



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS PALMAS
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

UANDERSON SIQUEIRA GAMA

**O EFEITO DO USO DO CATALISADOR ZEÓLITA NA PRODUÇÃO DO
BIO-ÓLEO A PARTIR DO LODO INDUSTRIAL**

PALMAS, TO

2025

UANDERSON SIQUEIRA GAMA

O efeito do uso do catalisador zeólita na produção do bio-óleo a partir do lodo industrial

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PPGEA, da Universidade Federal do Tocantins – UFT, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, sob a orientação Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza.

PALMAS, TO

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

- S618e Siqueira Gama, Uanderson.
O efeito do uso do catalisador zeólita na produção do bio-óleo a partir do lodo industrial. / Uanderson Siqueira Gama. – Palmas, TO, 2025.
72 f.
- Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) Profissional em Engenharia Ambiental, 2025.
Orientador: Marcelo Mendes Pedroza
1. Bio-óleo. 2. Lodo industrial. 3. Pirólise. 4. Zeólita. I. Título

CDD 628

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

UANDERSON SIQUEIRA GAMA

O efeito do uso do catalisador zeólita na produção do bio-óleo a partir do lodo industrial

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PPGEA, da Universidade Federal do Tocantins – UFT, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, sob a orientação Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza.

Palmas/ TO. MARÇO de 2025

Banca Examinadora:

Prof. Doutor Marcelo
Mendes Pedroza
Orientador - IFTO

Prof. Doutor Aurélio
Pessoa Picanço
Interno - UFT

Liliane Garcia da Silva Liliane Garcia da Silva
Dados - 677.602.952-00

Prof.(a) Doutora Liliane
Garcia da Silva
Membro Externo - IFTO

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, autor da minha fé e depois aos meus pais, Margareth e Uvilson, pelo amor incondicional e pelo apoio constante em todas as fases da minha vida. Vocês foram minha maior inspiração.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por me guiar e abençoar em cada passo desta jornada. Sua presença constante me deu força, sabedoria e esperança para superar os desafios e alcançar esta conquista.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza, e a toda sua equipe, por sua orientação valiosa, paciência e dedicação ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Sua expertise e apoio foram cruciais para que eu pudesse alcançar este resultado. Agradeço por acreditar em meu potencial e por ser uma fonte constante de inspiração e aprendizado.

Aos meus pais, Margareth e Uvilson, que sempre estiveram ao meu lado, oferecendo amor, compreensão e apoio incondicional em cada etapa da minha vida. Vocês são a base de tudo o que conquistei até aqui, e não tenho palavras suficientes para expressar minha gratidão por tudo o que fizeram por mim.

Aos meus irmãos, Dierk, Rodrigo e Lucas, que com sua amizade e companheirismo, tornaram a jornada mais leve e cheia de risos. Vocês sempre foram um pilar de força e apoio em minha vida, e sou profundamente grato por cada momento.

Aos meus sobrinhos, Arthur e Evan, cuja alegria e energia foram uma fonte constante de inspiração. Vocês trouxeram luz aos meus dias e me lembraram da importância de valorizar as pequenas coisas na vida.

Por fim, à minha namorada Emylli, por estar sempre ao meu lado, acreditando em mim, apoiando cada passo e tornando essa jornada mais suave e especial.

A todos vocês, meu mais sincero agradecimento. Este trabalho é fruto do amor, apoio e união da nossa família, e sou eternamente grato por tê-los ao meu lado.

RESUMO

GAMA, Uanderson Siqueira. **O efeito do uso do catalisador zeólita na produção do Bio-óleo a partir do lodo industrial**. 2024. 73 p. Trabalho de Conclusão de Pós-Graduação – Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental – Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2025.

A crescente preocupação com a sustentabilidade e a necessidade de reduzir a dependência de combustíveis fósseis têm impulsionado pesquisas sobre alternativas renováveis. Nesse cenário, o lodo industrial da indústria de produção de biodiesel de soja, gerado em grande volume e com alto impacto ambiental, surge como uma matéria-prima promissora para a produção de bio-óleo. Neste estudo, a pirólise do lodo industrial proveniente da indústria GRANOL, em Porto Nacional - TO, foi realizada em um reator de leito fixo, utilizando zeólita USY como catalisador em concentrações de 5 a 10%. O processo ocorreu em temperaturas entre 500°C e 600°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min. O lodo residual foi caracterizado quanto aos teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo, permitindo não apenas avaliar a eficiência da conversão, mas também compreender como as variáveis operacionais influenciam a qualidade e o rendimento do produto final. O bio-óleo obtido neste estudo evidenciou que a melhor condição para a obtenção de hidrocarbonetos C21–C25 foi a temperatura de 550°C e a razão mássica do catalisador de 7,5%, alcançando um rendimento de 61%. Além disso, observou-se que temperaturas mais elevadas reduzem a concentração desses compostos no bio-óleo. A presença do catalisador teve um papel fundamental na qualidade do produto final, minimizando a formação de compostos oxigenados indesejáveis e, conseqüentemente, reduzindo a acidez e a instabilidade do bio-óleo. As análises identificaram a presença de compostos oxigenados com grupos funcionais carbonila e carboxila, além de compostos C15–C17, indicando o craqueamento de triglicerídeos e a formação de ácidos carboxílicos e ésteres. O alto teor de material volátil (95,51%) reforça o potencial do lodo industrial como precursor na produção de biocombustíveis, enquanto a ausência de enxofre na biomassa sugere a viabilidade de um combustível mais limpo e sustentável. Esses achados demonstram que a conversão do lodo industrial por pirólise não apenas agrega valor a um resíduo de difícil destinação, mas também contribui para a mitigação de impactos ambientais e o desenvolvimento de fontes de energia renovável.

Palavras-chave: Bio-óleo; Lodo industrial; Pirólise; Zeólita.

ABSTRACT

GAMA, Uanderson Siqueira. **The effect of using zeolite catalyst in the production of bio-oil from industrial sludge**. 2024. 73 p. Master's Thesis – Professional Master's in Environmental Engineering – Federal University of Tocantins. Palmas, 2025.

The growing concern for sustainability and the need to reduce dependence on fossil fuels have driven research into renewable alternatives. In this scenario, industrial sludge from the soybean biodiesel production industry, generated in large volumes and with high environmental impact, emerges as a promising raw material for the production of bio-oil. In this study, the pyrolysis of industrial sludge from the GRANOL industry in Porto Nacional - TO, was carried out in a fixed bed reactor, using USY zeolite as a catalyst in concentrations of 5 to 10%. The process occurred at temperatures between 500°C and 600°C, with a heating rate of 20°C/min. The residual sludge was characterized according to moisture, ash, volatile materials and fixed carbon contents, allowing not only to evaluate the conversion efficiency, but also to understand how operational variables influence the quality and yield of the final product. The bio-oil obtained in this study showed that the best condition for obtaining C21–C25 hydrocarbons was a temperature of 550°C and a catalyst mass ratio of 7.5%, achieving a yield of 61%. In addition, it was observed that higher temperatures reduce the concentration of these compounds in the bio-oil. The presence of the catalyst played a fundamental role in the quality of the final product, minimizing the formation of undesirable oxygenated compounds and, consequently, reducing the acidity and instability of the bio-oil. The analyses identified the presence of oxygenated compounds with carbonyl and carboxyl functional groups, in addition to C15–C17 compounds, indicating the cracking of triglycerides and the formation of carboxylic acids and esters. The high content of volatile material (95.51%) reinforces the potential of industrial sludge as a precursor in the production of biofuels, while the absence of sulfur in the biomass suggests the viability of a cleaner and more sustainable fuel. These findings demonstrate that the conversion of industrial sludge by pyrolysis not only adds value to a waste that is difficult to dispose of, but also contributes to the mitigation of environmental impacts and the development of renewable energy sources.

Keywords: Bio-oil; Industrial sludge; Pyrolysis; Zeolite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Soja, vegetal herbáceo da família das Leguminosas	22
Figura 2 - Produtos derivados da biomassa agrícola.....	23
Figura 3 - Processos de conversão da biomassa.....	26
Figura 4 - Principais componentes da biomassa.....	26
Figura 5 - Procedimentos a serem realizados durante a pesquisa	30
Figura 6 - Reator Catalítico de Leito Estacionário.....	33
Figura 7 - Zeólita ZSM -5	34
Figura 8 - Estrutura do poro da zeólita ZSM -5	35
Figura 9 - Cadeia de derivados do bio óleo.....	37
Figura 10 - Unidade Granol, Porto Nacional - TO.....	39
Figura 11 - Procedimentos a serem realizados durante a pesquisa	41
Figura 12 – Lodo Industrial.....	41
Figura 13 - Estufa para secagem do material	42
Figura 14 - Balança de precisão	43
Figura 15 - Dessecador.....	44
Figura 16 - Mufla.....	45
Figura 17 - Reator de leito fixo	48
Figura 18 - Autoclave.....	48
Figura 19 - Difatograma obtido da Zeólita 3A.....	51
Figura 20 - Hidrocarbonetos encontrados no bio óleo obtido durante a pirólise	53
Figura 21 - Representação do Diagrama de Pareto do Planejamento (DFC).....	54
Figura 22 - Valores Experimentais x Valores Preditos do Planejamento (DFC).....	57
Figura 23 - Superfície de resposta e Curvas de contorno do Planejamento (DFC).....	58
Figura 24 - Compostos oxigenados (C9 – C10) encontrados no bio óleo.....	59
Figura 25 - Representação do Diagrama de Pareto do Planejamento (DFC).....	60
Figura 26 - Valores Experimentais X Valores Preditos do Planejamento (DFC).....	61
Figura 27 - Superfície de resposta e curvas de contorno do Planejamento (DFC).....	62
Figura 28 – Compostos oxigenados de cadeia longa (C15 – C17).....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fatores e níveis.....	46
Tabela 2 – Ordem dos experimentos.....	47
Tabela 3 – Caracterização do lodo.....	50
Tabela 4 – Resultados obtidos.....	52
Tabela 5 – Coeficientes de regressão.....	55
Tabela 6 – ANOVA do planejamento DFC.....	57
Tabela 7 – Coeficientes de regressão.....	61
Tabela 8 – ANOVA do planejamento DFC.....	62

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Vantagens e limitações dos biocombustíveis	28
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 100: Percentual total usado nas equações de cálculo
- Al₂O₃: Óxido de alumínio
- ASTM D 3173-85: Norma para a determinação do teor de umidade
- ASTM D 3173-87: Norma para a determinação do teor de umidade
- CO₂: Dióxido de Carbono
- CO-PRC: Copirólise Rápida Catalítica
- DCCR: Delineamento Composto Central Rotacional
- DFC: Delineamento de Faces Centradas
- DRX: Difractometria de Raios X
- FLYEVER: Marca do forno usado
- FE50RPN: Modelo do forno usado
- GO: Goiás
- ICDD: International Center for Diffraction Data
- IFTO: Instituto Federal do Tocantins
- K₂O: Óxido de potássio
- kJ/g: Quilojoule por grama
- kg/m³: Quilograma por metro cúbico
- LARSEN: Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética
- LTC: Low Conversion Temperature
- MJ/m³: Megajoules por metro cúbico
- MJ.kg⁻¹: Megajoules por quilograma
- Na₂O: Óxido de Sódio
- NH₂: Grupo Amino (Amina)
- nm: Nanômetro
- pH: Potencial Hidrogeniônico
- RS: Rio Grande do Sul
- SP: São Paulo
- TO: Tocantins
- USY: Tipo de zeólita utilizada para o craqueamento catalítico
- Z: Abreviação para uma estrutura específica em zeólitas (não é uma sigla, mas faz parte da descrição da zeólita ZSM-5)
- ZSM-5: Zeólita com estrutura de canais tipo "Z" (Zeolite Socony Mobil-5)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	JUSTIFICATIVA.....	17
3	OBJETIVO GERAL	19
4	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
5	REVISÃO DE LITERATURA.....	20
5.1	Soja: Características e produção brasileira	20
5.2	Geração de resíduos agroindustriais	22
5.3	Da Lavagem da Soja ao Tratamento de Efluentes.....	23
5.4	Uso da biomassa industrial para produção de bio-óleo.....	25
5.5	Propriedades e Processos de Produção de Biocombustíveis.....	27
5.6	Experiências com pirólise de lodo industrial.....	31
5.7	Reatores de Leito Estacionário	33
5.8	Uso dos catalisadores na pirólise	34
5.9	Uso do Bio-Óleo.....	35
6	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	38
6.1	Indústria GRANOL.....	38
6.2	Coleta de resíduo	40
6.3	Caracterização da biomassa	41
6.4	Planejamento Experimental.....	46
6.5	Pirólise da biomassa – Lodo industrial	47
6.6	Caracterização do bio-óleo - Cromatografia gasosa	49
7	RESULTADOS E DISCUSSões.....	50
7.1	Caracterização do lodo industrial	50
7.2	Caracterização do catalisador.....	51

