zeólitas com radiação Cu KR. As varreduras foram realizadas em uma faixa de 2θ de 5-65° com uma taxa de varredura de 5°/min.

Determinação Da Área Superficial Específica (Método B.E.T.)

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção. A área superficial específica foi calculada pelos autores SHAO *et al.* (2019,2022) e YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.* (2019) usando a fórmula da isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET). O tamanho médio dos poros foi calculado pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) usando dados da isoterma de adsorção. O volume de microporos foi calculado usando o método do gráfico t quando $P/P_0 = 0,99$.

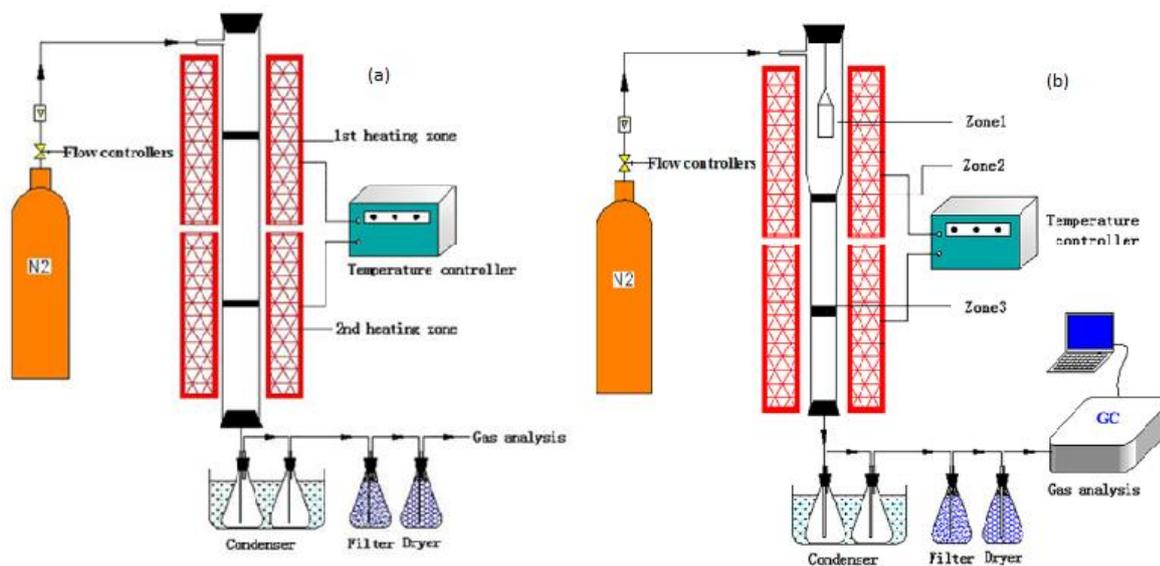
Redução a Temperatura Programa (H₂-RTP)

A Redução a Temperatura Programa foi realizada pelos autores ZHANG, YANG, *et al.* (2018), SHAO *et al.* (2022) e YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al.* (2019) no analisador Meritics Chemisorb 2720, e o consumo de H₂ foi monitorado continuamente para estimar o grau de redução dos catalisadores.

Configuração do reator

Os diagramas esquemáticos da pirólise catalítica de biomassa para olefinas utilizados pelos autores SHAO *et al.* (2019, 2022), ZHANG, YANG, *et al.* (2018) e YANG *et al.* (2019) leves são apresentados na Figura 10. O sistema (a) utilizados por SHAO *et al.* (2019, 2022), ZHANG, YANG, *et al.* (2018) consiste em um reator de quartzo com diâmetro interno de 30 mm e altura de 700 mm o qual possui duas zonas de reação, um reator de leito fixo, um sistema de condensação de gás com mistura de gelo e água, uma seção de limpeza de gás seguida de um sistema de amostragem e medição de gás. Um forno cilíndrico com duas zonas de aquecimento é utilizado para fornecer o calor necessário nas reações de pirólise. Para o artigo F estudado pelos autores YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.* (2019) o sistema (b) é o mesmo, porém tem uma zona a mais para catálise.

Figura 10: Diagramas esquemáticos da pirólise utilizadas nos artigos. (a) artigo A, B, C, D, E, (b) artigo F.



Fonte: [SHAO *et al.*, 2019, 2022; YANG *et al.*, 2019]

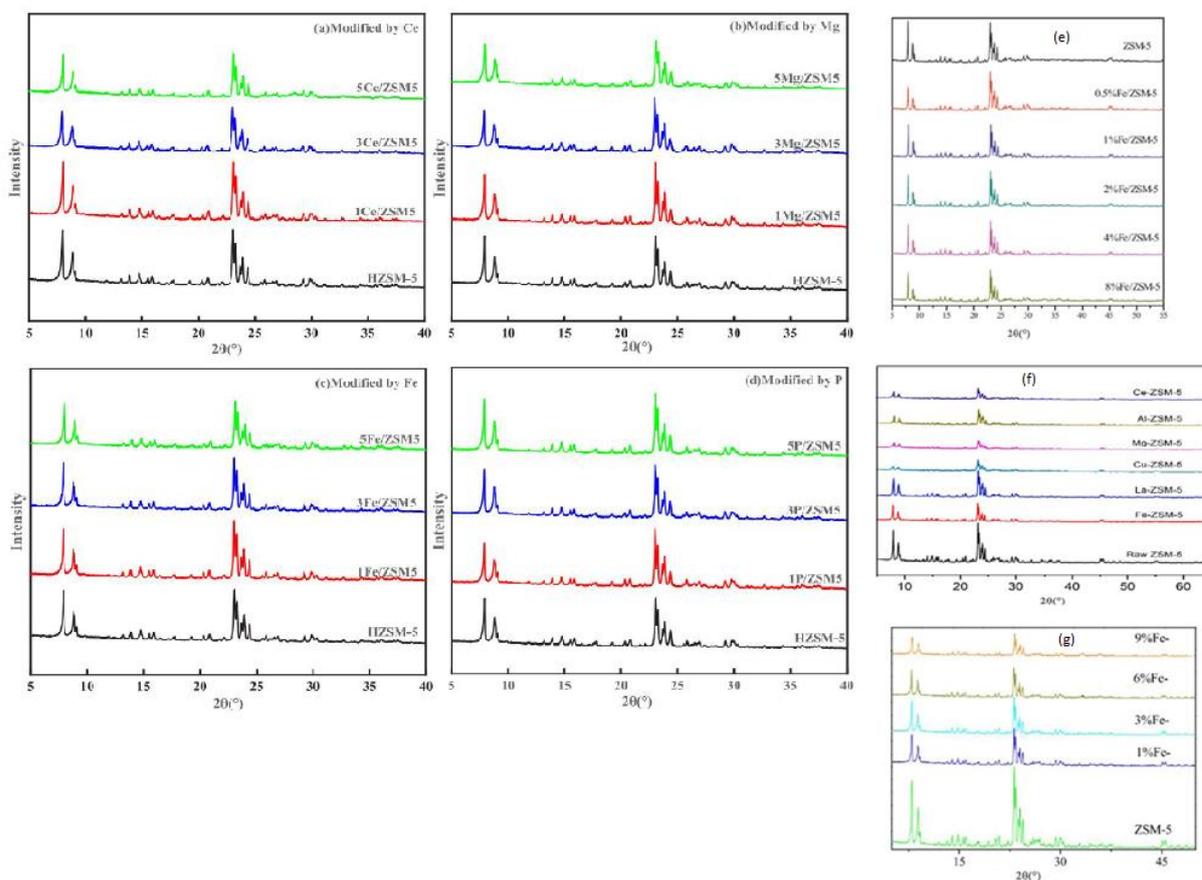
4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Análise de DRX

As análises de DRX das zeólitas ZSM-5 e HZSM-5 e suas modificações mostraram que não houve mudança na estrutura cristalina. Os padrões foram mantidos com a adição de modificadores Fe, Ce, Mg, Al, Cu e La, demonstrando que os metais foram altamente dispersos em cargas baixas. A intensidade dos picos diminuiu com o aumento da carga do modificador, possivelmente devido à sobrecarga dos poros. No entanto, a estrutura das zeólitas não foi destruída e a intensidade dos picos aumentou com o aumento da carga de fósforo.

Figura 11: Análise de DRX da ZSM-5 e HZSM-5 bruta e suas modificações. (a) Modificado por Ce, (b) modificado por Mg, (c) modificado por Fe, (d) modificado por P, (e) modificado por cargas de Fe, (f) modificado por Ce, Al, Mg, Cu, La, Fe e (g) modificado por cargas de Fe.

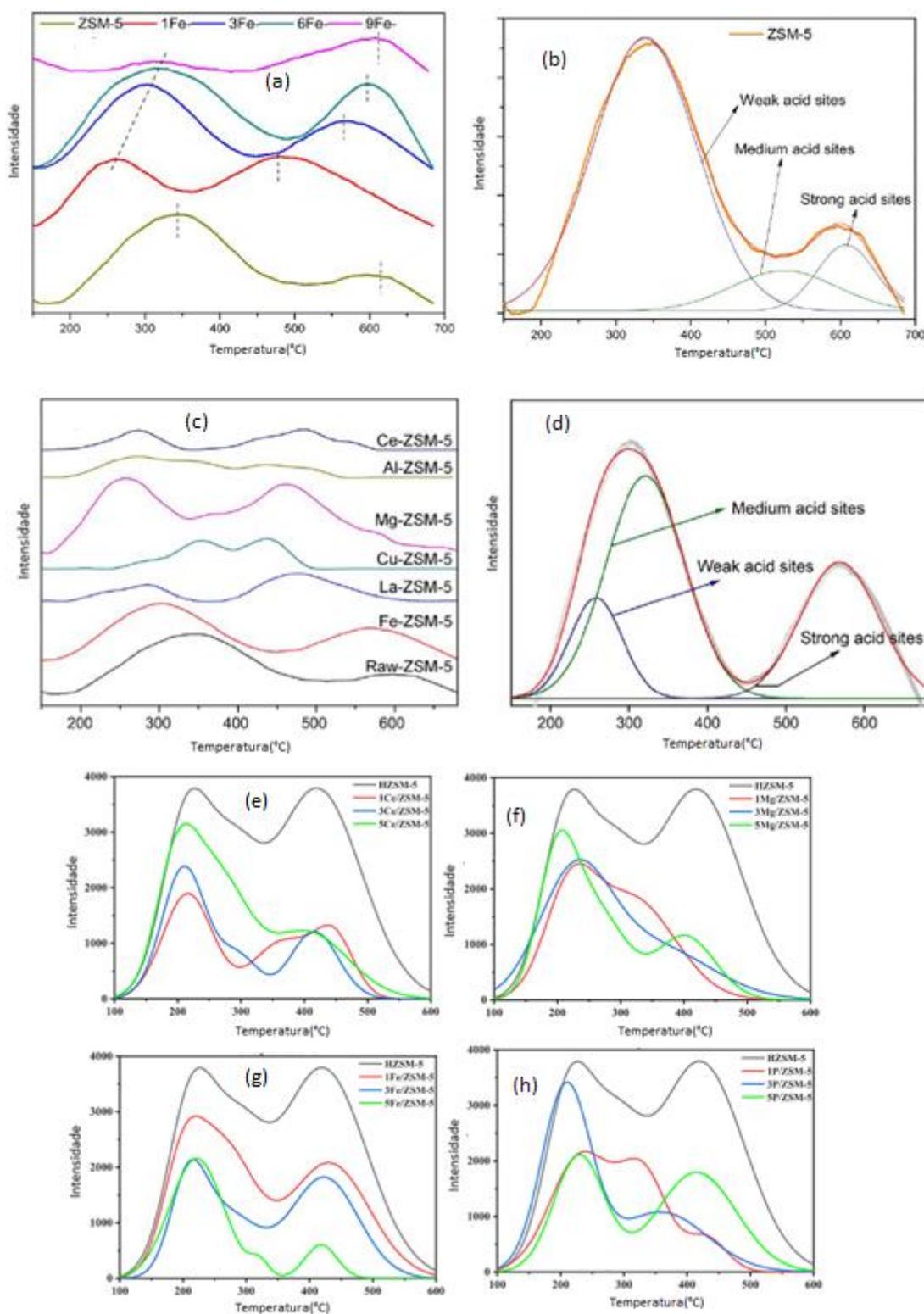


Fonte: SHAO *et al.*, 2019, 2022; YANG *et al.*, 2019.

4.1.2 Análise de DTP-NH₃

Na Figura 12 é ilustrado os resultados de DTP-NH₃ da ZSM-5 e HZSM-5 bruta e suas modificações realizados por SHAO *et al.* (2019, 2022) e YANG *et al.* (2019). Os perfis NH₃-DTP mostraram dois picos distintos com diferentes forças. O primeiro pico correspondeu aos sítios ácidos fracos em cerca de 300°C e o segundo pico foi atribuído à dessorção de NH₃ de sítios de ácidos fortes. Na Figura 12(c) os sítios ácidos totais dos catalisadores ZSM-5 aumentaram após a modificação, exceto com Al. Sítios de ácido médio, localizado na intersecção entre os sítios de ácido forte e fraco, influenciam significativamente a conversão em olefinas (GONG *et al.*, 2011). Além disso, a modificação do metal diminuiu os sítios ácidos fracos, acompanhados pelo aumento dos sítios ácidos médios e fortes.

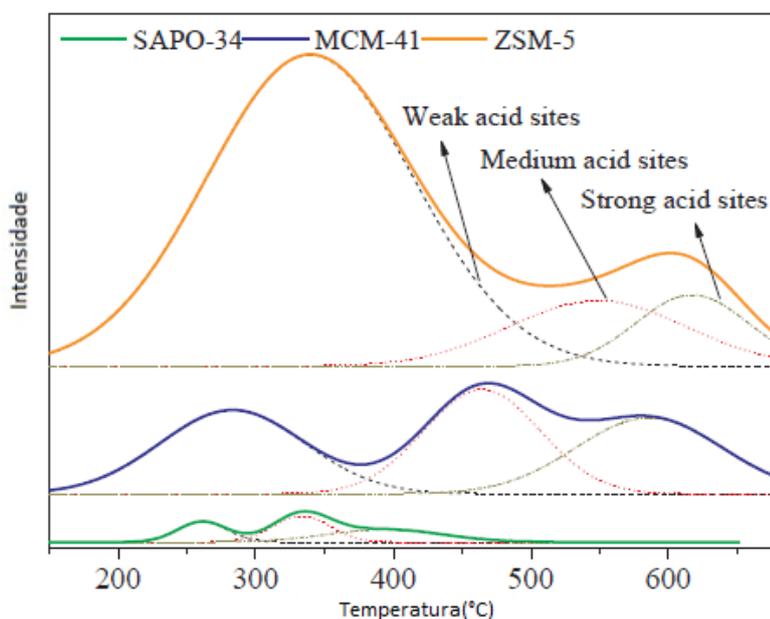
Figura 12: Análise de DTP-NH₃ da ZSM-5 e HZSM-5 bruta e suas modificações. (a) Modificado por cargas de Fe, (b) ajuste gaussiano de perfis ZSM-5, (c) modificado por Ce, Al, Mg, Cu, La, Fe, (d) ajuste de pico gaussiano de curvas NH₃-TPD de Fe-ZSM-5, (e) modificado por Ce, (g) modificado por cargas de Mg, (f) modificado por cargas de Fe, (h) modificado por cargas P.



Fonte: SHAO *et al.*, 2019, 2022; YANG *et al.*, 2019.

A Figura 13 apresenta os resultados de ZSM-5, SAPO-34 e MCM-41 realizados por YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.* (2019), que mostraram diferentes níveis de acidez total, onde foi observado que ZSM-5 apresentou maior acidez total na Tabela 8. A presença de sítios ácidos pode favorecer a formação de hidrocarbonetos, mas a maior acidez não indica necessariamente uma conversão mais eficiente da biomassa. A intensidade da curva de adsorção do MCM-41 foi maior do que a do SAPO-34, apesar da menor acidez total. ZSM-5 apresentou a maior quantidade de sítios ácidos fracos e a menor quantidade de sítios ácidos médios e fortes, enquanto SAPO-34 apresentou as maiores quantidades de sítios ácidos médios e fortes e a menor quantidade de sítios ácidos fracos.

Figura 13: Perfis de NH₃-DTP da SAPO-34, MCM-41 e ZSM-5.



Fonte: YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.*, 2019.

Os valores das porcentagens de sítios ácidos em diferentes catalisadores podem ser conferidos na Tabela 7.

Tabela 7: Porcentagem de sítios ácidos em diferentes catalisadores.

Catalisador	Sítios ácidos fracos	Sítios de ácido médio	Sítios de ácidos fortes	Referências
ZSM-5	78.03	11.5	10.47	ZHANG, YANG, <i>et al.</i> , 2018
1Fe/ZSM5	2.44	30.72	66.84	
3Fe/ZSM5	15.72	52.47	31.8	
6Fe/ZSM5	2.96	31.09	65.95	
9Fe/ZSM5	18.34	36.45	45.22	
HZSM-5	27.88	15.52	56.6	SHAO <i>et al.</i> , 2019
1Ce/ZSM5	47.64	32.14	20.21	
3Ce/ZSM5	54.12	15.57	30.3	
5Ce/ZSM5	28.28	40.2	31.52	
1Mg/ZSM5	35.67	64.33	0	
3Mg/ZSM5	57.65	40.13	2.22	
5Mg/ZSM5	35.64	37.1	27.25	
1Fe/ZSM5	16.84	39.08	44.06	
3Fe/ZSM5	23.56	26.9	49.54	
5Fe/ZSM5	88.78	3.48	13.74	
1P/ZSM5	54.69	35.12	10.19	
3P/ZSM5	46.38	52.63	0.99	
5P/ZSM5	42.46	57.44	0	

Fonte: Autoria própria, 2023.

A acidez em diferentes catalisadores pode ser conferida na Tabela 8.

Tabela 8: Acidez de diferentes catalisadores em diferentes sítios.

Catalisador	Acidez total (mmol/g)	Sítios ácidos fracos (mmol/g)	Sítios de ácido médio (mmol/g)	Sítios de ácidos fortes (mmol/g)	Referências
ZSM-5	59.61	42.05	6.32	10.94	SHAO <i>et al.</i> , 2022
Fe-ZSM-5	67.15	32.98	10.33	23.84	
La-ZSM-5	64.59	7.43	12.1	45.06	
Cu-ZSM-5	70.28	3.97	36.18	30.14	
Mg-ZSM-5	62.68	18.22	10.02	34.44	
Al-ZSM-5	57.3	25.4	13.78	18.11	
Ce-ZSM-5	66.71	15.66	10.86	40.18	
SAPO-34	23.23	5.96	8.65	8.61	YANG, SHAO, YANG, ZENG, <i>et al.</i> , 2019
ZSM-5	50.61	38.84	6.95	4.82	
MCM-41	21.36	7.31	7.32	6.73	

Fonte: Autoria própria, 2023.

4.1.3 Análise BET

A Tabela 9 apresenta os resultados das análises BET realizadas por ZHANG, YANG, *et al.* (2018), YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.* (2019) e SHAO *et al.* (2019, 2022). Houve uma redução da superfície da ZSM-5 bruta com a impregnação de Fe, também foi observado a redução da área superficial de microporos e os volumes totais de poros e microporos. Foi verificado que 9Fe/ZSM5 aumentou a área de superfície, no entanto a superfície de microporos diminuiu. O diâmetro médio de poro diminui na ordem de CaO, MCM-41, ZSM-5 e SAPO-34. MCM-41 teve a maior área superficial total, volume total de poros e volume de microporos, enquanto SAPO-34 apresentou a maior área superficial de microporos. ZSM-5 quando comparada a MCM-41 e SAPO-34 apresentou menor área superficial total e de microporos, assim como menor volume de poro total e microporos. As características de área superficial e volume de CaO foram diferentes, com nenhuma área e volume de microporos medidos e uma área superficial total e volume de poros muito menores. A HZSM-5 com as modificações, foi alterada da mesma maneira que a ZSM-5 com impregnação de Fe, entretanto o P teve uma tendência diferente quando sua carga aumentou, na qual a área superficial começou a aumentar em uma carga de 5%, enquanto que a de outros metais diminuiu ainda mais, o que indica que um efeito de ativação pode ocorrer com um aumento da carga. Isso pode ser devido ao fato de que o P existe principalmente na forma de H₃PO₄, que pode corroer a parede do poro e produzir novos microporos, aumentando assim a área superficial e o volume de microporo.

A área superficial BET da ZSM-5 bruta do artigo B (SHAO *et al.*, 2022) reduziu com a adição de diferentes metais. Ce e Mg apresentaram áreas superficiais relativamente baixas, de apenas 257,7 e 261,5 m²/g, respectivamente. A área superficial de microporos e o volume de microporos de Mg-ZSM-5 e Al-ZSM-5 diminuíram significativamente em comparação com a da ZSM-5 bruta. No entanto, diâmetro médios dos poros de Mg-ZSM-5 aumentaram

significativamente, o que pode ser atribuído à dispersão de Mg resultando na formação de estruturas mesoporosas e macroporosas.

Tabela 9: Análise BET dos catalisadores.

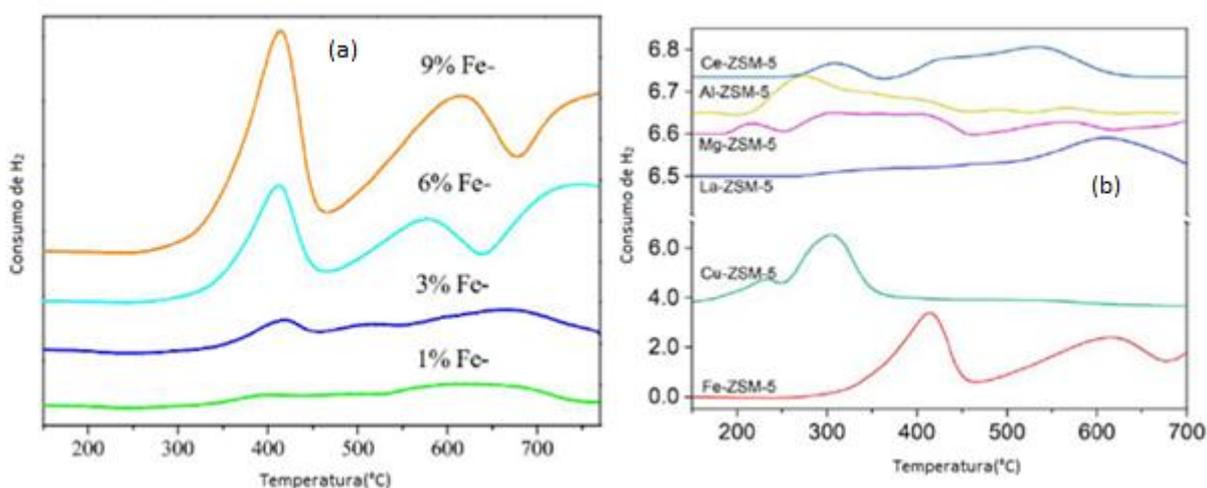
Catalisadores	Área de superfície (m ² /g)	Área de superfície de microporos (m ² /g)	Área de superfície externa (m ² /g)	Volum e de poro total (cm ³ /g)	Volume de microporos (cm ³ /g)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Referências
ZSM-5	363,7	310,51	53,2	0,184	0,129	3,494	ZHANG, YANG, <i>et al.</i> , 2018
1%-Fe	361,4	309,09	52,3	0,165	0,127	3,472	
3%-Fe	356,9	302,51	54,4	0,160	0,120	3,431	
6%-Fe	357,4	301,60	55,8	0,156	0,120	3,46	
9%-Fe	372,1	301,52	69,6	0,165	0,121	3,558	
SAPO-34	529,57	512,61	16,96	0,294	0,286	1,89	YANG, SHAO, YANG, ZENG, <i>et al.</i> , 2019
ZSM-5	363,7	310,51	53,2	0,184	0,129	3,49	
MCM-41	767,27	439,04	328,23	0,8	0,356	4,19	
CaO	47,65	0	47,65	0,065	0	5,48	
HZSM-5	330,32	-	-	-	0,091	4,08	SHAO <i>et al.</i> , 2019
1Ce/ZSM5	321,02	-	-	-	0,088	3,95	
3Ce/ZSM5	319,8	-	-	-	0,086	3,92	
5Ce/ZSM5	317,27	-	-	-	0,083	3,89	
1Mg/ZSM5	294,28	-	-	-	0,083	3,98	
3Mg/ZSM5	279,03	-	-	-	0,075	3,95	
5Mg/ZSM5	260,28	-	-	-	0,068	3,92	
1Fe/ZSM5	287,55	-	-	-	0,085	3,89	
3Fe/ZSM5	280,85	-	-	-	0,081	3,9	
5Fe/ZSM5	275,7	-	-	-	0,076	3,98	
1P/ZSM5	287,83	-	-	-	0,087	4,02	
3P/ZSM5	279,64	-	-	-	0,089	3,99	
5P/ZSM5	310,43	-	-	-	0,095	3,96	
ZSM-5	279,688	147,527	-	0,258	0,076	3,697	SHAO <i>et al.</i> , 2022
Fe-ZSM-5	269,816	127,383	-	0,238	0,066	3,521	
La-ZSM-5	268,155	138,617	-	0,251	0,07	3,745	
Cu-ZSM-5	276,689	122,094	-	0,261	0,063	3,77	
Mg-ZSM-5	261,472	105,828	-	0,266	0,053	4,068	
Al-ZSM-5	265,889	100,94	-	0,237	0,052	3,569	
Ce-ZSM-5	257,697	107,816	-	0,25	0,055	3,887	

Fonte: Autoria própria, 2023.

4.1.4 Análise H₂-TPR

Os perfis de TPR obtidos pelos autores SHAO *et al* (2022) e YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al* (2019) para os catalisadores de ZSM-5 modificados com Fe são mostrados na figura 14, onde a redutibilidade das espécies de Fe foi explorada por meio de gráficos de absorção de H₂. Como mostrado, todos os catalisadores Fe/ZSM-5 exibiram três zonas de consumo de hidrogênio em 350°C–450°C, 500°C–650°C e nas temperaturas acima de 700. Essas zonas podem ser atribuídas à redução de Fe₂O₃ (Fe³⁺) em Fe₃O₄ (Fe²⁺) em íons isolados, aglomerados oligoméricos ou partículas na, a redução de Fe₃O₄ (Fe²⁺) em FeO em aglomerados oligoméricos ou nanopartículas e a redução de FeOx após colapso da rede catalisadora, respectivamente (YANG, SHAO, YANG, YANG, *et al.*, 2019). Conforme a carga foi aumentada os perfis de TPR mudaram. Na figura 19 diferentes picos de redução podem ser encontrados. Os maiores consumos de H₂ foram obtidos pelo ZSM-5 modificado com Fe e Cu, enquanto os consumos de H₂ pelo ZSM-5 modificado com La, Mg, Al e Ce foram bem menores que os do ZSM-5 modificado com Fe e Cu.

Figura 14: H₂-TPR para diferentes modificadores em ZSM-5. (a) Modificado por cargas de Fe, (b) modificado por Ce, Al, Mg, La, Cu, Fe.



Fonte: SHAO *et al.*, 2022; YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al.*, 2019.

4.2 Características da pirólise catalítica

4.2.1 Efeitos da pirólise catalítica *in-situ* e *ex-situ*

A Tabela 10 apresenta a comparação da pirólise *in-situ* e *ex-situ* realizada por S. ZHANG *et al* (2018) por de celulose a 600°C com 3% Fe-ZSM-5 (relação catalisador/alimentação = 2) e taxa de gás de 100 mL/min.

Durante a pirólise catalítica *in-situ*, o rendimento total do gás em carbono foi de 21,56%, enquanto no processo *ex-situ* houve um aumento de 2,8%. O rendimento de olefinas totais aumentou significativamente de 5,84% para 6,98%, em comparação com o processo sem catalisador, que produziu apenas 1,5% de olefinas. Esse aumento na produção de olefinas pode ser atribuído ao tempo de reação dos voláteis com Fe/ZSM-5 durante a pirólise. Os vapores da pirólise entraram em contato com a superfície dos catalisadores Fe/ZSM-5, e os

compostos moleculares pequenos reagiram através de desidratação, descarbonilação, oligomerização e descarboxilação para produzir olefinas leves.