7.3	Pirólise catalítica de lodo industrial: Planejamento experimental)	51
7.4	Comparação com Estudos Anteriores sobre Pirólise Catalítica	64
8	CONCLUSÃO.....	65
9	REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

As tecnologias de conversão termoquímica de biomassas ou resíduos orgânicos para obtenção de combustíveis vêm recebendo crescente interesse da comunidade científica, governos e industriais. Esta fonte de energia renovável tem potencial para substituir os combustíveis derivados do petróleo e, como resultado, oferece benefícios para muitos países (R.V.S. SILVA et al.,2011).

A biomassa engloba toda a matéria orgânica vegetal produzida por meio da fotossíntese, como culturas, resíduos agrofloretais, e a matéria orgânica presente em rejeitos domésticos e industriais. A energia contida nesses materiais é derivada das transformações energéticas a partir da radiação solar. Esse potencial energético pode ser liberado diretamente através da queima da biomassa ou convertido em outras fontes de energia mais adequadas, como álcool, carvão vegetal e bio-óleo. Diversos pesquisadores na área energética reconhecem a biomassa como uma das formas emergentes mais importantes de energia para a produção de eletricidade, com uma tendência crescente de utilização. Recentemente, tem-se concentrado esforços em identificar as espécies de biomassa mais adequadas, que possam oferecer alternativas para substituir as fontes convencionais de energia baseadas em combustíveis fósseis (PEDROZA et al., 2022).

Essa biomassa pode ser empregue como matéria-prima para a produção de carvão ativado por meio do processo de pirólise. Nesse processo, a matéria orgânica é decomposta termicamente em um ambiente sem oxigênio, evitando a gaseificação intensa desse material (PEDROZA et al., 2011).

A utilização de biocombustíveis remonta aos primórdios da existência humana, quando o homem começou a dominar o fogo e utilizava a madeira como fonte de energia. No entanto, devido à abundância de petróleo e aos baixos preços, o uso de biocombustíveis só se tornou uma necessidade recente (PINHO, 2017).

Essa geração de resíduos agroindustriais ocasiona diversos problemas ambientais que podem ser reduzidos pelo seu aproveitamento e utilização como matéria-prima para a produção de produtos com possível valor agregado (ALENCAR et al., 2020).

Para a pesquisa em questão, é importante destacar que a biomassa abrange toda matéria orgânica vegetal originada pela fotossíntese, incluindo culturas agrícolas, resíduos agrofloretais e a matéria orgânica presente em resíduos industriais. A energia contida nesses resíduos é derivada das transformações energéticas resultantes da radiação solar. Assim, essa energia intrínseca pode ser liberada diretamente por meio da combustão ou processada para

gerar outras fontes energéticas mais adequadas, como álcool e carvão vegetal (RIBEIRO, 2007).

Além de diversos parâmetros, como o tipo de biomassa, taxa de aquecimento, temperatura e tempo de repouso, que influenciam o processo de pirólise da biomassa, o emprego de catalisadores, considerando o tipo e a quantidade utilizada pode desempenhar um papel crucial, tanto qualitativo quanto quantitativo, na produção de biocombustíveis (HEMATKAH, 2023).

Dentre as tecnologias para o aproveitamento do óleo usado, a transesterificação é a mais comum e amplamente estudada. O biodiesel produzido por esse processo tem como principal componente o éster metílico de ácido graxo, que apresenta características físico-químicas distintas das dos combustíveis fósseis. A maior desvantagem da transesterificação é o custo total do processo, que inclui as seguintes etapas: o pré-tratamento da matéria-prima, o que adiciona um custo extra ao processo inicial. Além disso, o biodiesel e o glicerol resultantes da reação possuem níveis significativos de impurezas, exigindo etapas adicionais de purificação para que o produto final seja adequado para comercialização (VELJKOVIĆ; STAMENKOVIĆ; TASIĆ, 2014).

As zeólitas foram relatadas pela primeira vez pelo mineralogista sueco A. F. Crönsted no século XVIII, o qual nomeou-as após observar que liberavam vapor ao serem aquecidas em uma chama e, por causa disso a nomeação “zeólita” [do grego zeo (ferver) e lithos (pedra)] (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que possuem canais e cavidades em sua estrutura, onde estão localizados íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esses materiais têm baixa densidade, estabilidade na estrutura cristalina, capacidade de troca catiônica e propriedades catalíticas (KANCHANATIP et al., 2022).

Dentro deste contexto, a busca por catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel é uma alternativa interessante devido a possibilidade de separação dos catalisadores do meio reacional e simplificação das etapas de purificação dos produtos, bem como a possibilidade de reutilização destes em novos ciclos reacionais. (DAL POZZO, 2018, pg.15)

Como dito no fragmento no texto acima, a busca por catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel é uma opção promissora devido à capacidade de separação dos catalisadores do ambiente de reação, simplificando assim as etapas de purificação dos produtos.

A pirólise termo catalítica se mostra uma opção mais vantajosa para a produção de biocombustíveis, devido à sua capacidade de promover uma desoxigenação mais eficiente do óleo vegetal. Além disso, esse processo permite a operação em temperaturas mais baixas, o que melhora a viabilidade econômica. A desoxigenação resulta em propriedades aprimoradas, como menor viscosidade, maior poder calorífico e estabilidade química, o que é altamente desejável para a sua aplicação como biocombustível (ALMEIDA,2008).

Em razão disso, o presente trabalho tem como objetivo investigar a utilização de zeólita comercial na pirólise catalítica do lodo industrial, com o intuito de produzir bio-óleo com potencial de aplicação.

2 JUSTIFICATIVA

A crescente preocupação com o meio ambiente e a necessidade de diminuir a dependência de recursos energéticos fósseis têm incentivado a busca por materiais renováveis e de baixo custo para uso no setor industrial. Diversos estudos têm relatado a utilização de resíduos agrícolas e agroindustriais provenientes de diferentes tipos de culturas (PEDROZA *et al.*, 2022).

O combustível tem aumentado nos últimos anos devido ao declínio da produção de combustíveis fósseis. Calcula-se que a escassez de combustíveis fósseis chegará em menos de um século. Aliás, o aquecimento global tem sido um enorme problema no mundo. Sendo assim, muitos países se mobilizam para diminuir a emissão de dióxido de carbono, tornando o carbono neutro em 2030 (PEDROZA *et al.*, 2021).

O biocombustível renovável é um bom substituto para os combustíveis fósseis para minorar a emissão de dióxido de carbono. Recentemente, os biocombustíveis têm sido usados em muitas aplicações especialmente para transporte. Muitos estudos estão sendo desenvolvidos para a conversão de resíduos em biocombustíveis usando principalmente os processos termoquímicos, dentre eles destacando a pirólise (WANG *et al.*, 2021).

Biomassa é definida como qualquer matéria orgânica (...), capaz de ser convertida em energia ou bioenergia. Seu uso é uma opção energética vantajosa, pois é renovável e produz baixas quantidades de poluentes (PEDROZA *et al.*, 2017).

A conversão de biomassa em biocombustíveis, energia térmica e elétrica, além de insumos químicos, aproveita recursos subutilizados e contribui para a mitigação de impactos ambientais, promovendo uma economia circular e sustentável. Este enfoque não só auxilia na gestão eficiente de resíduos, mas também alavanca o desenvolvimento de tecnologias limpas e inovadoras, fundamentais para a transição energética global. Além disso, a utilização de biomassa pode reduzir a dependência de combustíveis fósseis, diminuir as emissões de gases de efeito estufa e promover a diversificação da matriz energética.

Entretanto algumas alternativas energéticas, os biocombustíveis, o hidrogênio, os combustíveis de gases naturais e de gases de síntese podem provavelmente emergir como as quatro fontes de combustíveis sustentáveis estrategicamente importantes para o futuro. Dentro destes quatro, os biocombustíveis são a fonte de energia sustentáveis. À medida que aumenta a preocupação com o aquecimento global, a importância nos biocombustíveis cresce, pois decorre

do fato de que os combustíveis produzidos internamente aliviam, a dependência no petróleo importado e na lei da oferta e procura no quesito preço de mercado facilita o valor, deixando-o mais acessível (STEPHENSON et al., 2008).

Assim, a pesquisa da aplicação do processo de pirólise catalítica de lodo industrial para obtenção de biocombustíveis com a ajuda do catalisador zeólita, mostra-se como uma importante alternativa de aproveitamento e agregação de valor ao resíduo ao transformá-lo em matéria-prima de processo.

3 OBJETIVO GERAL

Investigar a utilização de zeólita comercial na pirólise catalítica do lodo industrial visando a produção de bio-óleo com potencial de aplicação.

4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Efetuar a pirólise de lodo industrial na presença de zeólita comercial como catalisador;
- Caracterizar a biomassa in natura;
- Determinar as características do catalisador a ser empregado na pirólise;
- Estimar os parâmetros do modelo estatístico que representa a produção de bio-óleo durante a pirólise catalítica de lodo industrial;
- Estudar a composição química do bio-óleo produzido no processo.

5 REVISÃO DE LITERATURA

5.1 Soja: Características e produção brasileira

O crescimento da soja na região centro-brasileira, que abrange os estados de Mato Grosso do Sul, Mato Grosso e Goiás, foi notável nas décadas de 1970 e 1980. O cerrado, com suas extensas áreas disponíveis, permitiu a expansão da área cultivada e o aumento na produção de diversas culturas, como soja, tomate, banana, cana-de-açúcar e milho. Dentre essas, a soja foi a que mais se destacou, apresentando o maior crescimento em termos de área cultivada (CÂMARA, 2014).

Muitos fatores contribuem para o aumento do consumo mundial de soja. Entre eles, destaca-se o crescente poder aquisitivo da população em países em desenvolvimento, levando a mudanças nos hábitos alimentares. Observa-se uma tendência de substituição de cereais por carne, soja bovina, suína ou de frango, o que resulta em uma maior demanda por soja, compreendendo aproximadamente 70% da ração desses animais. Além disso, o uso crescente de biocombustíveis derivados da soja tem despertado interesse global na produção e consumo de energia renovável e limpa (FREITAS, 2011).