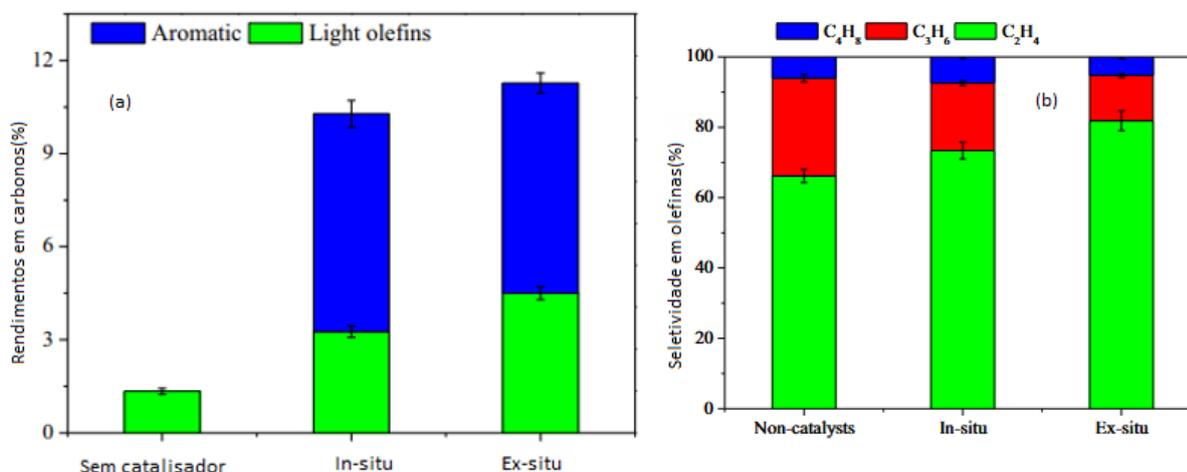
Tabela 10: Comparação entre pirólise catalítica *in-situ* e *ex-situ* de celulose a 600°C com 3% Fe.

Compostos	In-situ		Ex-situ
	Sem catalisador	Com catalisador	Com Catalisador
Rendimentos em massa (massa %)			
Char	15,33	14	15,08
Óleo	44,28	30	35,77
Gás	23,02	37,46	34,99
Rendimentos em massa de olefinas (% em massa)	1,12	4,36	5,22
Rendimentos em carbono de olefinas (C-mol%)			
C ₂ H ₄	1,11	3,29	4,46
C ₃ H ₆	0,14	2,39	2,01
C ₄ H ₈	0,25	0,15	0,5
Olefinas totais (C2-C4) (C-mol%)	1,5	5,84	6,98
Rendimento em carbono no produto gasoso (C-mol%)			
CO	7,29	9,29	10,36
CO ₂	4,43	5,04	5,4
CH ₄	1,14	1,23	1,46
Alcanos(C ₂ -C ₄)	0,13	0,16	0,16
Total de produtos gasosos	14,49	21,56	24,36

Fonte: Adaptado S. ZHANG *et al.*, 2018.

A Figura 15 apresenta os resultados para pirólise *in-situ* e *ex-situ* da hemicelulose realizadas por YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al* (2019), as condições do processo são as mesmas da celulose apresentada anteriormente. Os autores encontraram um aumento nas olefinas com catalisador no processo *ex-situ*, assim como também houve um aumento na produção de aromáticos. O rendimento de olefinas leves em *ex-situ* foi de 4,50%, já do processo de *in-situ* foi de 3,26%.

Figura 15: (a) Comparação entre pirólise catalítica *in-situ* e *ex-situ* de hemicelulose; (b) rendimentos em olefinas.



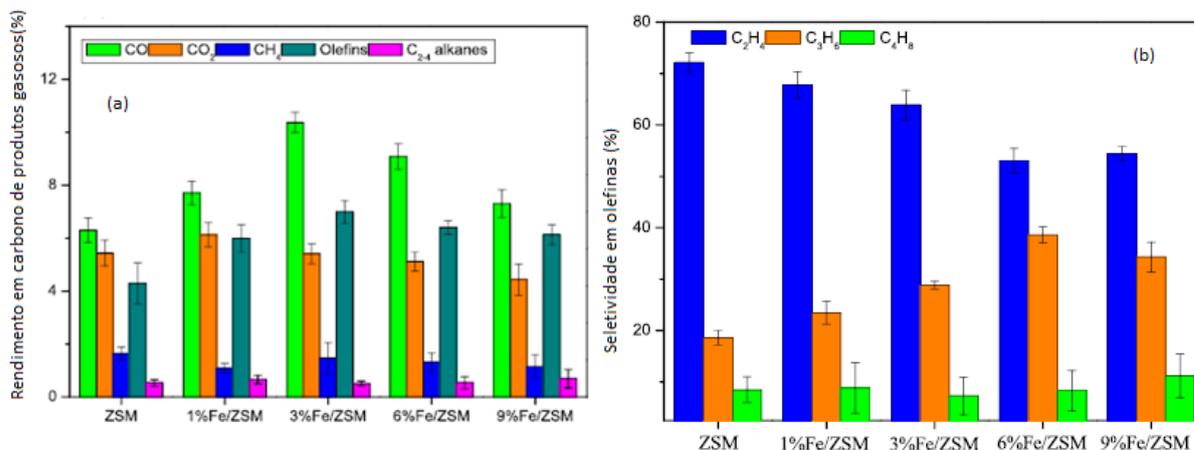
Fonte: YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al.*, 2019.

4.2.2 Efeito do modificador de zeólita

O efeito da carga de Fe no ZSM-5 para a produção de olefinas leves a partir da pirólise de celulose durante o processo *ex-situ* foi estudado por ZHANG, YANG, *et al* (2018) é mostrado nas Figura 16. Com o aumento da carga de Fe, o rendimento dos produtos gasosos foi aumentado até o 3% de Fe onde atingiu seu máximo, já o rendimento do óleo teve uma queda considerável de atingindo seu menor valor até a carga de 3% de Fe e depois aumentou ligeiramente, enquanto o rendimento de carvão foi diminuído suavemente. Além disso, o rendimento de carbono das olefinas leves também atingiu o máximo com 3% de carga de Fe.

De acordo com os resultados da caracterização do catalisador obtidos pelos autores, a impregnação do Fe do catalisador pode aperfeiçoar a distribuição da força de sítios ácidos no catalisador. A adição de Fe no catalisador ZSM-5 variou a distribuição da força ácida do catalisador e resultou no aumento em sítios ácidos médios, que foi adequado para converter voláteis em olefinas leves, e obteve o maior rendimento em 3% de carga de Fe. No entanto, os sítios ácidos totais na zeólita podem diminuir com o aumento da carga de Fe e podem resultar em menos conversão de voláteis em olefinas.

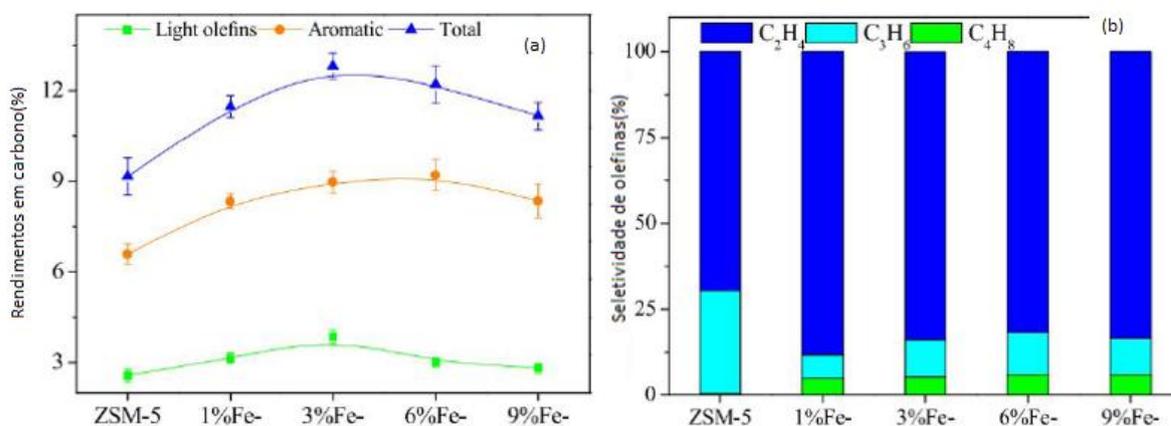
Figura 16: (a) Rendimentos em carbono de produtos gasosos, (b) seletividade em olefinas.



Fonte: ZHANG, YANG, *et al.*, 2018.

Os resultados do efeito do catalisador na lignina são apresentados na Figura 17, mostrando um baixo rendimento de olefinas leves, estudados por YANG, SHAO, YANG, YANG, *et al.* (2019). A Figura 17(a) ilustra que o catalisador modificado por 3% de Fe apresentou o maior rendimento de olefinas leves e compostos aromáticos, respectivamente, confirmando eficiência na geração de hidrocarbonetos. De acordo com os resultados de NH₃-TPD, previamente apresentados, a acidez total dos catalisadores Fe/ZSM-5 aumentou com o aumento da carga de Fe, embora a acidez mais alta tenha sido obtida para o catalisador contendo 6% de Fe. Dessa forma, os sítios ácidos abundantes nesse catalisador poderiam promover a conversão de produtos intermediários oxigenados em olefinas leves, seguida por ciclização e aromatização para dar produtos aromáticos, explicando o maior rendimento aromático obtido para uma carga de Fe de 6%. O fato de que as olefinas são geradas em sítios ácidos de média força confere com o maior rendimento encontrado no catalisador modificado por 3% de Fe. Além disso, os resultados de H₂-TPR confirmaram que a geração de maiores quantidades de Fe₃O₄ nas superfícies do catalisador inibiu a redução das espécies de ferro nos catalisadores ZSM-5 modificados por 6% e 9% de Fe, o que reduziu sua atividade catalítica.

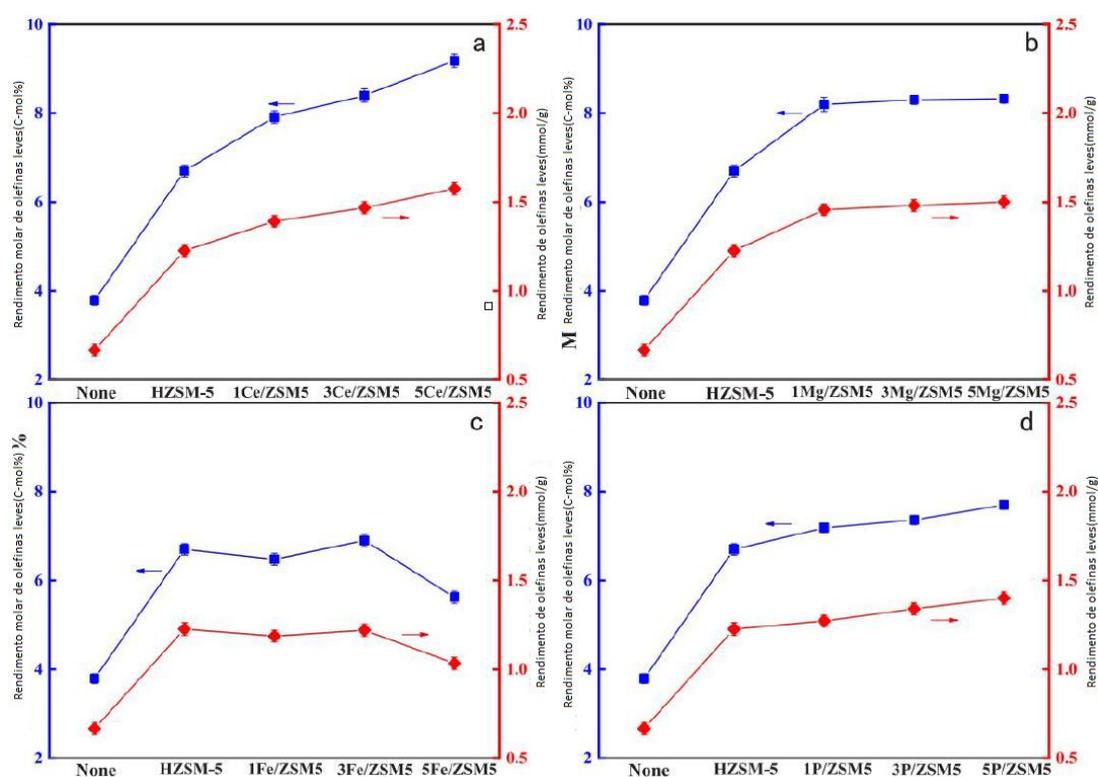
Figura 17: Pirólise catalítica da lignina. (a) rendimentos em carbono, (b) seletividade em olefinas.



Fonte: YANG, SHAO, YANG, YANG, *et al.*, 2019.

A Figura 18 ilustra o efeito dos modificadores no rendimento de olefinas leves para palha de trigo estudados por SHAO *et al.* (2019). Salvo o Fe, as modificações de HZSM-5 resultaram em um notável aumento no rendimento de olefinas. Ce teve um aumento elevado, já Mg teve pouca alteração com aumento de carga. O rendimento máximo foi obtido com 5Ce/ZSM-5, seguido por 5Mg/ZSM-5 e 5P/ZSM-5. Porém, a modificação com Fe apresentou uma tendência totalmente diferente dos outros modificadores, reduzindo o rendimento em 5Fe em comparação com HZSM-5, já o 3Fe manteve o mesmo rendimento que a zeólita bruta. Apesar disso, a ordem decrescente de efeitos dos modificadores no rendimento de palha de trigo foi Ce, Mg, P e Fe.

Figura 18: Efeito de modificadores no rendimento de olefinas leves (a) modificado por Ce, (b) modificado por Mg, (c) modificado por Fe e (d) modificado por P.



Fonte: SHAO *et al.*, 2019

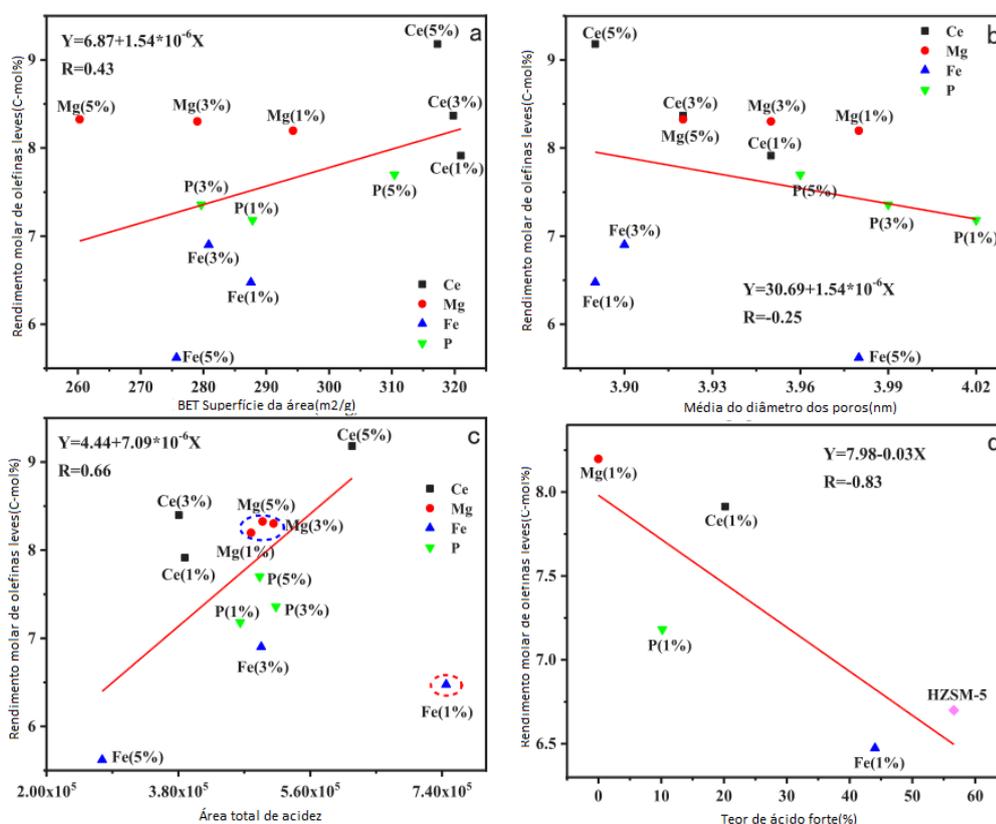
Na Figura 19 é ilustrada a correlação entre rendimento de olefinas e estrutura de poros e acidez do catalisador. Para Ce/ZSM-5, a área superficial BET reduz ligeiramente com o aumento da carga de Ce, mas o rendimento de olefinas leves aumenta acentuadamente. Foi possível observar que quanto menor tamanho médio de poros e a maior acidez, maior o rendimento. A introdução de Ce pode formar outro sítio ativo e inibir a reação de transferência de hidrogênio (XU *et al.*, 2013).

Os autores encontraram que para Mg/ZSM-5, sua área superficial BET e o tamanho médio de poro diminuem com o aumento da carga, enquanto a quantidade total de ácido permanece quase inalterado. Entretanto isso não ocorre com Fe e isso pode estar relacionado ao maior teor de ácido forte como é ilustrado na Figura 19(d), uma vez que o ácido forte promove a transferência de hidrogênio e a formação de coque, resultando em uma

diminuição no rendimento de olefinas leves. Além disso, a distribuição de Fe na superfície do catalisador é um fator crítico para a atividade catalítica.

A partir da correlação apresentada, o rendimento de olefinas leves foi positivo com a quantidade total de ácido dos catalisadores e um tamanho de poro médio menor é benéfico para a produção de olefinas leves.

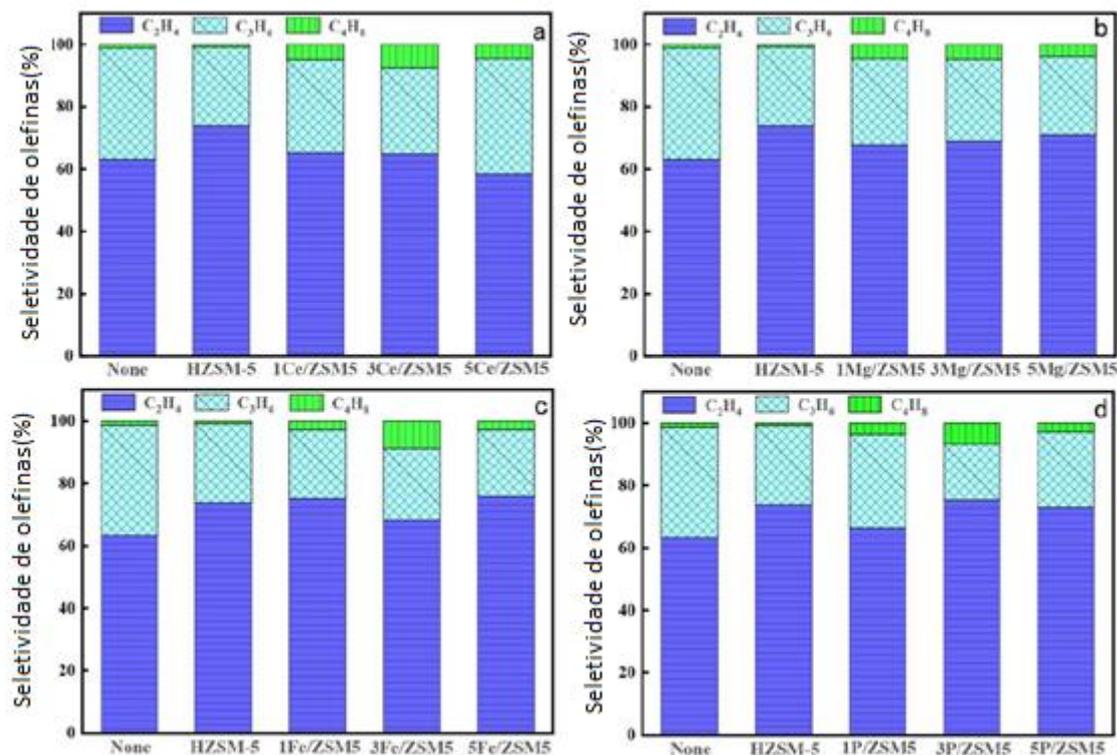
Figura 19: Correlação entre rendimento de olefinas leves e estrutura de poros e acidez do catalisador na HZSM-5 e suas modificações. (a) Correlação com superfície da área, (b) correlação com a média do diâmetro dos poros, (c) correlação com área total de acidez e (d) correlação com teor de ácido forte.



Fonte: SHAO *et al.*, 2019.

A Figura 20 mostra como os modificadores afetam a seletividade das olefinas leves produzidas a partir da palha de trigo por pirólise catalítica estudadas por SHAO *et al.* (2019). A seletividade de C_2H_4 é a mais alta e a porcentagem de C_4H_8 é a menor. Todas as modificações, exceto a modificação por Fe, melhoram a seletividade de C_3H_6 e C_4H_8 em comparação com HZSM-5. O aumento da seletividade de C_3H_6 e C_4H_8 pode ser atribuído ao aumento do caminho de difusão dos componentes ativos suportados adsorvidos no canal do catalisador. A diminuição na quantidade total de ácido da modificação por Fe inibe a conversão adicional de C_2H_4 e, assim, aumenta sua seletividade.

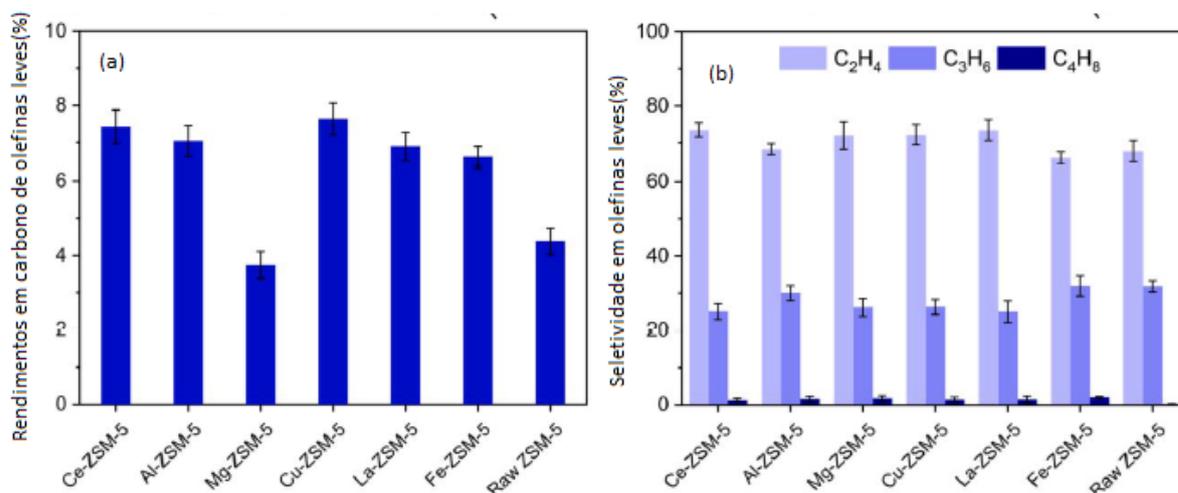
Figura 20: Efeito de modificadores na HZSM-5 na seletividade de olefinas leves (a) modificado por Ce, (b) modificado por Mg, (c) modificado por Fe e (d) modificado por P.



Fonte: SHAO *et al.*, 2019.

Os autores encontraram que os rendimentos de carbono das olefinas leves da pirólise da celulose por ZSM-5 modificada por metais são mostrados na Figura 21. Salvo o Mg/ZSM-5, outros catalisadores modificados por metais promovem a geração de olefinas leves. Cu/ZSM-5 resultou no maior rendimento em carbono de olefinas leves. O ZSM-5 modificado com Cu teve os menores sítios ácidos fracos, os mais sítios ácidos médios e acidez total, o que facilitou a conversão de compostos oxigenados em olefinas leves. Enquanto para o Mg-ZSM-5, teve um grande diâmetro médio de poro, o que não é propício para a produção de olefinas leves.

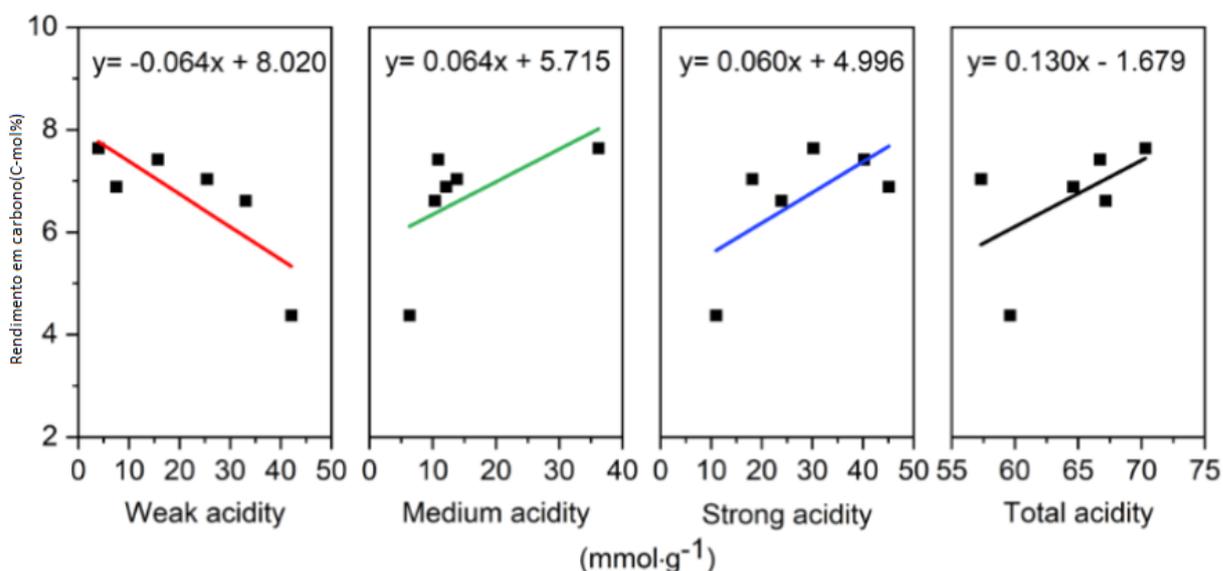
Figura 21: (a) rendimentos em carbono de olefinas leves e (b) seletividade de olefinas leve sobre diferentes ZSM-5 modificados com metal.



Fonte: SHAO *et al.*, 2022.

Como apresentado no processo das palhas de trigo realizados por SHAO *et al.* (2022), a introdução de diferentes metais resultou em novas formações de sítios ácidos totais, acompanhadas por novas distribuições de sítios ácidos fracos, médios e fortes. Como mostrado na Figura 22, com o aumento dos sítios ácidos fracos em ZSM-5, o rendimento de olefinas leves diminuiu, mostrando um efeito inibitório. Já com mais sítios ácidos médios e fortes, os rendimentos aumentam, indicando que mais sítios ativos médios e fortes foram úteis para a produção de olefinas leves.

Figura 22: Correlação da acidez de ZSM-5 e rendimento de olefinas leves.

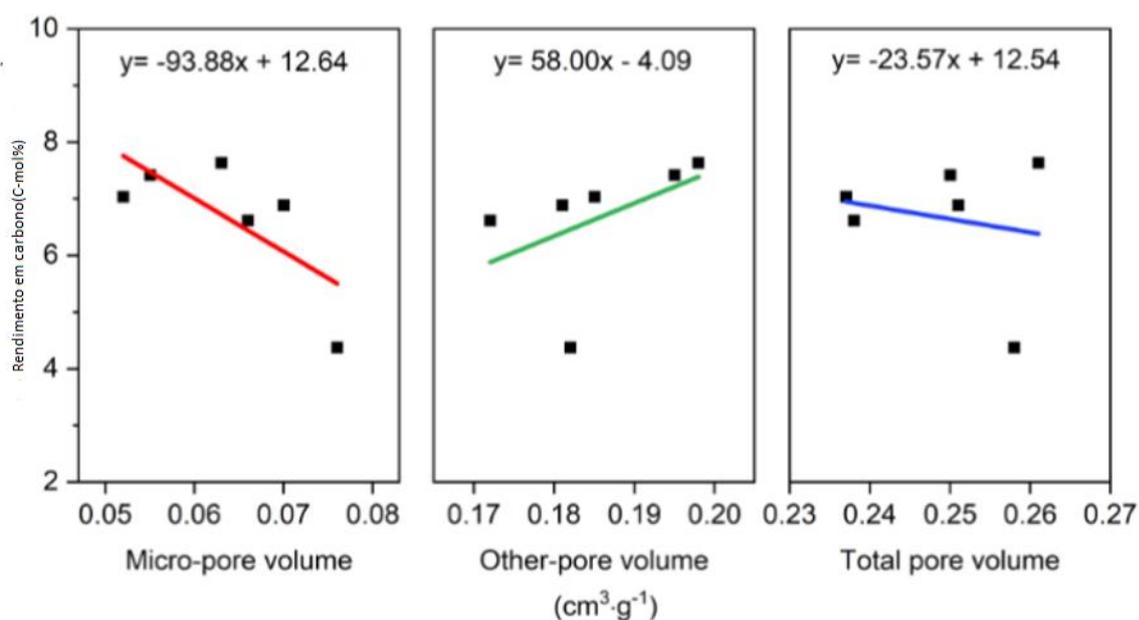


Fonte: SHAO *et al.*, 2022.