A soja, um vegetal herbáceo da família das Leguminosas, apresenta um caule não muito ramificado e revestido de pelos, com altura média entre 0,5 e 1,5 metros, conforme mostra a Figura 1. Suas raízes são do tipo pivotante. As folhas são classificadas em três tipos: cotiledonares, simples e trifolioladas, todas alternadas, com pecíolos grandes variando de 7 a 15 cm de comprimento. As flores são autógamas, com cores que podem ser brancas, roxas ou intermediárias. A planta desenvolve vagens levemente arqueadas, que mudam de cor de verde para marrom-claro conforme amadurecem, contendo de uma a cinco sementes lisas, elípticas ou globosas, com coloração amarelo-pálido e hilo preto, marrom ou amarelo-palha (SILVA, 2018). As sementes têm formas variadas, podendo ser arredondadas, achatadas ou alongadas, e apresentam diferentes cores e tamanhos (NOGUEIRA et al., 2013).

Nos anos 1960 e 1970, o Brasil passou por crises de escassez alimentar e de abastecimento, impulsionadas pelo rápido processo de industrialização e urbanização da época. Para enfrentar esses desafios, o governo implementou políticas externas para o aumento da produção e da produtividade agrícola. Essa modernização foi viabilizada por programas de extensão rural, crédito abundante (HEEMANN, 2021) e investimentos públicos em pesquisa e desenvolvimento, incluindo a criação da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) em 1973 (IPEA, 2014).

Um grande avanço na agricultura brasileira foi a introdução do sistema de plantio direto (SPD) no sul do país, no início dos anos 1970. O principal objetivo inicial era controlar a erosão hídrica. Esse desenvolvimento só foi possível graças ao esforço conjunto de agricultores, pesquisadores, fabricantes de semeadoras e técnicos, todos focados em reverter a rápida manipulação do solo e da água no Brasil. (LOPES et al., 2004).

A agropecuária brasileira teve um crescimento expressivo nas últimas cinco décadas, firmando-se como uma das atividades econômicas mais importantes do país. Nesse período, o Brasil passou de importador de alimentos para um grande fornecedor global, com aumentos substanciais na produção e na produtividade agropecuária. (EMBRAPA, 2020).

A maior parte da soja cultivada é direcionada à produção de ração animal e óleo vegetal. No entanto, com o avanço das investigações sobre biocombustíveis, o biodiesel derivado de óleos vegetais, especialmente da soja, ganhou destaque. Em 2007, cerca de 90% do biodiesel produzido no país (962 milhões de litros) proveniente da soja. Além disso, há disponibilidade de soja em todas as regiões, acompanhada de outras fontes como óleo de dendê e babaçu no Norte e Nordeste, além de mamona, algodão e girassol em diversas regiões do país.

Embora muitos países industrializados ainda dependam principalmente de fontes de energia não renováveis, a busca por alternativas sustentáveis se torna essencial. Nesse cenário, o Brasil se destaca como um líder na pesquisa e produção de energias renováveis, especialmente no que diz respeito ao biodiesel, cuja principal matéria-prima é a soja. A legislação brasileira, através da lei 13.263, estabelece que 13% do diesel comercializado deve ser composto por biodiesel (EPE, 2022).

Considerando o destaque crescente dos combustíveis renováveis como alternativas viáveis aos combustíveis fósseis, torna-se essencial que sua inserção no mercado resulte de forma mais competitiva. Em relação ao biodiesel, uma possibilidade é aproveitar os coprodutos gerados durante sua produção como fontes de energia. Assim, é possível reutilizar materiais que seriam descartados como resíduos, gerando energia adicional e reduzindo os custos dos biocombustíveis (VERONEZE et al., 2019).

Figura 1 - Soja, vegetal herbáceo da família das Leguminosas



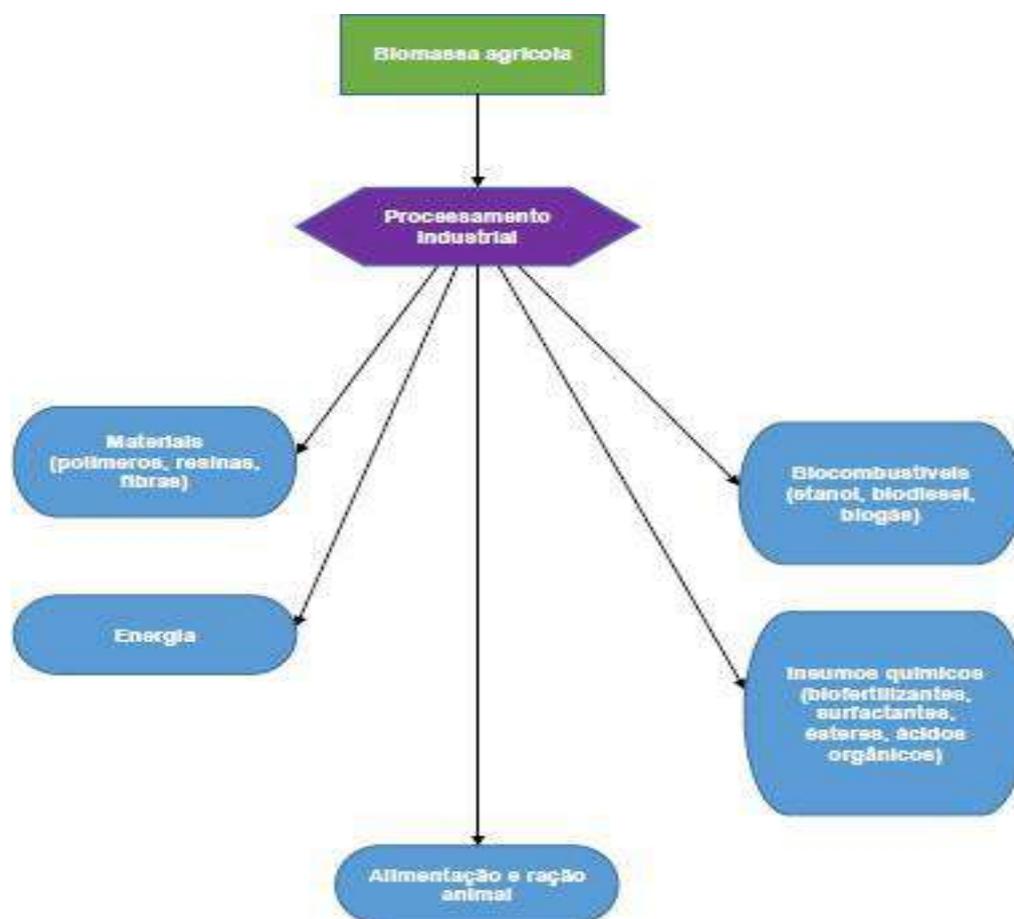
Fonte: Canal Rural (2024).

5.2 Geração de resíduos agroindustriais

A disposição final do volume residual gerado na agroindústria e seu grande potencial poluidor são os principais desafios, além da perda de biomassa e nutrientes de alto valor (PINTO et al., 2005). Isso acontece porque uma grande parcela desses resíduos é simplesmente descartada no meio ambiente, frequentemente sem receber o tratamento adequado, o que resulta em diversos problemas ambientais.

Uma das alternativas desse volume de geração, é a utilização da matéria-prima para produção de produtos com possível valor agregado (ALENCAR et al., 2020). Segundo Vaz Junior (2020), é viável obter uma ampla gama de produtos a partir dos resíduos da agroindústria, incluindo biocombustíveis, energia, insumos químicos, materiais e alimentação animal, como ilustrado na Figura 2. Nos últimos anos, surgiram técnicas para facilitar o aproveitamento desses resíduos, visando explorar suas capacidades e potencialidades, ao mesmo tempo em que se busca mitigar os impactos ambientais associados ao seu descarte.

Figura 2 - Produtos derivados da biomassa agrícola.



Fonte: Vaz Junior (2020).

5.3 Da Lavagem da Soja ao Tratamento de Efluentes

A lavagem da soja é uma etapa fundamental na produção de biodiesel e envolve uma série de processos para a purificação do óleo, o que gera uma grande quantidade de resíduos líquidos. Esse esgoto industrial, quando não tratado, representa um risco ambiental significativo devido à presença de substâncias orgânicas e inorgânicas que podem contaminar corpos d'água.

A preparação para a remoção do óleo de soja começa com a pesagem e limpeza dos grãos. Nessa etapa, as impurezas são removidas por meio de peneiramento, com o intuito de melhorar a qualidade da massa de grãos e diminuir o desgaste dos equipamentos. Em seguida, os grãos limpos passam pela secagem até atingirem um teor de umidade entre 10 e 11%. Esse processo é idealmente realizado a uma temperatura em torno de 80°C por 20 a 30 minutos. No entanto, devido à alta demanda técnicas em um período específico do ano e à operação dos equipamentos de secagem na capacidade máxima para reduzir custos, na prática, a temperatura de secagem varia entre 100°C e 140°C, com tempos menores (GAIOTTO, 2004).

A pureza do biodiesel exerce grande influência nas características do combustível. Em particular, a presença de glicerídeos e triglicerídeos pode acarretar problemas significativos em sua aplicação. O combustível precisa ser isento de água, álcool, glicerina e soluções. Conforme as normas da União Europeia, o biodiesel deve apresentar uma pureza mínima de 96,5%, considerando a presença de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água (KARAOSMANOĞLU et al., 1996).

A Resolução 04/2010 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis estabelece que o biodiesel produzido no Brasil deve conter no máximo 0,02% em massa de glicerol livre. A presença de glicerol livre está relacionada à formação de depósitos que podem causar corrosão no tanque e, além disso, sua queima pode gerar emissões poluentes (KNOTHE, 2005).

O biodiesel é obtido a partir de óleos vegetais, principalmente de soja, por meio de processos de transesterificação, onde são adicionados reagentes químicos que, combinados à matéria orgânica presente, aportam para a complexidade dos efluentes gerados.

A literatura apresenta diversos estudos sobre reações de transesterificação, envolvendo uma ampla variedade de triglicerídeos. É importante destacar que, além de matérias-primas nobres, como óleos e gorduras não utilizados, também é viável produzir biodiesel a partir de óleos e gorduras reutilizados (COSTA NETO et al., 2000).

A ocorrência de transesterificação tem como objetivo principal reduzir a particularidade da matéria-prima, alcançando níveis adequados para o uso do produto final em motores de ignição, como os motores diesel convencionais. Este fato envolve uma série de reações consecutivas e reversíveis. O triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) e se transforma em diglicerídeo, monoglicerídeo e, por fim, em glicerol, na presença de um acontecimento que pode ser ácido, básico ou enzimático. Os produtos finais da ocorrência (éster, glicerina, descobertas, reagentes e outros coprodutos) precisam ser separados e purificados posteriormente (FREEDMAN et al., 1986).

A adsorção é considerada uma alternativa de tratamento físico-químico, normalmente aplicada após o tratamento terciário, com o objetivo de remover compostos químicos, tanto orgânicos quanto inorgânicos, que não foram eliminados nos tratamentos convencionais, melhorando, assim, a qualidade do efluente a ser despejado em corpos d'água. Estudos mostram que, entre as técnicas existentes para remoção de impurezas, como biodegradação, oxidação química, osmose reversa, cloração e filtração por membrana, a adsorção é extremamente empregue devido ao seu baixo custo, alta eficiência, necessidade de pequena área para instalação e simplicidade operacional (Xu et al., 2022).

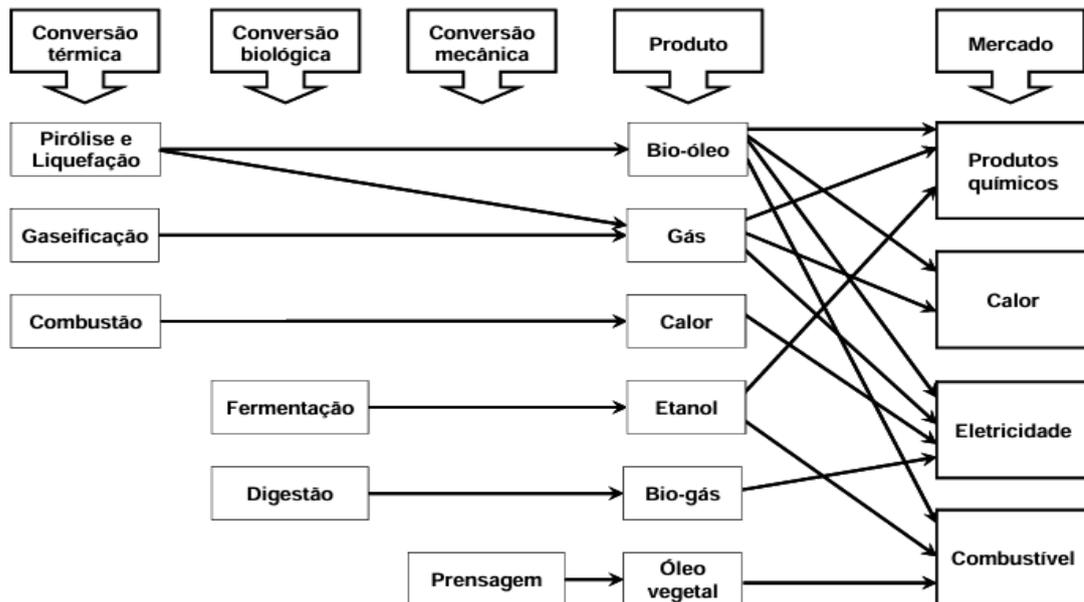
O biodiesel possui diversas vantagens em sua aplicação. Entre as características que diferenciam os combustíveis fósseis estão a ausência de liberação de SO₂, por não conter enxofre, sua origem renovável, pois óleos vegetais e gorduras animais são os principais materiais primários utilizados em sua produção, além de serem biodegradáveis e oferecer excelente capacidade de lubrificação, o que contribui para uma maior durabilidade dos componentes dos motores (OLIVEIRA, 2004).

5.4 Uso da biomassa industrial para produção de bio-óleo

Gomes e Maia (2013) definem biomassa como qualquer organismo biológico que pode ser utilizado para a produção de energia. Os tipos mais comumente empregados para esse fim incluem resíduos agroindustriais (como cana-de-açúcar, casca de arroz, sabugo e palha de milho), lixo urbano e esgoto.

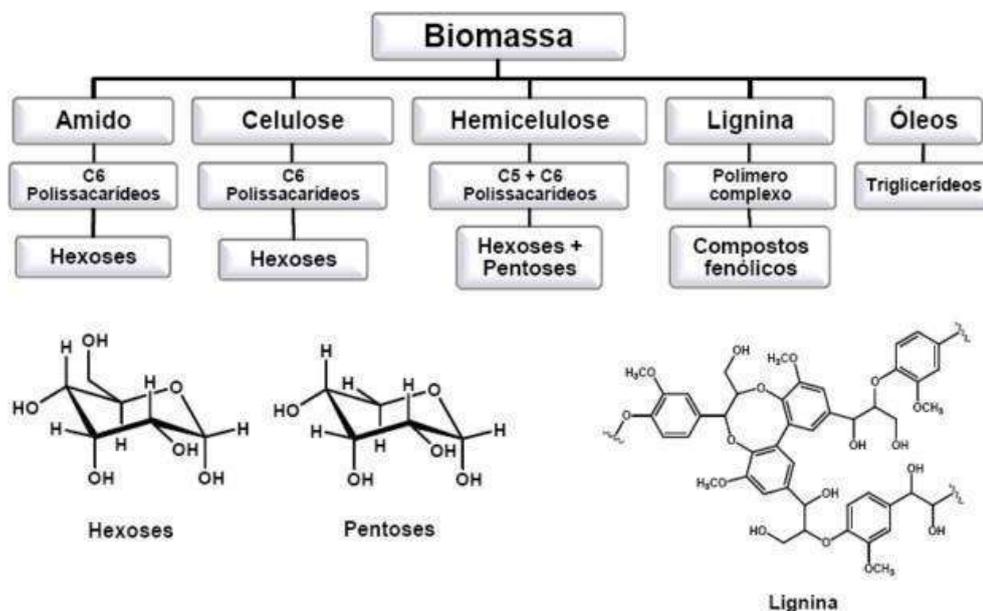
Com tudo a geração de energia a partir da biomassa tem atraído grande interesse científico e industrial devido à crescente conscientização sobre a redução contínua na disponibilidade de combustíveis fósseis e à maior preocupação com a preservação ambiental em relação aos poluentes gerados por sistemas energéticos convencionais (BLASI, 2008).

A biomassa precisa ser convertida em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos que podem ser utilizados para gerar eletricidade, fornecer calor ou movimentar automóveis. Essa conversão é realizada através de processos termoquímicos, bioquímicos e mecânicos. A Figura 3 ilustra os processos de conversão e seus produtos potenciais. Exemplos de processos termoquímicos incluem combustão, gaseificação, pirólise e liquefação. Entre os processos bioquímicos estão a fermentação, que converte açúcar em etanol, e a digestão anaeróbica para a produção de biogás. Os processos mecânicos não alteram o estado físico da biomassa e incluem a compactação de resíduos em paletes, moagem ou picagem de palha, e extração mecânica do óleo em filtro prensa (BRIDGWATER, 2006).

Figura 3 - Processos de conversão da biomassa

Fonte: Almeida (2008).

A biomassa oferece vantagens significativas em relação aos combustíveis fósseis tradicionais, incluindo a emissão líquida nula de CO₂ e baixíssimas concentrações de nitrogênio e enxofre. Em geral, os principais componentes da biomassa são o amido, a celulose, certos tipos de óleos, hemicelulose e lignina, sendo estes dois últimos encontrados principalmente em madeiras, palhas e gramíneas (Figura 4).

Figura 4 - Principais componentes da biomassa

Fonte: Donate (2014).

5.5 Propriedades e Processos de Produção de Biocombustíveis

As reservas de combustíveis fósseis estão se esgotando e têm contribuído significativamente para as emissões de gases de efeito estufa, resultantes do consumo desses combustíveis para atender à crescente demanda por energia.

Isso gera inúmeros impactos negativos, como mudanças climáticas, derretimento das geleiras, elevação do nível do mar e perda de biodiversidade.

O aumento da demanda por energia resulta em uma elevação do preço do petróleo bruto, diretamente influenciada pela atividade econômica global. O esgotamento progressivo dos combustíveis fósseis convencionais, juntamente com o crescimento do consumo de energia e das emissões de gases de efeito estufa, impulsionou a busca por fontes alternativas de energia que sejam renováveis, sustentáveis, eficientes e econômicas, além de apresentarem menores emissões (HE et al., 2010).

Biocombustíveis são definidos como combustíveis líquidos, gasosos e sólidos predominantemente produzidos a partir de biomassa. Diversos tipos de combustíveis podem ser obtidos da biomassa, como etanol, metanol, biodiesel, diesel, hidrogênio e metano (DEMIRBAS, 2008). Os biocombustíveis surgiram como uma das fontes de energia sustentáveis mais estrategicamente importantes e são considerados um avanço na limitação das emissões de gases de efeito estufa, na melhoria da qualidade do ar e na busca por novos recursos energéticos (JAECKER-VOIROL et al., 2008).

Os biocombustíveis são essenciais porque substituem os combustíveis derivados do petróleo. Um número crescente de países, tanto desenvolvidos quanto em desenvolvimento, vê nos biocombustíveis uma solução para reduzir a dependência do petróleo importado, diminuir as emissões de gases nocivos e alcançar metas de desenvolvimento rural (FULTON, 2004).

A economia de cada biocombustível pode variar conforme a localização, a matéria-prima e outros fatores. As agendas políticas e as preocupações ambientais também desempenham um papel crucial na produção e no uso de biocombustíveis. Integrar os biocombustíveis à atual infraestrutura de distribuição de combustíveis é um desafio para as partes interessadas. Combustíveis alcoólicos podem substituir a gasolina em motores de ignição por faísca, enquanto o biodiesel, o diesel verde e o éter dimetílico são adequados para motores de ignição por compressão. O processo Fischer-Tropsch pode gerar uma variedade de hidrocarbonetos combustíveis, sendo o principal deles um combustível semelhante ao diesel para motores de ignição por compressão (PELKMANS L et al., 2006).

Nigam e Singh (2011) apontam que há várias tecnologias em desenvolvimento para a produção de biocombustíveis, como a fermentação de substratos de açúcar, tecnologias catalíticas para converter etanol em hidrocarbonetos mistos, hidrólise de celulose, produção de biobutanol por fermentação, transesterificação de óleos e gorduras naturais em biodiesel, hidrocrackeamento de óleos e gorduras naturais, além de pirólise e gaseificação de diferentes materiais biológicos. Essas tecnologias e produtos combustíveis são desenvolvidos com base em suas matérias-primas atuais e potenciais.

A vários benefícios e desafios dos biocombustíveis podem ser destacados (Quadro 1). Entre eles, os ganhos ambientais se sobressaem de maneira bastante positiva, sendo um dos fatores mais relevantes quando se discute o uso de biocombustíveis (NIGAM; SINGH, 2011).

Quadro 1 - Vantagens e Limitações dos Biocombustíveis

BENEFÍCIOS	DESAFIOS
Segurança energética:	Infraestrutura de apoio:
<ul style="list-style-type: none"> • Fonte de energia doméstica • Distribuição local • Oferta e procura bem conectada • Maior confiabilidade 	<ul style="list-style-type: none"> • Rede de coleta • Instalações de armazenamento
Estabilidade econômica:	Tecnologia:
<ul style="list-style-type: none"> • Estabilidade de preços • Geração de emprego • Desenvolvimento Rural • Reduz a concorrência entre os combustíveis • Reduz a lacuna entre oferta e procura • Abre novas indústrias • Controla o monopólio 	<ul style="list-style-type: none"> • Mudança no uso da terra • Fundo para pesquisa e desenvolvimento • Demonstração em escala piloto • Implantação em escala comercial • Política para biocombustíveis • Aquisição de subsídios na produção de biocombustíveis • Créditos fiscais sobre a produção e utilização de biocombustíveis
Ganhos ambientais:	Política:
<ul style="list-style-type: none"> • Melhora a utilização dos resíduos • Reduz a poluição local • Reduzir a emissão de GEE • do consumo de energia • Reduz aterros 	<ul style="list-style-type: none"> • Pré-tratamento • Produção de enzimas • Melhoria de eficiência • Custo de tecnologia • Produção de coprodutos de valor agregado

Fonte: Adaptado de Nigam; Singh, (2011).

Os biocombustíveis também são classificados com base em sua origem e tipo. Eles podem ser derivados de produtos florestais, agrícolas, da pesca ou de resíduos urbanos, incluindo também subprodutos e resíduos provenientes da agroindústria, da indústria alimentícia e dos serviços de alimentação.

Os biocombustíveis primários referem-se a biomassa natural e não processada, como lenha, aparas de madeira e paletes, onde o material orgânico é utilizado em sua forma química natural e não modificada. Esses combustíveis primários são geralmente queimados diretamente para atender necessidades como cozinhar, aquecer ou gerar eletricidade em aplicações industriais de pequena e grande escalas. Os biocombustíveis secundários, por outro lado, são derivados de combustíveis primários que foram processados e transformados em formas sólidas, como o carvão, ou líquidas, como etanol, biodiesel e bio-óleo, além de gases como biogás, gás de síntese e hidrogênio (NIGAM; SINGH, 2011).

Esses combustíveis secundários têm uma ampla gama de aplicações, incluindo transporte e processos industriais de alta temperatura. Com o avanço das tecnologias de conversão, hoje é possível extrair biocombustíveis em formas sólidas, líquidas e gasosas a partir de materiais como culturas lenhosas e resíduos (LARSON, 2008).