A modificação também trouxe mudanças no volume de poros do ZSM-5 como é mostrado na correlação de poros na Figura 23, envolvendo a evolução de microporos e outros tipos de

poros além dos microporos. Com o aumento do volume de microporos, o rendimento de olefinas leves diminui, mostrando um efeito inibitório. À medida que o volume de outros poros aumenta, o rendimento aumenta, mostrando um efeito promotor relacionado à rápida transferência de massa de moléculas voláteis primárias e fornecimento de sítios de reação (ZHAO *et al.*, 2019). Já com um volume de poros total maior, o rendimento de olefinas leves diminui, é possível verificar que o volume de outros poros tem o maior efeito, neste caso para aumentar o rendimento de olefinas leves, o volume de microporos deve ser reduzido, enquanto o volume de outros poros deve ser aumentado.

Figura 23: Correlação do volume de poros ZSM-5 e rendimento de olefinas leves.



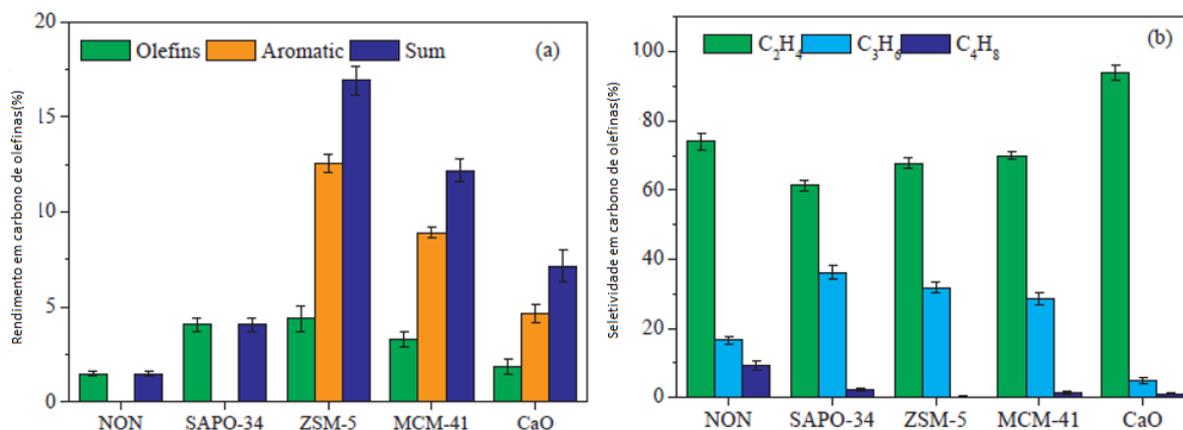
Fonte: SHAO *et al.*, 2022.

4.2.3 Efeitos da dupla catálise com SAPO-34, ZSM-5, MCM-41 e CaO

Os autores YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.* (2019) estudaram o efeito de catalisadores com diferentes tamanhos de poro (SAPO-34, ZSM-5, MCM-41 e CaO) na conversão de celulose em olefinas leves. Nesse processo foi combinado um catalisador macroporoso (CaO) ou catalisador mesoporoso (MCM-41) com catalisadores de zeólita microporosos (ZSM-5 ou SAPO-34), ou seja, nesse processo os produtos da pirólise passaram por duas zonas de catalisadores.

Conforme mostrado na Figura 24(b), C₂H₄ e C₃H₆ foram predominantes com uma seletividade total para olefinas leves. Em comparação com a pirólise não catalítica, a seletividade para C₂H₄ aumentou significativamente usando o catalisador CaO, enquanto diminuiu usando MCM-41, ZSM-5 e SAPO-34. É possível observar que a seletividade para C₄H₈ diminuiu usando todos os catalisadores. Entre os quatro catalisadores, a maior seletividade para C₂H₄ foi obtida usando CaO, seguido por MCM-41, ZSM-5 e SAPO-34, o que foi consistente com a sequência do diâmetro médio do tamanho dos poros dos catalisadores, acompanhado da diminuição da seletividade para C₃H₆.

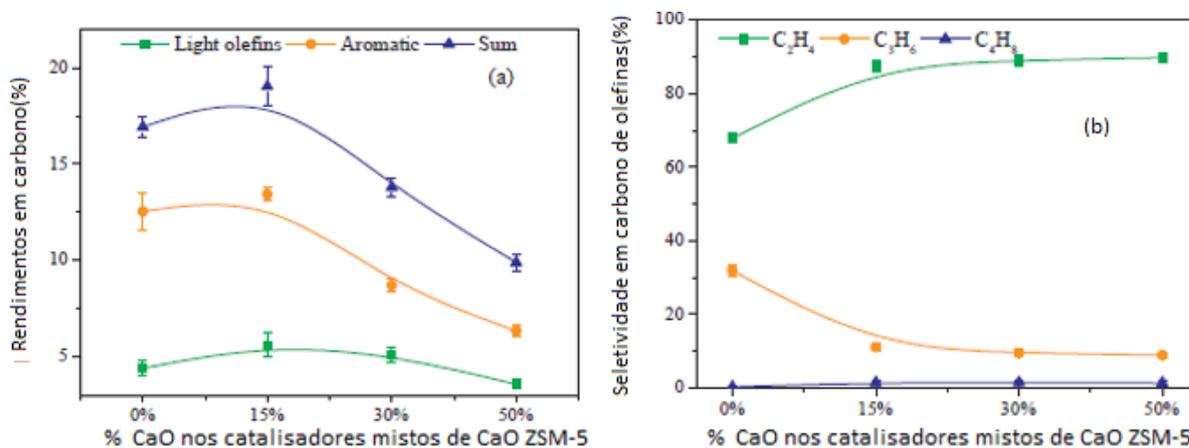
Figura 24: Os rendimentos e a seletividade da pirólise de celulose sobre diferentes catalisadores. (a) Rendimento em carbono de olefinas, aromáticos e soma, (b) seletividade de olefinas.



Fonte: YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.*, 2019.

A Figura 25 mostra os rendimentos de produtos e seletividade para olefinas e aromáticos na pirólise catalítica rápida de celulose em um leito de catalisador duplo usando ZSM-5 com 0-50% CaO realizados por YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.* (2019). O rendimento de carbono de olefinas leves aumentou primeiro e depois diminuiu com o aumento do teor de CaO, indicando que a adição de CaO aumentou o craqueamento de grandes produtos intermediários e gerou uma concentração maior de pequenos produtos oxigenados que foram convertidos em olefinas leves. Quando o teor de CaO chegou a 50%, o rendimento de carbono de olefinas leves diminuiu rapidamente. Isso pode ter ocorrido devido aos sítios ácidos insuficientes da ZSM-5 para converter mais produtos intermediários oxigenados ou ao excesso de CaO que absorveu produtos intermediários carboxila e carbonila, inibindo a geração de ácido acético e fenóis. A seletividade para C₂H₄ aumentou com o aumento da fração de CaO, enquanto a seletividade para C₃H₆ diminuiu rapidamente devido ao efeito de craqueamento do CaO nos voláteis primários.

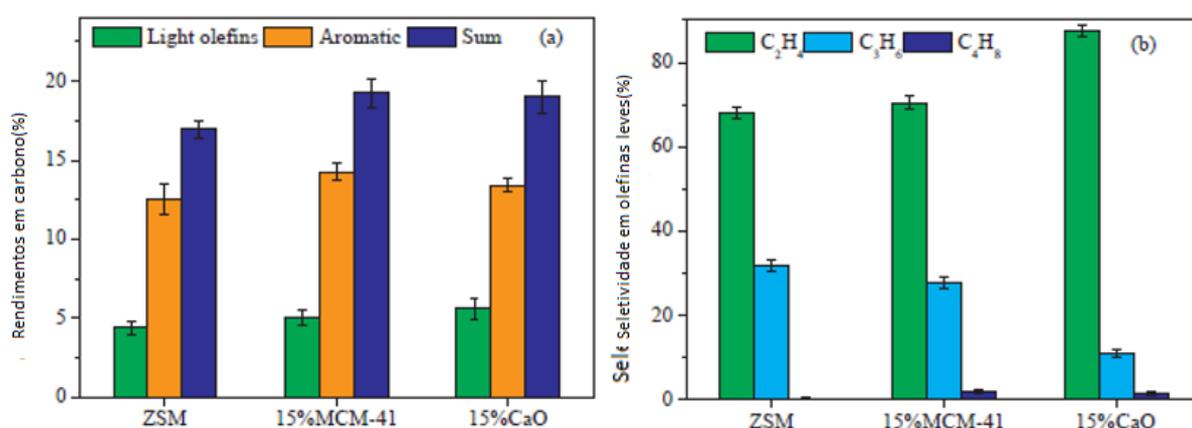
Figura 25: Os rendimentos ZSM-5 misturado com diferentes percentuais de CaO:(a) Rendimento em carbono de olefinas, aromáticos e soma, (b) seletividade de olefinas.



Fonte: YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.*, 2019.

A adição de MCM-41 ou CaO à ZSM-5 aumentou a produção de olefinas leves em 14% em comparação com o ZSM-5 puro, devido ao efeito de craqueamento nos compostos intermediários oxigenados de molécula grande. A seletividade para C_2H_4 aumentou com a adição de MCM-41 e CaO, sendo a adição de CaO mais eficiente. No entanto, a adição de MCM-41 resultou em uma seletividade menor para C_2H_4 . Esses resultados encontrados pelos autores YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.* (2019) são apresentados na Figura 26.

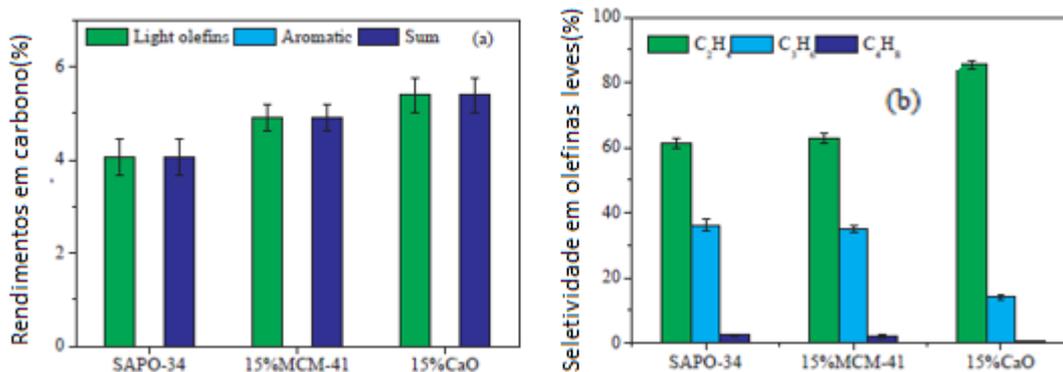
Figura 26: Rendimentos e a seletividade sobre ZSM-5 misturado com CaO e MCM-41. (a) Rendimento de carbono de olefinas, aromáticos e soma; (b) Seletividade de olefinas.



Fonte: YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.*, 2019.

Os resultados da adição de MCM-41 e CaO na pirólise catalítica de celulose sobre SAPO-34 realizados por YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.* (2019) é mostrado na Figura 27. Essa adição aumentou significativamente o rendimento de olefinas leves, enquanto o tamanho dos poros pequenos de SAPO-34 inibiu a geração de aromáticos nos sítios ácidos. Os rendimentos em carbono de olefinas leves foram de 4,82% e 5,36% com MCM-41 e CaO, um aumento de 21% e 33%, respectivamente, em comparação com a pirólise catalítica de SAPO-34 puro. Além disso, os rendimentos em carbono de olefinas leves com MCM-41 e CaO misturados com ZSM-5 foram ainda mais altos do que com SAPO-34.

Figura 27: Rendimento de produtos e a seletividade sobre SAPO-34 misturado com CaO e MCM-41. (a) Rendimento em carbono de olefinas, aromáticos e soma (b) Seletividade em olefinas.



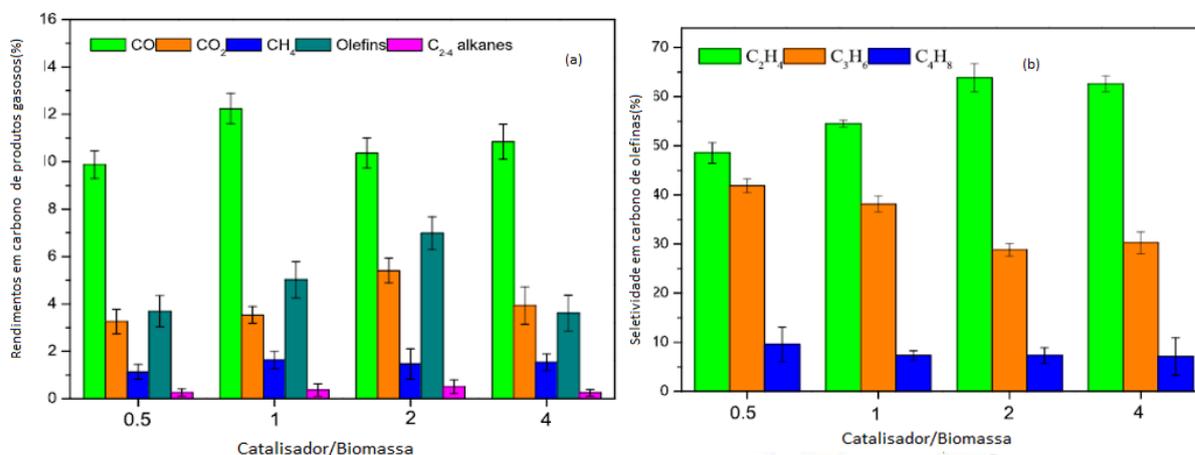
Fonte: YANG, SHAO, YANG, ZENG, *et al.*, 2019.

4.2.4 Efeito do razão catalisador

O efeito do catalisador Fe/ZSM-5 3% em relação a biomassa para produção de olefinas leves estudado por ZHANG, YANG, *et al* (2018) é apresentado na Figura 28. Com o aumento da relação do catalisador/biomassa, a conversão catalítica dos voláteis aumentou, o que resultou em maior rendimento de gás e menor rendimento de líquido. Os rendimentos de carbono das olefinas leves aumentaram de 3,6% para 6,98% com a relação catalisador/biomassa variando de 0,5 a 2. Entretanto, o rendimento em carbono das olefinas leves diminuiu para 3,6% quando a proporção foi aumentada para 4.