Czernik e Bridgwater (2004) descrevem o bio-óleo como um líquido de cor marrom-escura, com fluxo livre e um odor característico de fumaça. As propriedades físicas do bio-óleo são amplamente documentadas em diversas pesquisas, refletindo uma composição química distinta dos óleos derivados do petróleo. O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos de diferentes tamanhos moleculares, originados principalmente da despolimerização e reações de seus três principais componentes: celulose, hemicelulose e lignina.

O teor de oxigênio do bio-óleo geralmente varia entre 35% e 40% de seu peso total. Esse oxigênio está presente na maioria dos mais de 300 compostos que costumam ser identificados no bio-óleos.

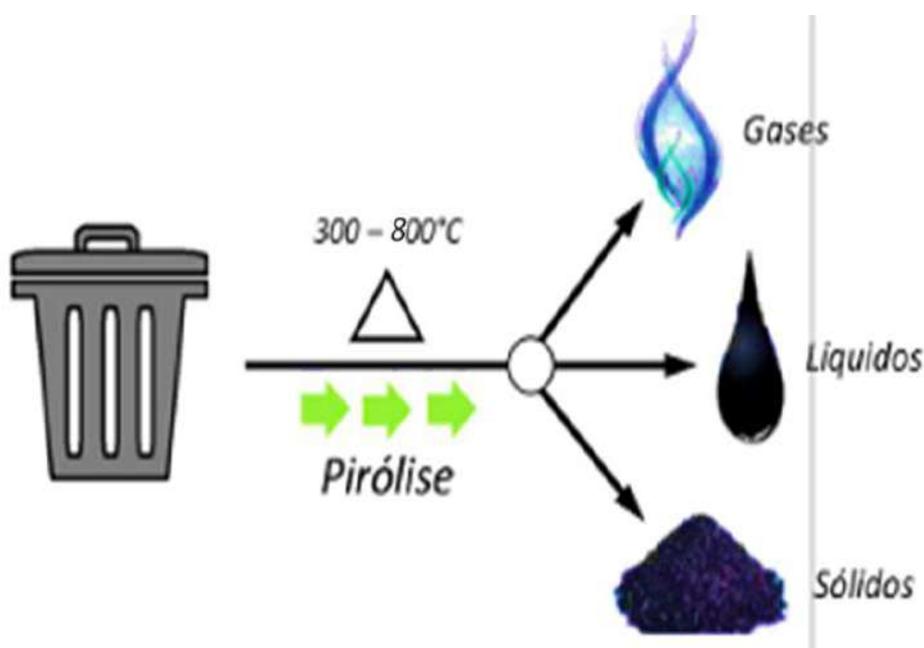
A distribuição desses compostos depende principalmente do tipo de biomassa utilizada, bem como do processo de pirólise e suas variáveis, como temperatura, tempo de permanência e taxa de aquecimento. Um aumento na severidade da pirólise tende a reduzir o rendimento líquido devido ao craqueamento dos vapores e formação de gases, mas também resulta em um líquido com menor teor de oxigênio. A água é o componente mais abundante do bio-óleo, enquanto outros grupos significativos incluem hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

A presença de água no bio-óleo tem tanto efeitos negativos quanto positivos nas suas propriedades. Ela reduz o poder calorífico e a temperatura da chama do óleo, além de aumentar o atraso na ignição e, em alguns casos, diminuir a taxa de combustão em comparação com o diesel. Por outro lado, a água melhora as características de fluxo do bio-óleo e reduz sua viscosidade, o que é vantajoso para a combustão, o bombeamento e a atomização do combustível (ELLIOTT, 1994).

Outra aplicação promissora do bio-óleo é sua exploração devido ao seu alto teor de grupos carbonila. Ao reagir o bio-óleo com amônia, ureia ou outros materiais contendo $-NH_2$, formam-se várias ligações imida e amida entre os grupos carbonílicos e o nitrogênio. Dessa forma, aproximadamente 10% de nitrogênio pode ser incorporado em uma matriz orgânica, que demonstrou ter propriedades de um fertilizante nitrogenado biodegradável de liberação lenta. Em comparação com fertilizantes minerais, esse produto apresenta menor lixiviabilidade, resultando em menos poluição das águas subterrâneas. Além disso, é benéfico para o condicionamento do solo devido à presença de materiais como húmus e lignina. A aplicação desse fertilizante também contribui para o retorno do carbono ao solo e pode ser considerada uma forma de sequestro de carbono (BRIDGWATER et al., 1999).

O processo de conversão de biomassa se dá de quatro maneiras: Combustão, Gaseificação, Liquefação e Pirólise, conforme a Figura 5.

Figura 5 - Procedimentos a serem realizados durante a pesquisa



Fonte: Autor (2025).

A combustão de biomassa é amplamente utilizada para a geração de calor em aquecimento de ambientes, produção de vapor em caldeiras e movimentação de turbinas geradoras de eletricidade. Embora a eficiência na geração de eletricidade seja relativamente baixa, variando de 15% em plantas pequenas a 30% em plantas maiores e mais modernas, o custo permanece competitivo quando são utilizados rejeitos ou resíduos. No entanto, ainda

existem desafios técnicos a serem superados, como as emissões de monóxido de carbono, resultantes da queima incompleta, a emissão de particulados e o manejo de cinzas. Essa tecnologia é amplamente disponível no mercado, com muitos casos de sucesso na Europa e América do Norte, onde frequentemente se utilizam resíduos agrícolas, florestais e industriais (BRIDGWATER, 2003).

A gaseificação é um processo onde materiais à base de carbono, como biomassa, carvão ou bio-óleo, reagem com ar, oxigênio puro ou vapor para gerar um gás composto por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano e nitrogênio. O processo envolve a secagem para remoção de umidade, a pirólise para gerar gases e carvão, e a gaseificação ou oxidação parcial dos produtos resultantes. Gaseificação com ar produz um gás de baixo poder calorífico (~ 5 MJ/m³), enquanto o uso de oxigênio puro ou vapor gera gases com poder calorífico médio, entre 10-20 MJ/m³, mais adequados para a produção de combustíveis líquidos e produtos químicos. Apesar de tecnologias de gaseificação de biomassa terem sido testadas com sucesso em escalas protótipo e industrial, os custos ainda são elevados em comparação aos combustíveis fósseis. A integração da gaseificação com outros processos, como em bio refinarias, é crucial para tornar essa tecnologia economicamente viável (BRIDGWATER, 2003).

A liquefação é o processo de conversão da biomassa em produtos líquidos, realizado sob altas pressões (50-200 atm) e temperaturas moderadas (250-450°C). Nesse processo, a biomassa é suspensa em um solvente e a reação ocorre em uma atmosfera redutora de hidrogênio ou monóxido de carbono, com ou sem a presença de catalisadores. Embora a água seja o solvente mais comum nesse processo (liquefação hidrotérmica), também são utilizados outros solventes orgânicos, como álcoois, fenóis, óleo de creosoto e etileno glicol. O bio-óleo obtido por liquefação possui menor teor de oxigênio comparado ao bio-óleo produzido pela pirólise, porém apresenta uma viscosidade mais elevada. Um processo conhecido como HTU ("Hydrothermal Upgrading") foi desenvolvido pela Shell, mas ainda há dúvidas sobre a viabilidade comercial dessa tecnologia em curto prazo (HUBER et al., 2006).

5.6 Experiências com pirólise de lodo industrial

Embora seja conhecida desde 1939, a compreensão da conversão por pirólise só apresentou um avanço significativo a partir de 1982. Foi nesse período que os pesquisadores Bayer e Kutubuddin desenvolveram o processo chamado LTC (Baixa Temperatura de Conversão) para o aproveitamento de lodo residual doméstico. Esse processo termoquímico é

realizado em uma atmosfera inerte e opera em uma faixa de temperatura entre 380-450 °C, favorecendo a formação de produtos líquidos e sólidos (BAYER et al., 1980; BAYER & KUTUBUDDIN, 1988).

Os principais fenômenos que ocorrem durante a pirólise são: a transferência de calor a partir de uma fonte externa, resultando no aumento da temperatura dentro do combustível; o início das reações de pirólise, que leva à liberação de compostos voláteis e à formação de resíduo carbonoso; a liberação de compostos voláteis, que provoca a transferência de calor entre esses voláteis aquecidos e o combustível frio ainda não pirolisado; e a condensação de alguns compostos voláteis nas regiões mais frias do combustível, gerando alcatrão e outras reações (BABU, 2008).

O processo de pirólise pode ser dois tipos: rápida, onde seu produto é o bio-óleo, ou convencional, sendo o seu produto o carvão (VIEIRA, 2009 apud PEDROZA, 2011).

O processo de pirólise demonstrou ser versátil e amplamente utilizado na geração de produtos energéticos a partir de materiais biológicos, como na produção de hidrocarbonetos a partir de microalgas verdes (CAO et al, 2021).

Lutz et al. (2000) realizaram a pirólise de três tipos de lodos: lodo doméstico de sistema de lodos ativados, lodo doméstico de digestor anaeróbio e lodo de uma indústria de verniz. O reator pirolítico operava em batelada a 380°C, com tempo de retenção de 3 horas em atmosfera de nitrogênio. O lodo ativado apresentou o maior rendimento na obtenção de óleo (31,4%), seguido pelo lodo industrial (14,2%) e pelo lodo digerido (11%). O óleo obtido continha 26% de ácidos graxos para o lodo ativado e apenas 3% para o lodo digerido. Em outro estudo, Shen e Zhang (2004) pirolisaram uma mistura de lodo de esgoto (80%) com lixo urbano (20%) a 500°C, obtendo 17% de óleo pirolítico com poder calorífico de 33 MJ.kg⁻¹ e propriedades semelhantes às do óleo diesel.

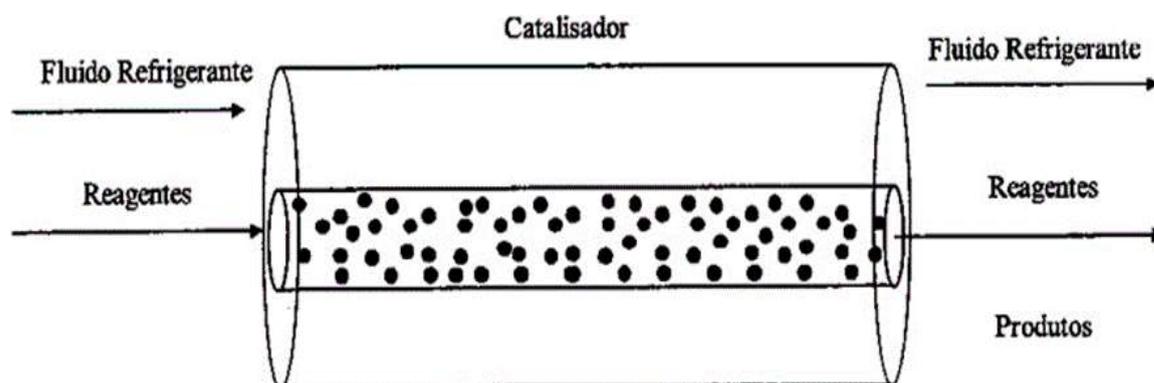
A viabilidade econômica da aplicação da pirólise no processamento de lodo de uma estação de tratamento de esgoto, para os fins mencionados, depende da otimização do produto de operação, seja em modo contínuo ou batelada. É necessário adaptar o componente à demanda da estação de tratamento, ao espaço físico disponível e à eficiência na geração dos produtos. Assim, o lodo gerado pode ser utilizado como matéria-prima e fonte de energia para diversas aplicações.

5.7 Reatores de Leito Estacionário

De acordo com Gonçalves (2017), os reatores de pirólise rápida têm sido amplamente pesquisados para aprimorar as condições operacionais, e novas tecnologias e métodos estão sendo desenvolvidos para maximizar a produção de bio-óleo. Existem processos de pirólise rápida que operam com tempos de residência mais curtos do que os requeridos para a pirólise lenta. Entre os tipos mais comuns de reatores utilizados estão os de leito fixo e os de leito fluidizado borbulhante (GONÇALVES, 2017).

Os reatores de leito fixo, em sua forma mais simples, apresentam uma estrutura cilíndrica preenchida com grandes quantidades de partículas de catalisadores. Durante a operação, os reagentes passam através do leito catalítico fixo, onde são convertidos em produtos. Devido às suas diversas vantagens em relação a outros tipos de reatores catalíticos, esses reatores são bastante utilizados na indústria química. Além disso, o arranjo do leito catalítico pode ser configurado tanto em leito único quanto em múltiplos leitos dispostos horizontalmente ou em pilhas verticais. A Figura 6 ilustra um esquema geral de um reator catalítico de leito fixo (HILL, 1977).

Figura 6 - Reator Catalítico de Leito Estacionário



Fonte: Toledo, (1999).

No entanto, existem desvantagens associadas a esses reatores que podem limitar ou dificultar seu uso. A liberação de energia ao longo do comprimento do leito fixo pode não ser uniforme, resultando em uma concentração maior da reação geralmente na região de entrada do reator, o que pode levar a um aumento indesejado na temperatura.

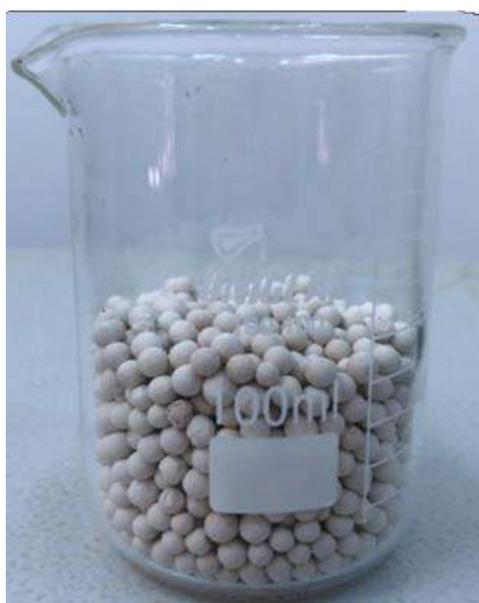
Além disso, garantir uma distribuição uniforme do fluxo de reagente gasoso é um desafio comum em reatores de leito estacionário. A distribuição desigual do fluido pode levar a variações nos tempos de residência, o que impacta negativamente o desempenho do reator (HILL, 1977).

5.8 Uso dos catalisadores na pirólise

Segundo Bridgwater (2012), o processamento pirólítico de óleos vegetais é desafiador sem o uso de catalisadores, pois os produtos resultantes da pirólise direta possuem alto teor de oxigênio e pH ácido, o que impede sua aplicação direta em motores de combustão. A pirólise catalítica surge como uma alternativa para melhorar a qualidade do bio-óleo obtido, destacando-se por sua simplicidade e baixo custo de capital (LI et al., 2016).

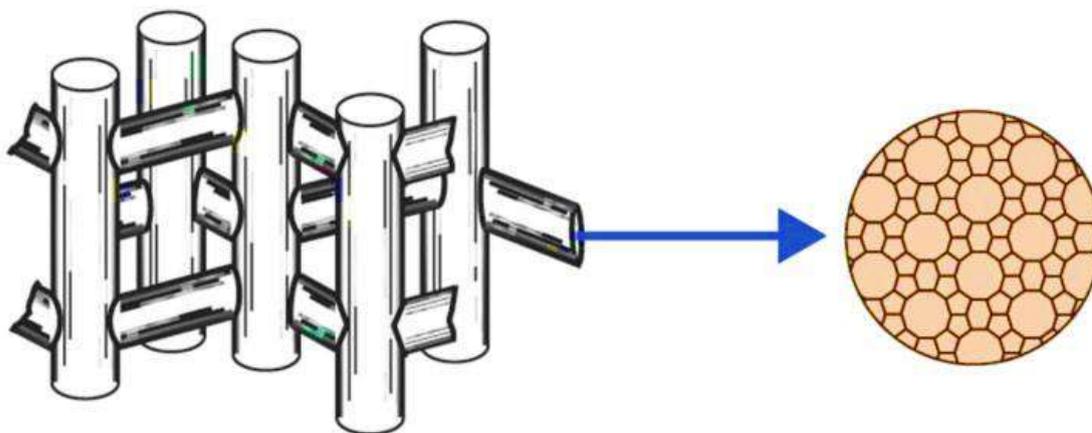
Comparado a outros catalisadores, os catalisadores de zeólita apresentam melhores propriedades para a reforma catalítica do gás de pirólise de biomassa na produção de bio-óleo. A zeólita é um material poroso tridimensional com diferentes relações Si/Al e alta cristalinidade, Figura 7, permitindo a passagem apenas de moléculas com tamanhos específicos através de sua estrutura de poros, o que garante uma boa seletividade para a estrutura molecular. Por isso, os catalisadores zeolíticos têm sido amplamente utilizados no campo da pirólise de biomassa (ZHANG et al., 2020).

Figura 7 - Zeólita ZSM -5



Certos tipos de zeólitas podem favorecer a formação de produtos específicos durante a pirólise catalítica (ZHANG et al., 2020). A zeólita ZSM-5, por exemplo, possui uma estrutura composta por anéis com poros em forma de Z, com tamanho de 0,51 nm x 0,54 nm, além de poros retos de 0,54 nm x 0,56 nm (Figura 8). De acordo com Corma et al. (2007), há uma semelhança entre o tamanho dos poros da ZSM-5 e os diâmetros cinéticos de benzeno, tolueno e xileno, tornando-a propensa à formação desses hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos.

Figura 8 - Estrutura do poro da zeólita ZSM -5



Fonte: Corma et al., (2007).

A pirólise rápida catalítica (PRC), reconhecida como um processo de aprimoramento, tem ganhado crescente atenção devido à sua capacidade de converter a energia da biomassa em produtos líquidos ou de alto valor agregado (GHORBEL et al., 2015).

O catalisador na copirólise rápida (co-PRC) pode ser considerado uma alternativa eficiente. Pesquisas sobre co-PRC revelaram que a principal vantagem desse processo inovador de pirólise é a melhoria significativa na qualidade do bio-óleo de maneira eficiente e direta. Por exemplo, o co-PRC pode ser implementado sem a necessidade de atualizações no equipamento de pirólise ou no sistema de PRC, resultando em custos competitivos e conservação de energia (WANG et al., 2017).

5.9 Uso do Bio-Óleo

O bio-óleo é um combustível renovável alternativo para motores, composto por monoésteres de alquila derivados de ácidos graxos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais. (CANAKCI E GERPEN, 2001).

Segundo Goldemberg (2002), o programa Proálcool (Programa Brasileiro de Álcool) foi lançado em 1975 com o objetivo de diminuir a dependência do Brasil em relação à importação de combustíveis fósseis, como o petróleo, por meio da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. A iniciativa revelou benefícios tanto ambientais quanto econômicos.

Por meio do Proálcool, o governo incentivou a indústria ao estabelecer a obrigatoriedade da adição de etanol à gasolina. Essas medidas resultaram em um aumento significativo de investimentos, na expansão das áreas de cultivo de cana-de-açúcar e na instalação de novas unidades produtoras. Após a segunda crise do petróleo em 1979, surgiram os primeiros veículos movidos exclusivamente a etanol hidratado. No início da década de 1980, a maioria dos carros vendidos no Brasil já eram movidos a álcool. Contudo, as condições do mercado de petróleo e açúcar começaram a desestabilizar o programa nesse período. A queda nos preços do petróleo e a alta dos preços do açúcar no mercado global levaram à redução do preço do etanol no mercado interno. Esses fatores, somados à eliminação dos subsídios para a produção de álcool, acabaram por levar à extinção do Proálcool (VIDAL, 2019).

O bio-óleo, um dos principais produtos da pirólise rápida, é uma matéria-prima promissora que pode substituir os combustíveis derivados do petróleo em aplicações de aquecimento e geração de energia. Além disso, ele também pode ser utilizado na produção de produtos químicos de alto valor agregado (BRIDGWATER, 2012).

Carrasco et al. (2017) afirmam que diversos processos de aprimoramento são necessários para que o bio-óleo seja viável como combustível. Apesar de ser produzido a partir de biomassa barata e renovável, sua viabilidade econômica ainda é limitada em escala comercial. Além disso, como o combustível é uma commodity que precisa ter um preço competitivo para sustentar a economia global, é essencial realizar estudos que simplifiquem e reduzam os custos de produção, tornando o uso do bio-óleo uma realidade.

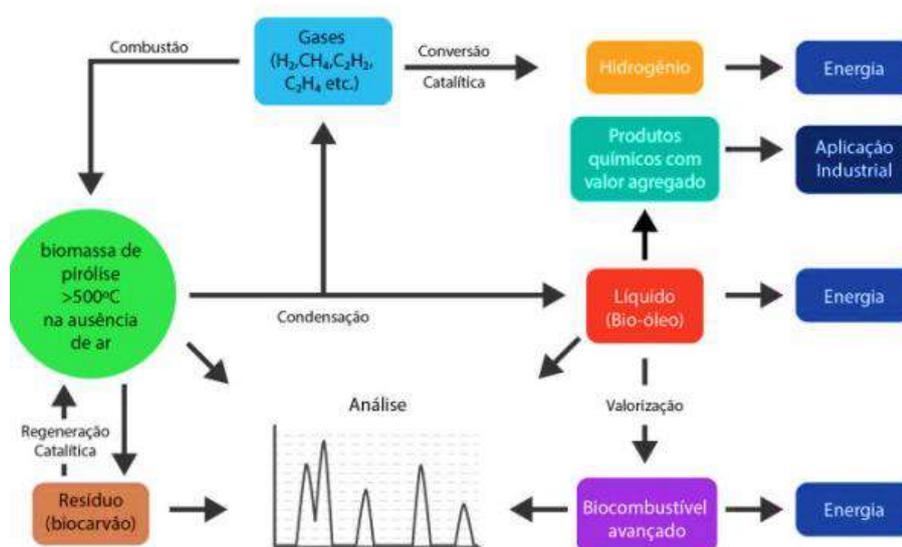
Ali et al. (2015) destacam que uma ampla variedade de biomassas tem sido empregada como matéria-prima na obtenção de bio-óleo por meio da pirólise rápida. O bio-óleo gerado é predominantemente composto por fenóis derivados da lignina, os quais podem ser aproveitados para proteger a madeira contra a decomposição causada por fungos (YANG et al., 2016).

Vélez et al. (2018) exploram em sua pesquisa o desenvolvimento de produtos com maior valor agregado, além de combustíveis, provenientes do processo de pirólise rápida, visando sua viabilidade econômica. Exemplos de usos diversificados do bio-óleo incluem proteção para madeiras, biocidas a partir de extrato aquoso de ácido pirolenhoso, carvão ativado, e fertilizantes minerais baseados em bio-carvão.

Ferrari et al. (2022) também destacam que o bio-óleo pode servir como matéria-prima para a produção de diversos outros produtos, aproveitando suas características químicas. Alguns exemplos incluem velas, tintas, vernizes, resinas, ração animal, lubrificantes para máquinas agrícolas e sabões. No entanto, devido aos altos custos, os estudos nessa área são escassos, resultando em uma quantidade limitada de informações e caracterizações dos componentes.