Uma razão maior de catalisador poderia promover o craqueamento de C₃H₆ e C₄H₈ na zeólita, o que resultaria num crescimento de C₂H₄ e uma diminuição de C₃H₆ e C₄H₈. Neste caso a razão ideal foi de 2 para catalisador/biomassa.

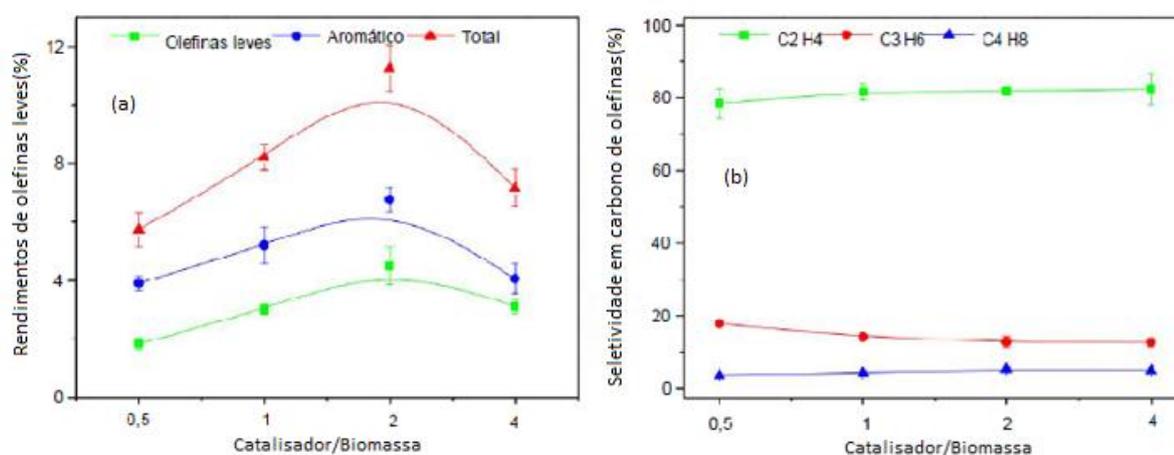
Figura 28: O efeito do catalisador à relação a biomassa na produção de olefinas leves da celulose sobre o catalisador de Fe/ZSM-5 de 3%. (a) Rendimento em carbono de produtos gasosos, (b) Seletividade de olefinas.



Fonte: ZHANG, YANG, *et al.*, 2018.

O efeito da proporção de catalisador/biomassa na distribuição da hemicelulose foi estudado por YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al* (2019) é apresentado na Figura 29. O catalisador é o mesmo apresentando anteriormente utilizado na celulose. Os rendimentos de olefinas leves aumentaram primeiro com aumento da proporção. O rendimento máximo também foi obtido com na proporção de 2 e o aumento de adicional na proporção levou a uma diminuição nas olefinas leves. Em altas proporções, o catalisador pode promover a conversão de olefinas leves em outros pequenos produtos gasosos. Nos resultados de GC-MS, na razão de 4, foram identificados produtos derivados do naftaleno (2-metinaftaleno e 2,7-dimetilnaftaleno).

Figura 29: Rendimento da hemicelulose em função do catalisador/biomassa em 3% de peso de Fe/ZSM-5. (a) Rendimentos de olefinas leves, (b) Seletividade em olefinas leves.



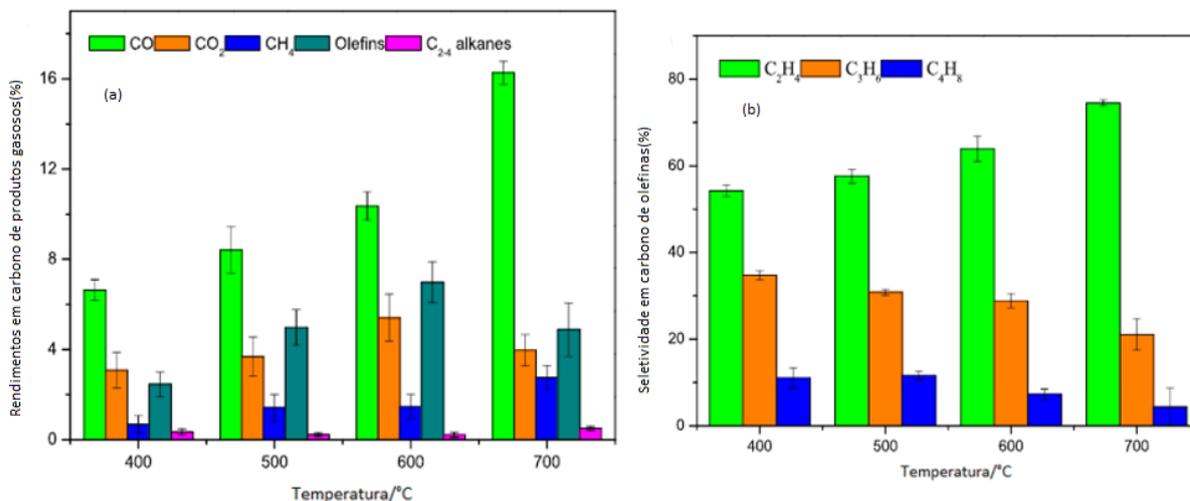
Fonte: YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al.*, 2019.

4.2.5 Efeito da temperatura de reação

Os rendimentos da pirólise para a conversão catalítica da celulose, sobre o catalisador de Fe/ZSM-5 de 3% em função da temperatura foram estudados por ZHANG, YANG, *et al.* (2018) são apresentados na Figura 30. Pode-se observar que a distribuição dos produtos foi influenciada significativamente pela temperatura.

Os principais produtos gasosos da pirólise catalítica da celulose são CO, olefinas C₂-C₄, alcanos, CO₂, CH₄ e C₂-C₄. O rendimento em carbono das olefinas leves foi aumentado de 2,8% para 6,9% à medida que a temperatura aumentou de 400°C para 600°C e diminuiu para 4,8% com o aumento adicional da temperatura para 700°C. É possível verificar que na temperatura acima de 600°C os rendimentos de carbono de CO e CH₄ foram aumentados. A Figura 30 (b) mostrou que a composição das olefinas leves também foi muito afetada pela temperatura. Com o aumento da temperatura, a seletividade do carbono de C₂H₄ aumentou diretamente, enquanto as de C₃H₆ e C₄H₈ diminuíram.

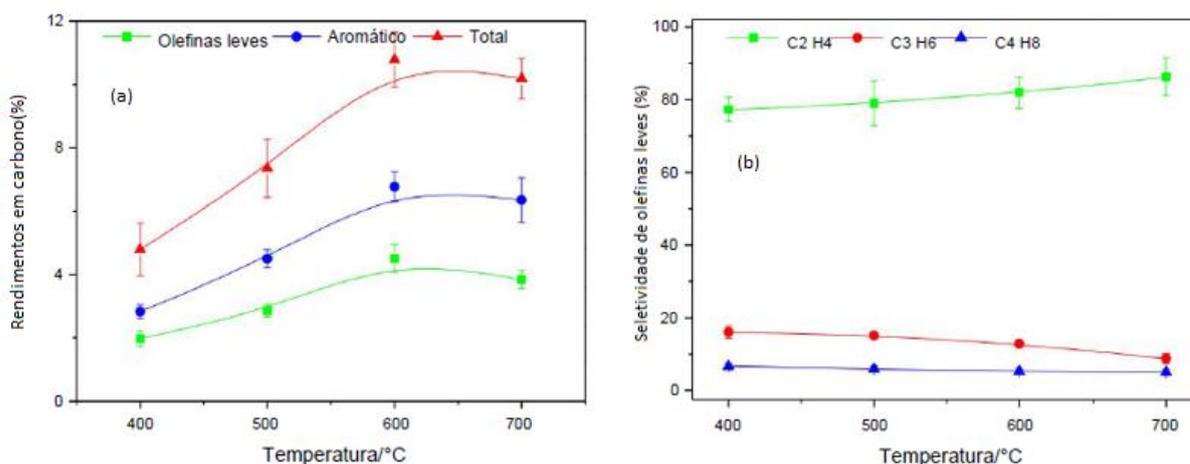
Figura 30: Rendimentos da pirólise para a conversão catalítica da celulose em função da temperatura. (a) Rendimentos dos produtos gasosos, (b) Seletividade das olefinas.



Fonte: ZHANG, YANG, *et al.*, 2018.

Na Figura 31 temos os efeitos da temperatura na pirólise catalítica da hemicelulose nas mesmas condições que a celulose estudado por YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al.* (2019). Neste caso o aumento da temperatura influenciou fortemente a produção de olefinas leves. Os rendimentos aumentaram até a temperatura 600°C, reduzindo quando atingindo 700°C.

Figura 31: Rendimentos da pirólise para a conversão catalítica da hemicelulose em função da temperatura. (a) Rendimentos em carbono, (b) seletividade das olefinas.

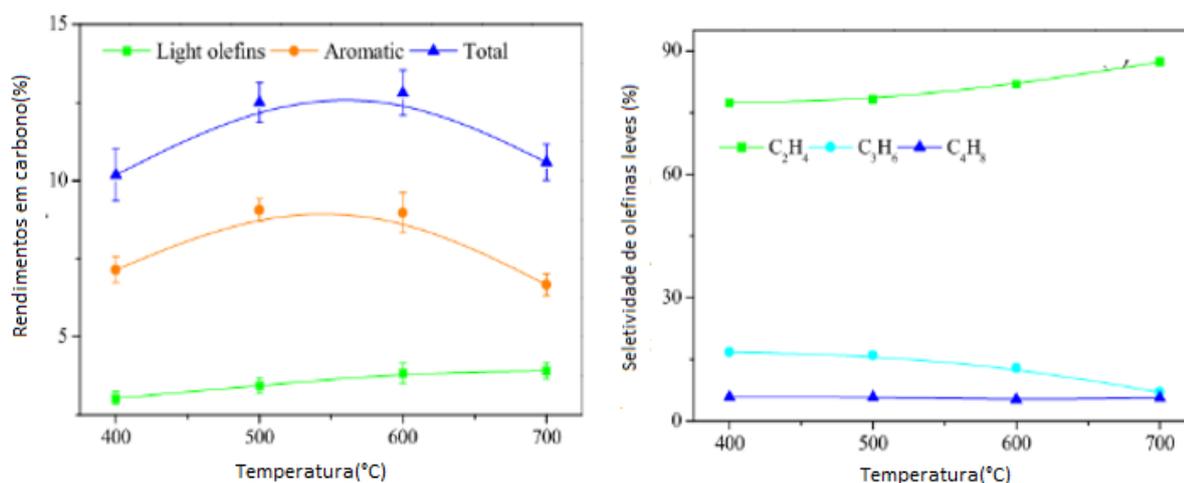


Fonte: YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al.*, 2019.

Nas mesmas condições realizadas por YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al.* (2019), a Figura 32 apresenta os resultados para a lignina estudada pelos mesmos autores anteriores. O rendimento em carbono das olefinas leves aumentou com a temperatura variando de 400 para 700°C. O aumento da temperatura promoveu o craqueamento secundário de C₃H₆ e C₄H₈, que por sua vez aumentou a seletividade para C₂H₄ e diminuiu aqueles para C₃H₆ e C₄H₈.

Diante dos dados encontrados por YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al.* (2019) e ZHANG, YANG, *et al.* (2018) é possível identificar que celulose, hemicelulose e lignina a seletividade de C_2H_4 aumenta inicialmente, porém diminui para C_3H_6 e C_4H_8 . A seletividade de C_2H_4 foi muito maior que a de C_3H_6 e C_4H_8 especialmente nas temperaturas mais altas (acima de $600^\circ C$) o que pode ser resultado da decomposição secundária de C_3H_6 e C_4H_8 para formar mais C_2H_4 . O aumento dos rendimentos de olefinas leves pode ser atribuídos a dois processos chaves. Primeiramente, altas temperaturas promoveram a reação secundária de voláteis de pirólise primária, gerando assim maiores quantidades de olefinas leves. Isto foi acompanhado pela formação de quantidades aumentadas de compostos oxigenados pequenos, que foram convertidos cataliticamente pelo 3 % Fe/ZSM-5 para produzir olefinas leves e produtos aromáticos.

Figura 32: Rendimentos da pirólise para a conversão catalítica da lignina em função da temperatura. (a) Rendimentos em carbono, (b) seletividade das olefinas.

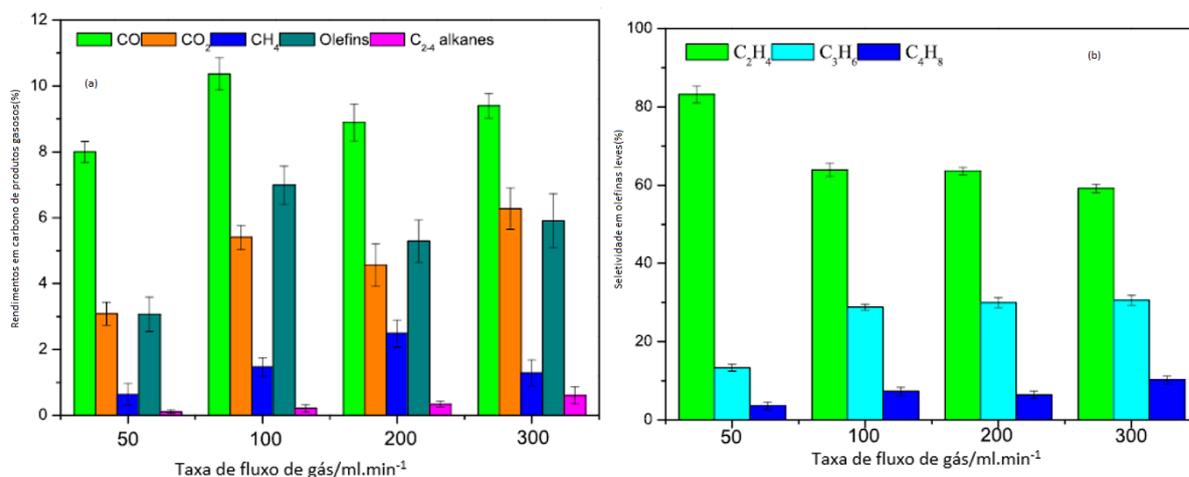


Fonte: YANG, SHAO, YANG, YANG, *et al.*, 2019.