Kanaujia et al. (2014) diz que o bio-óleo é considerado uma fonte promissora para a obtenção de diversos produtos químicos de alto valor agregado, como plastificantes, resinas fenólicas e fertilizantes. Além disso, esforços significativos têm sido direcionados para viabilizar o uso do bio-óleo como combustível para motores. A Figura 9 ilustra a cadeia de derivados do bio-óleo.

Figura 9 - Cadeia de derivados do bio óleo



Fonte: Adaptado de Kanaujia et al. (2014).

6 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

6.1 Indústria GRANOL

A GRANOL é uma das principais indústrias brasileiras no setor agroindustrial, com uma forte presença no mercado de grãos e derivados, como óleos vegetais, farelos e biodiesel. Fundada em 1965, a empresa expandiu suas operações ao longo das décadas, estabelecendo diversas unidades estratégicas em todo o Brasil. A GRANOL se destaca por sua integração vertical, abrangendo desde a produção agrícola até a comercialização e exportação dos produtos.

A unidade da GRANOL em Porto Nacional, Tocantins, é uma peça fundamental na cadeia produtiva da empresa. Localizada no setor agroindustrial da cidade, esta unidade aproveita a abundância de grãos cultivados na região, especialmente soja, que é um dos principais insumos para a produção de óleos vegetais e biodiesel. Porto Nacional é uma cidade com forte vocação agrícola, e a presença da GRANOL contribui significativamente para o desenvolvimento econômico local, gerando empregos diretos e indiretos e impulsionando a economia da região.

Além de processar grãos, a unidade de Porto Nacional desempenha um papel importante na produção de biodiesel, um combustível renovável que tem ganhado destaque na matriz energética brasileira. O biodiesel produzido pela GRANOL é utilizado tanto no mercado interno quanto exportado, contribuindo para a diversificação da matriz energética e a redução das emissões de gases de efeito estufa.

Além da unidade em Porto Nacional, conforme a Figura 10, a GRANOL possui outras unidades espalhadas pelo Brasil, estrategicamente localizadas para otimizar a logística e a produção. Entre as principais unidades estão:

Figura 10 - Unidade Granol, Porto Nacional - TO



Fonte: Granol (2023).

1. **Anápolis - GO:** Esta unidade é um importante centro de operações da GRANOL, focada principalmente na produção de biodiesel e farelos. A localização em Anápolis permite fácil acesso aos mercados do Centro-Oeste, uma das principais regiões agrícolas do Brasil.
2. **Cachoeira do Sul - RS:** No Rio Grande do Sul, a unidade de Cachoeira do Sul está no coração de uma das regiões mais produtivas em termos de grãos, especialmente soja e milho. Esta unidade foca na produção de óleos vegetais e farelos, abastecendo tanto o mercado interno quanto o externo.
3. **Palmeiras de Goiás - GO:** Outra unidade em Goiás, Palmeiras de Goiás, se destaca pela produção de farelos de soja e óleo bruto, contribuindo para a cadeia produtiva de alimentos e rações animais.
4. **Cubatão - SP:** A unidade de Cubatão, localizada no estado de São Paulo, é estratégica para o refino e comercialização de óleos vegetais, além de estar próxima ao porto de Santos, facilitando as exportações.
5. **Porto Ferreira - SP:** Esta unidade, também em São Paulo, atua na produção e refino de óleos vegetais, além de ser um importante centro de distribuição para o mercado nacional e internacional.

A GRANOL, com suas diversas unidades, mantém um compromisso com a sustentabilidade e a inovação, buscando constantemente melhorar seus processos produtivos e reduzir seu impacto ambiental. A empresa tem investido em tecnologias para otimizar o uso de recursos naturais, como água e energia, e para minimizar a geração de resíduos industriais.

Um dos diferenciais da GRANOL é seu compromisso com a sustentabilidade. A empresa adota práticas agrícolas e industriais que respeitam o meio ambiente, buscando constantemente formas de reduzir o impacto ambiental de suas operações. Isso inclui o uso de tecnologias modernas para a produção de biodiesel, que contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa e a diminuição da dependência de combustíveis fósseis.

Em Porto Nacional, a GRANOL desempenha um papel crucial não apenas na economia, mas também no desenvolvimento sustentável da região, integrando práticas responsáveis e inovadoras em suas operações diárias.

6.2 Coleta de resíduo

O lodo utilizado na pesquisa foi recolhido diretamente na unidade GRANOL de Porto Nacional. Este material, em estado líquido, é um subproduto do processo industrial da empresa, resultante da extração e refinamento de óleos vegetais e da produção de biodiesel. Com o apoio dos funcionários da GRANOL, aproximadamente 15 litros de lodo foram cuidadosamente coletados em um recipiente plástico apropriado e transportados para o Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética (LARSEN), situado no Instituto Federal do Tocantins (IFTO), Campus Palmas - TO.

Este procedimento garantiu a integridade do material durante o transporte, permitindo que o lodo chegasse em condições adequadas para os experimentos e análises subsequentes no laboratório.

Esta seção detalhou todos os processos metodológicos realizados para a caracterização da biomassa e a produção de bio-óleo por meio da pirólise dos resíduos oriundos de uma indústria de processamento de soja. A Figura 11 demonstra todos os procedimentos que serão realizados neste estudo.

Figura 11 - Procedimentos a serem realizados durante a pesquisa



Fonte: Autor (2025).

6.3 Caracterização da biomassa

Para a caracterização do lodo, foram realizadas análises de teor de umidade, teor de materiais voláteis, teor de cinzas e teor de carbono fixo. Devido ao estado físico do material, ele foi colocado para secagem in natura, onde permaneceu por cerca de 3 meses até estar bem seco e sólido (Figura 12).

Figura 12 – Lodo Industrial



Fonte: Autor (2025).

A caracterização do lodo industrial consistiu na realização de ensaios para determinação do teor de umidade, teor de cinzas, teor de material volátil e teor de carbono fixo. Essas análises imediatas do lodo foram realizadas no laboratório de Análises de Água do Instituto Federal do Tocantins (IFTO) – Campus Palmas.

Inicialmente, a amostra foi devidamente preparada e levada a uma estufa (Figura 13) para secagem a 50°C, para posterior realização dos ensaios. Para o ensaio de cinética de perda de massa, uma pequena amostra foi coletada e pesada em uma balança de precisão (Figura 14). Durante esse ensaio, o resíduo foi secado, com verificações e novas pesagens a cada hora, a fim de determinar o teor de umidade e a perda de massa do material.

Figura 13 - Estufa para secagem do material



Fonte: Autor (2025).

Figura 14 - Balança de precisão



Fonte: Autor (2025).

6.3.1 Umidade

A determinação do teor de umidade da amostra foi realizada seguindo a norma ASTM D 3173-85. Para a realização do ensaio, cerca de 1g da biomassa, devidamente fragmentada, foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso previamente determinado. Em seguida, a amostra foi levada à estufa e aquecida a 110°C por 1 hora. Finalizado o tempo, o cadinho foi transferido para um dessecador (Figura 15), onde permaneceu por 15 minutos, e, em seguida, seu peso foi novamente determinado.

Equação 1:

$$Umidade (\%) = \left(\frac{p - p'}{a} \right) \times 100$$

Onde:

p = peso próprio do cadinho + peso da amostra inicial (em gramas);

p' = peso próprio do cadinho + peso da amostra pós aquecimento em estufa (em gramas);

a = peso da amostra inicial (em gramas).

Figura 15 - Dessecador

Fonte: Autor (2025).

6.3.2 Teor de Cinzas

A análise do teor de cinzas foi realizada com base na metodologia sugerida por Cecchi (2003). Inicialmente, foi pesada uma amostra de aproximadamente 1g do lodo, que foi adicionada a um cadinho e colocada em uma mufla por um período de uma hora a uma temperatura de 710 °C. Após esse período, o cadinho foi resfriado à temperatura ambiente e, posteriormente, o peso do conteúdo restante foi medido. Essa quantidade restante correspondeu ao teor de cinzas da amostra.

Finalmente, o teor de carbono fixo foi determinado pelo percentual de conteúdo remanescente após a soma dos teores de materiais voláteis, umidade e cinzas.

Equação 2:

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \left(\frac{p - p'}{a} \right) \times 100$$

Onde:

p = peso próprio do cadinho + peso da amostra inicial (em gramas);

p' = peso próprio do cadinho + peso da amostra pós aquecimento em estufa (em gramas);

a = peso da amostra inicial (em gramas).

6.3.3 Material Volátil

A metodologia adotada para a determinação do teor de material volátil do lodo seguiu a proposta de Sanchez et al. (2009). O procedimento envolveu a adição de aproximadamente 1g do lodo em um cadinho, que foi aquecido em uma mufla (Figura 16) a uma temperatura de 850 °C, na ausência de oxigênio, por um período de 7 minutos. Após o esfriamento do cadinho no dessecador, foi realizada a medição do teor de materiais voláteis na temperatura indicada.

Figura 16 - Mufla



Fonte: Autor (2025).

Equação 3:

$$\mathbf{Material\ volátil\ (\%)} = \left(\frac{\mathbf{p - p'}}{\mathbf{a}} \right) \times \mathbf{100}$$

Onde:

p = peso próprio do cadinho + peso da amostra inicial (em gramas);

p' = peso próprio do cadinho + peso da amostra pós aquecimento em estufa (em gramas);

a = peso da amostra inicial (em gramas).

6.3.4 Teor de Carbono Fixo

O teor de carbono fixo foi determinado a partir dos testes de umidade, teor de cinzas e material volátil citados anteriormente, como demonstrado:

Equação 4:

$$\text{Carbono fixo (\%)} = 100 - [\text{Umidade (\%)} - \text{Cinzas (\%)} - \text{Material Volátil (\%)}]$$

6.4 Planejamento Experimental

O planejamento experimental ofereceu diversas vantagens, como a redução do número de repetições, o que melhorou a qualidade das informações obtidas a partir dos resultados, além de diminuir o tempo e o custo final. Com ele, os fatores foram analisados simultaneamente, possibilitando a otimização de múltiplas respostas ao mesmo tempo. Além disso, permitiu o cálculo do erro experimental, ajudando a determinar o nível de confiança estatística necessário para garantir a reprodutibilidade dos resultados desejados (RODRIGUES e LEMMA, 2009).

Por meio do planejamento multivariável, foram verificados os efeitos da pirólise no lodo industrial. Foi aplicado um planejamento experimental do tipo Delineamento de Faces Centradas (DFC), sem repetições, com 11 tipos de combinações entre os fatores. Os fatores estudados foram a temperatura de pirólise e a razão mássica do catalisador (Tabelas 1 e 2). Os domínios das faixas dos parâmetros estudados seguiram as recomendações de Wang et al. (2021).

Tabela 1: Fatores e níveis empregados no planejamento experimental.

Fatores	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
Temperatura final do processo (°C)	500	550	600
Concentração de zeólita (%)	5	7,5	10

Fonte: Autor (2025).

Tabela 2: Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial DFC

Ordem dos Experimentos	Fatores	
	Temperatura (°C)	Concentração de zeólita (%)
1	- 1 (500)	- 1 (5)
2	+ 1 (600)	- 1 (5)
3	- 1 (500)	+ 1 (10)
4	+ 1 (600)	+ 1 (10)
5	- 1 (500)	0 (7,5)
6	+ 1 (600)	0 (7,5)
7	0 (550)	- 1 (5)
8	0 (550)	+ 1 (10)
9	0 (550)	0 (7,5)
10	0 (550)	0 (7,5)
11	0 (550)	0 (7,5)

Fonte: Autor (2025).