4.2.6 Efeito do fluxo de gás durante a pirólise ex-situ

A Figura 33 mostra o efeito da taxa de fluxo de gás na produção de olefinas leves a partir de celulose sobre o catalisador 3% em peso de Fe/ZSM-5 estudados ZHANG, YANG, *et al.* (2018). Com o aumento da taxa de fluxo de gás de 50 ml/min para 100, 200 e 300 ml/min, o tempo de residência do gás diminuiu de 9,9 min para 4,9, 2,5 e 1,6 min, respectivamente. Com tempo de residência menor do gás, houve a redução da reação secundária dos voláteis, consequentemente, resultou em uma diminuição no rendimento do gás acompanhado por um aumento significativo no rendimento líquido. O rendimento de carbono de olefinas leves foi de 3,0% na taxa de fluxo de gás de 50 ml/min e atingiu o máximo de 6,9% a 100 ml/min. Enquanto o rendimento de carbono diminuiu para 5,9% com o aumento da taxa de fluxo de gás para 300 ml/min. Esses resultados podem ser explicados pelo fato de que os voláteis podem participar de reações secundárias antes de serem levados para a camada de catalisador. Uma vez que temos o tempo de reação muito longo com o catalisador, pode acontecer a obtenção de mais produtos gasosos de massa molecular pequena. Enquanto em uma taxa de fluxo de gás mais alta, o tempo de contato entre os voláteis e o catalisador é curto, a reação catalítica pode não ser completa, o que leva a baixos rendimentos em carbono de olefinas leves.

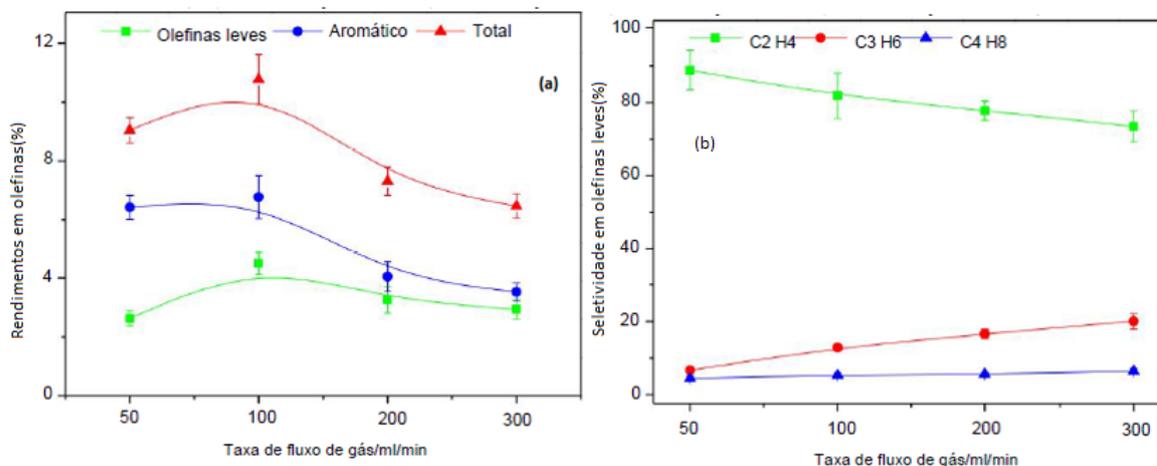
Figura 33: Efeito da taxa de fluxo de gás na pirólise da celulose sobre 3% Fe/ZSM-5. (a) Rendimentos dos produtos gasosos, (b) seletividade de olefinas leves.



Fonte: ZHANG, YANG, *et al.*, 2018.

Nas mesmas condições da celulose, a Figura 34 apresenta os resultados para hemicelulose. As olefinas leves aumentaram com o aumento da taxa de fluxo de gás de 50 para 100 mL/min. Porém quando o aumento se estendeu para 300 mL/min houve uma diminuição do rendimento de carbono. Com o aumento na taxa de fluxo de gás, a seletividade de C₂H₄ diminuiu e C₃H₆ aumentou, enquanto a de C₄H₈ permaneceu constante.

Figura 34: Efeito da taxa de fluxo de gás na pirólise da hemicelulose sobre 3% Fe/ZSM-5. (a) Rendimentos em olefinas, (b) seletividade de olefinas leves.



Fonte: YANG, SHAO, YANG, CHEN, *et al.*, 2019.

4.3 Resultados dos Rendimentos e Seletividade em olefinas

As diferenças entre a conversão catalítica de colmos de milho, hemicelulose, celulose e lignina e palhas de trigo são apresentadas na Tabela 11. Diferentes matérias-primas levaram a diferentes rendimentos em carbono dos produtos gasosos totais e de olefinas leves, uma vez que existem diversos intermediários da pirólise catalítica, além disso as olefinas vêm da quebra de subunidades. Moléculas de massa molecular pequena como contendo oxigênio, como álcoois e cetonas são facilmente adsorvidas pelos sítios ácidos do catalisador, já os compostos aromáticos são difíceis de entrar nos canais do catalisador. É notável que a modificação no catalisador de ZSM-5 traz resultados positivos para obtenção de olefinas leves. Com relação a temperatura os melhores rendimentos foram obtidos na temperatura de 600°C. Foi possível observar que a lignina teve o menor rendimento, isso demonstra o fato que a lignina possui uma alta complexidade e sua conversão em outros produtos é difícil, uma vez que entre as suas subunidades estão principalmente compostos fenólicos e alcatrão o que resulta em mais hidrocarbonetos aromáticos.

Tabela 11: Resultados dos rendimentos em carbono e seletividade em olefinas.

Artigo	Biomassa	Catalisador	Rendimento em Carbono de olefinas (C-mol%)	Seletividade em olefinas(C-mol%)			Referências
				C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	
B	Celulose	ZMS-BRUTA	4,3	≅ 69	32	≅2	SHAO <i>et al.</i> , 2022
		Cu/ZSM-5	7,64	72,2	26,38	≅2	
		Ce/ZSM-5	7,42	73,55	25,1	≅2	
		Al/ZSM-5	7,04	≅ 69	30	≅2	
		La/ZSM-5	6,89	≅ 72	24,9	≅2	
		Fe/ZSM-5	6,62	≅ 67	31,88	≅2	
		Mg/ZSM-5	3,75	≅ 72	26	≅2	
C	Hemicelulose	Fe/ZSM-5	4,5	≅ 81	≅14	≅5	YANG, SHAO, YANG, CHEN, <i>et al.</i> , 2019
D	Lignina	Fe/ZSM-5	3,75	≅83,5	≅11,5	≅5	YANG, SHAO, YANG, YANG, <i>et al.</i> , 2019
A	Talos de milho	Fe/ZSM-5	5,27	69,83	24,29	5,88	ZHANG, YANG, <i>et al.</i> , 2018
	Celulose		7,47	63,99	28,84	7,17	
	Hemicelulose		4,11	79	19,5	1,5	

	Lignina		1,39	82,61	12,32	5,07	
E	Palhas de trigo	5Ce/HZSM-5	9,18	≅ 59	≅36	≅5	SHAO <i>et al.</i> , 2019
F	Celulose	ZMS-5	4,39	68	30	2	YANG, SHAO, YANG, ZENG, <i>et al.</i> , 2019
		CaO	1,85	90	5	5	
		SAPO-34	4,05	61	36	3	
		MCM-41	3,9	70	28	2	

Fonte: Autoria própria, 2023

5 Conclusão e trabalhos futuros

Diante dos resultados obtidos na literatura sobre a área e acidez dos poros foi possível concluir que no geral, o rendimento de olefinas leves foi positivo com relação a quantidade de ácidos totais e o tamanho médio do poro. Uma razão de catalisador/biomassa acima de 1 e gás vazão de 100 mL/min se mostraram positivos para os rendimentos de olefinas. Processos *ex-situ* também geram rendimentos maiores, visto que no processo *in-situ* pode ocorrer dos gases não entrarem nos poros catalíticos.

Em suma, uma modificação apropriada, incluindo a seleção de um promotor adequado, a quantidade de carga e o método de modificação, têm um impacto direto no desempenho da ZSM-5 e na distribuição de produtos. O promotor controla as características de poros e a seletividade de forma da zeólita ZSM-5, além da acidez, influencia a atividade do catalisador e a estabilidade hidrotérmica. Cátions de elementos alcalinos e de terras raras não apenas aumentam a basicidade superficial, o que resulta na redução da ressonância dos compostos básicos dos produtos de craqueamento, como etileno, propileno e butenos, mas também aprimoram a reação de desidrogenação, que são as principais causas da formação de olefinas leves. Os metais de transição alteram a distribuição ácida, isto é, a relação L/B, regulam a concentração e modificam a força dos sítios ácidos de Brønsted. O papel dos sítios ácidos de Lewis em acelerar a reação de desidrogenação, combinado a um efeito sinérgico que existe entre os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, impedem a reação de transferência de hidrogênio e melhoram o craqueamento que conseqüentemente melhora o rendimento de olefinas leves.

Sugere-se os seguintes itens para continuidade deste trabalho, utilizando os parâmetros onde foram obtidos os melhores rendimentos:

- Analisar outras formas de obter olefinas leves com outros modificadores;
- Analisar utilização de outros tipos de reatores para o processo de pirólise.

REFERÊNCIAS

- 04/02855 Combustion characteristics of different biomass fuels: Demirbas, A. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2004, 30, (2), 219–230. (2004). *Fuel and Energy Abstracts*, 45(6), 403–404. [https://doi.org/10.1016/S0140-6701\(04\)80660-X](https://doi.org/10.1016/S0140-6701(04)80660-X)
- Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Salmi, T., Hupa, M., & Murzin, D. Y. (2008). Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. *Fuel*, 12(87), 2493–2501. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2008.02.015>
- Azargohar, R., Nanda, S., Kozinski, J. A., Dalai, A. K., & Sutarto, R. (2014). Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass. *Fuel*, 125, 90–100. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2014.01.083>
- Baloch, H. A., Nizamuddin, S., Siddiqui, M. T. H., Riaz, S., Jatoi, A. S., Dumbre, D. K., Mubarak, N. M., Srinivasan, M. P., & Griffin, G. J. (2018). Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5101–5118. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.07.050>
- Basu, P. (2010a). Performance and Operating Issues. *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory, 1st*, 219–228. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/sheffield/detail.action?docID=648812>.
- Basu, P. (2010b). Biomass Characteristics. *Biomass Gasification Design Handbook*, 27–63. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00002-7>
- Bridgwater, A. V. (2003a). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2–3), 87–102. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)
- Bridgwater, A. V. (2003b). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2–3), 87–102. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)
- Bridgwater, A. V. (2012a). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2011.01.048>
- Bridgwater, A. V. (2012b). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2011.01.048>
- Bridgwater, A. V., & Peacocke, G. V. C. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(1), 1–73. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6)
- Brown, R. C. (2011). Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power. *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*, 1–12. <https://doi.org/10.1002/9781119990840.CH1>

- Carlson, T. R., Cheng, Y. T., Jae, J., & Huber, G. W. (2010). Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust. *Energy & Environmental Science*, 4(1), 145–161. <https://doi.org/10.1039/C0EE00341G>
- Carlson, T. R., Tompsett, G. A., Conner, W. C., & Huber, G. W. (2009). Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks. *Topics in Catalysis*, 52(3), 241–252. <https://doi.org/10.1007/S11244-008-9160-6>
- Chateigner, D. (2008). X-ray diffraction by polycrystalline materials . By René Guinebretière. Pp. 351. London: ISTE, 2007. Price (hardcover) EUR 124.83. ISBN 978-1905209217. . *Journal of Applied Crystallography*, 41(4), 826–827. <https://doi.org/10.1107/S0021889808015987>
- Chen, J., Li, C., Ristovski, Z., Milic, A., Gu, Y., Islam, M. S., Wang, S., Hao, J., Zhang, H., He, C., Guo, H., Fu, H., Miljevic, B., Morawska, L., Thai, P., LAM, Y. F., Pereira, G., Ding, A., Huang, X., & Dumka, U. C. (2017). A review of biomass burning: Emissions and impacts on air quality, health and climate in China. *Science of the Total Environment*, 579, 1000–1034. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.11.025>
- Chen, X., Che, Q., Li, S., Liu, Z., Yang, H., Chen, Y., Wang, X., Shao, J., & Chen, H. (2019). Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. *Fuel Processing Technology*, 196, 106180. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2019.106180>
- Chen, X., Chen, Y., Yang, H., Chen, W., Wang, X., & Chen, H. (2017). Fast pyrolysis of cotton stalk biomass using calcium oxide. *Bioresource Technology*, 233, 15–20. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.02.070>
- Cheng, X., Jiang, D., Cao, B., Wang, S., Li, H., Barati, B., Xia, Z., Zhou, J., & Wang, S. (2022). Study on ZSM-5 catalytic pyrolysis mechanism of cellulose based on the Py-GC/MS and the density functional theory. *Combustion and Flame*, 241, 112131. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2022.112131>
- Cheng, Y. T., Wang, Z., Gilbert, C. J., Fan, W., & Huber, G. W. (2012). Production of p-xylene from biomass by catalytic fast pyrolysis using ZSM-5 catalysts with reduced pore openings. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 51(44), 11097–11100. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201205230>
- De Doutorado, T., & Alegre, P. (n.d.). *UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA Emprego da cromatografia bidimensional e análise multivariada no desenvolvimento de metodologias analíticas aplicáveis a caracterização completa de bio-óleos ELIANE LAZZARI.*
- De Jong, E., & Jungmeier, G. (2015). *Biorenergy Concepts in Comparison to Petrochemical Reeneries.* <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63453-5.00001-X>
- Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42(11), 1357–1378. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0)
- Demirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 243–248. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2004.07.003>

- Demirbas, A. (2009). Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*, 50(11), 2782–2801. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2009.06.035>
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, 695–716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2019). Pyrolysis of biomass. In *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels* (pp. 217–244). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816856-1.00009-9>
- Energy Agency, I. (2020). *Statistics report Key World Energy Statistics 2020*.
- Fanchiang, W. L., & Lin, Y. C. (2012). Catalytic fast pyrolysis of furfural over H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 419–420, 102–110. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2012.01.017>
- Gavrilescu, M. (n.d.). *Environmental Engineering and Management Journal*. 7(5).
- Gollakota, A. R. K., Reddy, M., Subramanyam, M. D., & Kishore, N. (2016). A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1543–1568. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.12.180>
- Gong, F., Yang, Z., Hong, C., Huang, W., Ning, S., Zhang, Z., Xu, Y., & Li, Q. (2011). Selective conversion of bio-oil to light olefins: Controlling catalytic cracking for maximum olefins. *Bioresource Technology*, 102(19), 9247–9254. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.07.009>
- Guedes, R. E., Luna, A. S., & Torres, A. R. (2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134–149. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.11.019>
- Hameed, S., Sharma, A., Pareek, V., Wu, H., & Yu, Y. (2019). A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models. *Biomass and Bioenergy*, 123, 104–122. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2019.02.008>
- Hoogwijk, M., Faaij, A., Van Den Broek, R., Berndes, G., Gielen, D., & Turkenburg, W. (2003a). Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. *Biomass and Bioenergy*, 25(2), 119–133. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00191-5](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00191-5)
- Hoogwijk, M., Faaij, A., Van Den Broek, R., Berndes, G., Gielen, D., & Turkenburg, W. (2003b). Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. *Biomass and Bioenergy*, 25(2), 119–133. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00191-5](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00191-5)
- Hornung, A. (2013). Intermediate pyrolysis of biomass. *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, 172–186. <https://doi.org/10.1533/9780857097439.2.172>
- Hou, X., Qiu, Y., Yuan, E., Li, F., Li, Z., Ji, S., Yang, Z., Liu, G., & Zhang, X. (2017). Promotion on light olefins production through modulating the reaction pathways for n-pentane catalytic cracking over ZSM-5 based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 543, 51–60. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2017.06.013>

- Hou, X., Qiu, Y., Zhang, X., & Liu, G. (2017). Effects of regeneration of ZSM-5 based catalysts on light olefins production in n-pentane catalytic cracking. *Chemical Engineering Journal*, 321, 572–583. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.03.127>
- Huang, W., Gong, F., Fan, M., Zhai, Q., Hong, C., & Li, Q. (2012). Production of light olefins by catalytic conversion of lignocellulosic biomass with HZSM-5 zeolite impregnated with 6 wt.% lanthanum. *Bioresource Technology*, 121, 248–255. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.05.141>
- Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). *Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering*. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Li, X., Su, L., Wang, Y., Yu, Y., Wang, C., Li, X., & Wang, Z. (2012). Catalytic fast pyrolysis of Kraft lignin with HZSM-5 zeolite for producing aromatic hydrocarbons. *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 6(3), 295–303. <https://doi.org/10.1007/S11783-012-0410-2/METRICS>
- Lora, E., Daniel Martínez, J., Antonio Haikal Leite, M., & Henrique Rocha, M. (n.d.). *Thermodynamic evaluation of thermal systems View project*. Retrieved September 9, 2022, from <https://www.researchgate.net/publication/284163742>
- Lu, Q., Tang, Z., Zhang, Y., & Zhu, X. F. (2010). Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors with Pd/SBA-15 Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(6), 2573–2580. <https://doi.org/10.1021/IE901198S>
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Moon, S., Chae, H. J., & Park, M. B. (2018). Oligomerization of light olefins over ZSM-5 and beta zeolite catalysts by modifying textural properties. *Applied Catalysis A: General*, 553, 15–23. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2018.01.015>
- Moreno, E. L., & Rajagopal, K. (2009). Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Química Nova*, 32(2), 538–542. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200044>
- O DESEMPENHO DA INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA 2020. (n.d.).
- Omojola, T. (2022). Site-specific scaling relations observed during methanol-to-olefin conversion over ZSM-5 catalysts. *Chemical Engineering Science*, 251, 117424. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2022.117424>
- Pérez, J. M. M., Rocha, J. D., Cortez, L. A. B., & Jordan, R. A. (2014a). FAST PYROLYSIS AS A PRECURSOR OF BTL. *Sugarcane Bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability*, 733–740. https://doi.org/10.5151/BLUCHEROA-SUGARCANE-SUGARCANE-BIOETHANOL_61

- Pérez, J. M. M., Rocha, J. D., Cortez, L. A. B., & Jordan, R. A. (2014b). FAST PYROLYSIS AS A PRECURSOR OF BTL. *Sugarcane Bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability*, 733–740. https://doi.org/10.5151/BLUCHEROA-SUGARCANE-SUGARCANEETHANOL_61
- Pinheiro Pires, A. P., Arauzo, J., Fonts, I., Domine, M. E., Fernández Arroyo, A., Garcia-Perez, M. E., Montoya, J., Chejne, F., Pfromm, P., & Garcia-Perez, M. (2019). Challenges and Opportunities for Bio-oil Refining: A Review. *Energy & Fuels*, 33(6), 4683–4720. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.9B00039>
- Pourzolfaghar, H., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., & Aroua, M. K. (2018). Atmospheric hydrodeoxygenation of bio-oil oxygenated model compounds: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 133, 117–127. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2018.04.013>
- Rahman, M. M., Liu, R., & Cai, J. (2018). Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. *Fuel Processing Technology*, 180, 32–46. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.08.002>
- Rezaei, P. S., Shafaghat, H., & Daud, W. M. A. W. (2014a). Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 469, 490–511. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2013.09.036>
- Rezaei, P. S., Shafaghat, H., & Daud, W. M. A. W. (2014b). Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 469, 490–511. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2013.09.036>
- Rezende, A. A. P. (2003). *Fertirrigação do eucalipto com efluente tratado de fábrica de celulose kraft branqueada*. <https://locus.ufv.br//handle/123456789/9542>
- Rosillo Callé, F., Bajay, S. V. (Sergio V., & Rothman, H. (2005). *Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira*. 447.
- Shang, J., Fu, G., Cai, Z., Feng, X., Tuo, Y., Zhou, X., Yan, H., Peng, C., Jin, X., Liu, Y., Chen, X., Yang, C., & Chen, D. (2021). Regulating light olefins or aromatics production in ex-situ catalytic pyrolysis of biomass by engineering the structure of tin modified ZSM-5 catalyst. *Bioresource Technology*, 330. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.124975>
- Shao, J., Jia, C., Chen, X., Luo, J., Chen, Y., Yang, H., & Chen, H. (2019). Enhancing the Production of Light Olefins from Wheat Straw with Modified HZSM-5 Catalytic Pyrolysis. *Energy and Fuels*, 33(11), 11263–11273. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.9B02945/ASSET/IMAGES/MEDIUM/E9B02945_0009.GIF
- Shao, J., Jiang, H., Yang, M., Xiao, J., Yang, H., Chen, Y., Zhang, S., & Chen, H. (2022). Catalytic fast pyrolysis of cellulose over different metal-modified ZSM-5 zeolites for light olefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 166. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2022.105628>
- Sharifzadeh, M., Sadeqzadeh, M., Guo, M., Borhani, T. N., Murthy Konda, N. V. S. N., Garcia, M. C., Wang, L., Hallett, J., & Shah, N. (2019). The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and

- future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 71, 1–80. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2018.10.006>
- Tkemaladze, G. S., & Makhashvili, K. A. (2016). Climate changes and photosynthesis. *Annals of Agrarian Science*, 14(2), 119–126. <https://doi.org/10.1016/J.AASCI.2016.05.012>
- Torri, I. D. V. (2013). *Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise da serragem de Eucalyptus sp. (hardwood) e picea abies (softwood) utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas*. <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/85479>
- Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467–481. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.10.122>
- Tursi, A. (2019). A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 22, 962–979. <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3>
- Valizadeh, S., Pyo, S., Kim, Y. M., Hakimian, H., & Park, Y. K. (2022). Production of aromatics fuel additives from catalytic pyrolysis of cow manure over HZSM-5, HBeta, and HY zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 450, 137971. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.137971>
- Vamvuka, D., Kakaras, E., Kastanaki, E., & Grammelis, P. (2003). Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. *Fuel*, 82(15–17), 1949–1960. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00153-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00153-4)
- Venderbosch, R. H., & Prins, W. (2010a). Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 178–208. <https://doi.org/10.1002/BBB.205>
- Venderbosch, R. H., & Prins, W. (2010b). Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 178–208. <https://doi.org/10.1002/BBB.205>
- Virmond, E., Rocha, J. D., Moreira, R. F. P. M., & Jose, H. J. (2013). Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: a review, citing Brazil as a case study. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(2), 197–230. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000200001>
- Wang, K., Zhang, J., Shanks, B. H., & Brown, R. C. (2014). Catalytic conversion of carbohydrate-derived oxygenates over HZSM-5 in a tandem micro-reactor system. *Green Chemistry*, 17(1), 557–564. <https://doi.org/10.1039/C4GC01784F>
- Wang, Y., Li, Y., Li, C., Chai, M., Yellezuome, D., & Liu, R. (2022). Catalytic pyrolysis of bamboo residue and its extracted three main components over copper modified ZSM-5 for the production of aromatic hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 167, 105692. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2022.105692>
- Wei, X., Liu, Y., Cao, Y., Li, J., Meng, X., Zhang, Z., & Jiang, Z. (2022). Hierarchical gallium-modified ZSM-5@SBA-15 for the catalytic pyrolysis of biomass into

- hydrocarbons. *Renewable Energy*, 200, 1037–1046.
<https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2022.10.047>
- Williams, P. T., & Nugranad, N. (2000). Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*, 25(6), 493–513.
[https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(00\)00009-8](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(00)00009-8)
- Xiu, S., & Shahbazi, A. (2012). Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4406–4414.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2012.04.028>
- Xu, T., Song, H., Deng, W., Zhang, Q., & Wang, Y. (2013). Catalytic conversion of methyl chloride to lower olefins over modified H-ZSM-34. *Chinese Journal of Catalysis*, 34. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60681-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60681-0)
- Yang, M., Shao, J., Yang, H., Chen, Y., Bai, X., Zhang, S., & Chen, H. (2019). Catalytic pyrolysis of hemicellulose for the production of light olefins and aromatics over Fe modified ZSM-5 catalysts. *Cellulose*, 26(15), 8489–8500.
<https://doi.org/10.1007/S10570-019-02731-3/METRICS>
- Yang, M., Shao, J., Yang, H., Zeng, K., Wu, Z., Chen, Y., Bai, X., & Chen, H. (2019). Enhancing the production of light olefins and aromatics from catalytic fast pyrolysis of cellulose in a dual-catalyst fixed bed reactor. *Bioresource Technology*, 273, 77–85. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.11.005>
- Yang, M., Shao, J., Yang, Z., Yang, H., Wang, X., Wu, Z., & Chen, H. (2019). Conversion of lignin into light olefins and aromatics over Fe/ZSM-5 catalytic fast pyrolysis: Significance of Fe contents and temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 137, 259–265. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2018.12.003>
- Yang, S. I., Wu, M. S., & Wu, C. Y. (2014). Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. *Energy*, 66, 162–171.
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2013.12.063>
- Yang, Y., Brammer, J. G., Wright, D. G., Scott, J. A., Serrano, C., & Bridgwater, A. V. (2017). Combined heat and power from the intermediate pyrolysis of biomass materials: performance, economics and environmental impact. *Applied Energy*, 191, 639–652. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.02.004>
- Zhang, H., Cheng, Y. T., Vispute, T. P., Xiao, R., & Huber, G. W. (2011). Catalytic conversion of biomass-derived feedstocks into olefins and aromatics with ZSM-5: the hydrogen to carbon effective ratio. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 2297–2307. <https://doi.org/10.1039/C1EE01230D>
- Zhang, H., Xiao, R., Huang, H., & Xiao, G. (2009). Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, 100(3), 1428–1434.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2008.08.031>
- Zhang, H., Xiao, R., Wang, D., Zhong, Z., Song, M., Pan, Q., & He, G. (2009). Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed with Fresh and Spent Fluidized Catalytic Cracking (FCC) Catalysts. *Energy & Fuels*, 23(12), 6199–6206.
https://www.academia.edu/2598486/Catalytic_fast_pyrolysis_of_biomass_in_a_fluidized_bed_with_fresh_and_spent_fluidized_catalytic_cracking_FCC_catalysts

- Zhang, J., Ma, M., Chen, Z., Zhang, X., Yang, H., Wang, X., Feng, H., Yu, J., & Gao, S. (2023). Production of monocyclic aromatics and light olefins through ex-situ catalytic pyrolysis of low-density polyethylene over Ga/P/ZSM-5 catalyst. *Journal of the Energy Institute*, 108, 101235. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2023.101235>
- Zhang, R., Ju, Y., Wu, P., Chen, J., Lv, Z., Zhang, Y., Song, S., Zhang, Z., Ma, C., Zhang, R., & Wu, Z. (2022). Efficiently reducing olefin content of FCC gasoline over ZSM-5 zeolite based catalyst via hydro-upgrading. *Catalysis Today*, 405–406, 57–65. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2022.08.003>
- Zhang, S., Yang, M., Shao, J., Yang, H., Zeng, K., Chen, Y., Luo, J., Agblevor, F. A., & Chen, H. (2018). The conversion of biomass to light olefins on Fe-modified ZSM-5 catalyst: Effect of pyrolysis parameters. *Science of The Total Environment*, 628–629, 350–357. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.01.316>
- Zhang, S., Zhang, H., Liu, X., Zhu, S., Hu, L., & Zhang, Q. (2018). Upgrading of bio-oil from catalytic pyrolysis of pretreated rice husk over Fe-modified ZSM-5 zeolite catalyst. *Fuel Processing Technology*, 175, 17–25. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.03.002>
- Zhao, T., Li, F., Yu, H., Ding, S., Li, Z., Huang, X., Li, X., Wei, X., Wang, Z., & Lin, H. (2019). Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites and catalytic cracking of ethanol and oleic acid into light olefins. *Applied Catalysis A: General*, 575, 101–110. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2019.02.011>
- Zheng, Y., Wang, F., Yang, X., Huang, Y., Liu, C., Zheng, Z., & Gu, J. (2017). Study on aromatics production via the catalytic pyrolysis vapor upgrading of biomass using metal-loaded modified H-ZSM-5. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126, 169–179. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.06.011>
- Zheng, Y., Wang, F., Yang, X., Liu, C., Huang, Y., Gu, J., & Zheng, Z. (2017). Investigation of In-Situ and Ex-Situ Catalytic Pyrolysis Upgrading of Pine Using Thermo-Gravimetric Analysis and a Fixed-Bed Reactor System. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 11(5), 400–413. <https://doi.org/10.1166/JBMB.2017.1689>
- Zheng, Y., Wang, J., Wang, D., & Zheng, Z. (2022). Advanced catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapor to bio-aromatics hydrocarbon: A review. *Applications in Energy and Combustion Science*, 10. <https://doi.org/10.1016/J.JAECS.2022.100061>