6.5 Pirólise da biomassa – Lodo industrial

Para a execução do ensaio de pirólise, o lodo foi alocado em uma barca metálica resistente a altas temperaturas e colocado no reator de leito fixo (Figura 17) de aço inoxidável. A autoclave (Figura 18) aqueceu a água a 130°C para servir como gás de arraste. A temperatura foi elevada a 600°C a uma taxa de 20°C/min, utilizando um forno bipartido reclinável (marca FLYEVER, modelo FE50RPN, linha 05/50), por um período de 60 minutos para cada experimento.

O reator foi selado, impedindo a adição de massa durante o ensaio. Para o craqueamento catalítico, foi aplicada a zeólita USY nas proporções de 5 e 10% m/m. O uso dos compostos zeolíticos foi possibilitado pelo Departamento de Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP), que forneceu os catalisadores necessários para o projeto. Após a pirólise, o carvão e o bio-óleo foram coletados e armazenados para análises gravimétricas e comparação dos valores de entrada e saída.

Figura 17 - Reator de leito fixo



Fonte: Autor (2025).

Figura 18 - Autoclave



Fonte: Autor (2025).

6.6 Caracterização do bio-óleo - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS)

Com a finalidade de se identificar os compostos constituintes do bio-óleo foi empregado um cromatógrafo modelo Varian CP 3800, acoplado a um detector de espectrometria de massas. Essa análise foi realizada no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (USP) – (Central Analítica).

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Caracterização do lodo industrial

A Tabela 3 apresenta os dados da composição imediata do lodo industrial proveniente da lavagem do biodiesel, que é crucial para entender seu comportamento na pirólise catalítica do material bruto com zeólita. O lodo industrial apresentou elevado teor de material volátil elevado 95,51 %, indicando que a maior parte do lodo pode ser convertida em gases e bio-óleo durante a pirólise. O teor de cinzas de 1,14 %, é relativamente baixo, o que é favorável, pois cinzas em excesso podem prejudicar a atividade catalítica da zeólita. Baixo teor de carbono fixo 0,73 % representa a fração que não volatiliza facilmente e se converte em carvão residual. Esses resultados podem ser comparados com os obtidos por Wu et al., 2020, e Qiao et al., 2019, em seus estudos com óleo residual.

Tabela 3: Caracterização do lodo industrial

Parâmetro analítico	Lodo industrial dessa pesquisa	Outros autores	
		Wu et al., (2020)	Qiao et al., (2019)
Análise Imediata			
Umidade (%)	2,41	ND	ND
Material volátil (%)	95,51	97,57	97,32
Cinzas (%)	1,14	0,14	ND
Carbono fixo (%)	0,73	0,39	2,68

Fonte: Autor (2025).

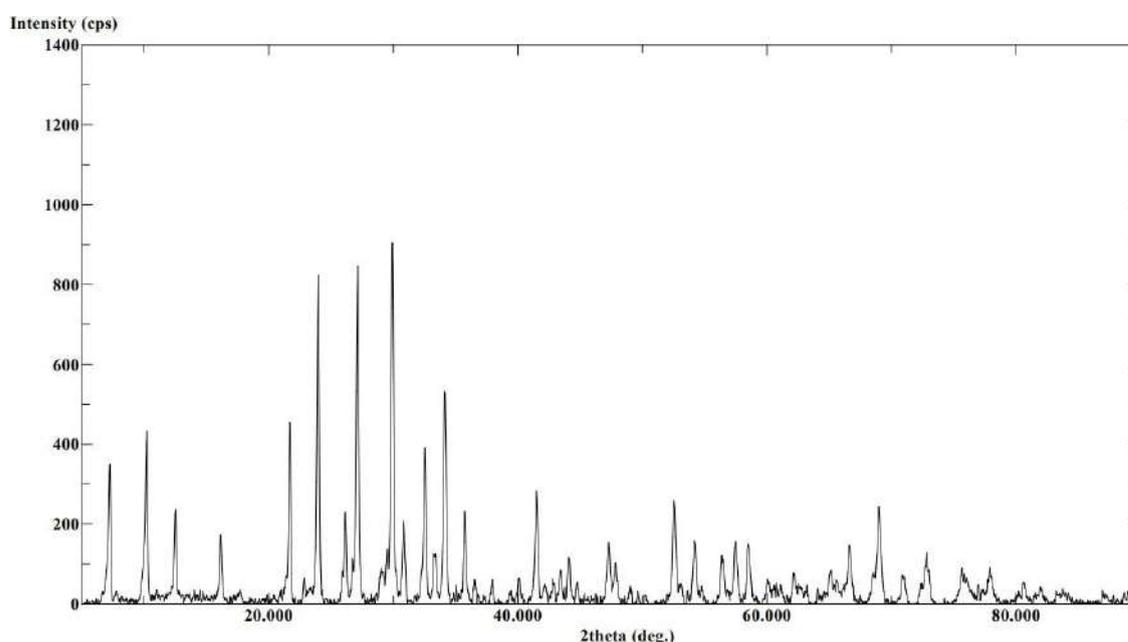
Compreender o papel da pirólise é fundamental em todo o processo. Esse método promove a quebra das cadeias de carbono presentes nas estruturas originais do óleo, por meio do aumento da temperatura do sistema. Como resultado, forma-se uma mistura de compostos predominantemente compostos por hidrocarbonetos lineares, possibilitando diversas novas aplicações (MA; HANNA, 1999).

As condições empregadas no processo de pirólise, como temperatura, taxa de aquecimento, tipo de atmosfera, tempo de residência dos vapores, bem como o tipo e diâmetro da biomassa, influenciam diretamente os rendimentos e as composições dos produtos obtidos. A tecnologia de pirólise rápida, realizada a uma temperatura em torno de 500 °C e com uma taxa de aquecimento de até 10³ °C/s, foi desenvolvida para maximizar a produção de bio-óleo. No entanto, temperaturas elevadas e um maior tempo de residência dos vapores promovem o craqueamento dos hidrocarbonetos, resultando em uma redução no rendimento do bio-óleo. (PEDROZA et al., 2014)

7.2 Caracterização do catalisador

A Figura 19 apresenta os picos característicos da fase cristalina da Zeólita 3A, obtidos por meio da técnica de Difratoimetria de Raios X (DRX). Os minerais identificados foram comparados com os padrões disponíveis no banco de dados do International Center for Diffraction Data (ICDD), evidenciando que todos os picos específicos são específicos aos registrados na biblioteca de equipamentos de difração para a composição $(K_2O Na_2O) Al_2O_3 2SiO_2 nH_2O$.

Figura 19- Difratograma obtido da Zeólita 3A.



Fonte: Autor (2025).

7.3 Pirólise catalítica de lodo industrial: Planejamento experimental do Tipo Delineamento de Faces Centradas (DFC)

O método estatístico utilizado foi o Delineamento de Faces Centradas (DFC), com o objetivo de avaliar a influência de dois fatores durante o craqueamento catalítico do óleo residual: (a) temperatura do reator, e (b) razão mássica do catalisador. Os resultados e a sequência dos experimentos estão apresentados na Tabela 4. As respostas analisadas no planejamento experimental foram: (a) rendimento de hidrocarbonetos C₂₁ – C₂₅ e (b) rendimento de compostos oxigenados no bio-óleo.

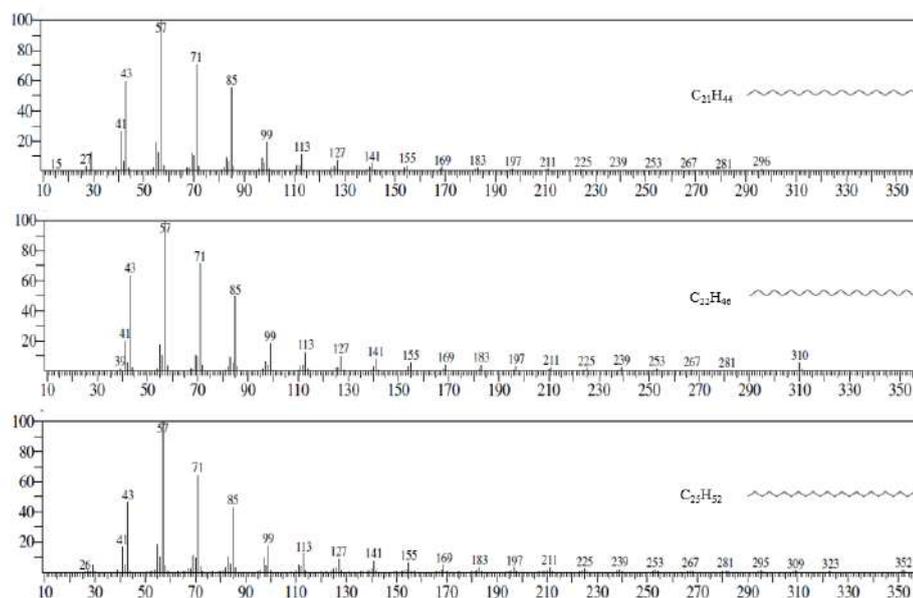
Tabela 4: Resultados obtidos durante o craqueamento catalítico do lodo industrial

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão mássica catalisador (%)	Rendimento C21 – C25 (%)	Rendimento Oxigenados(%)
1	-1 (500)	- 1 (5)	50	22
2	1 (600)	1 (5)	43	20
3	-1 (500)	1 (10)	52	10
4	1 (600)	1 (10)	42	11
5	-1 (500)	0 (7,5)	55	14,2
6	1 (600)	0 (7,5)	41	15
7	-1 (550)	- 1 (5)	59	19
8	1 (550)	1 (10)	60	11,5
9	-1 (550)	0 (7,5)	60,9	14,5
10	1 (550)	0 (7,5)	60,5	14,4
11	0 (550)	0 (7,5)	61	14,9

Fonte: Autor (2025).

Com base na análise dos resultados apresentados na Tabela 6, verificou-se que o maior rendimento de hidrocarbonetos C21-C25 foi de 61%, alcançado nas seguintes condições: (a) temperatura de 550 °C e (b) razão mássica de catalisador de 7,5%. O menor rendimento de compostos C21-C25 foi registrado no ensaio 6, realizado com temperatura de 600 °C, e razão mássica de catalisador de 7,5%. Alguns dos hidrocarbonetos presentes no bio-óleos obtidos pela pirólise do lodo industrial estão ilustrados na Figura 20.

Figura 20- Hidrocarbonetos encontrados no bio óleo obtido durante a pirólise de lodo industrial



Fonte: Autor (2025).

Conforme descrito na literatura, a maioria dos lodos industriais é submetida à pirólise em temperaturas que variam entre 400 e 800 °C, sendo que essa variável tem um impacto significativo nas propriedades do bio-óleo. Entretanto, a temperatura ideal de pirólise para maximizar o rendimento do bio-óleo geralmente situa-se na faixa de 500 a 600 °C.

A taxa de aquecimento, o fluxo do gás de arraste, a taxa de alimentação e o tempo de residência exercem impactos significativos nas propriedades do bio-óleo (POURKARIMI et al., 2019). Esses parâmetros estão, de certa forma, positivamente correlacionados, já que uma baixa taxa de aquecimento, fluxo de gás de arraste e taxa de alimentação proporcionam um tempo de retenção mais longo para a pirólise. Isso favorece o craqueamento secundário de voláteis e aumenta a formação de gases não condensáveis (HU; GHOLIZADEH, 2019). Por outro lado, taxas elevadas de aquecimento, fluxo de gás de arraste e alimentação, ou um curto tempo de pirólise, podem reduzir o grau de pirólise ou levar à degradação incompleta, limitando também a geração de bio-óleo (LEE et al., 2020). Portanto, a otimização das condições de reação é essencial para alcançar resultados ideais.

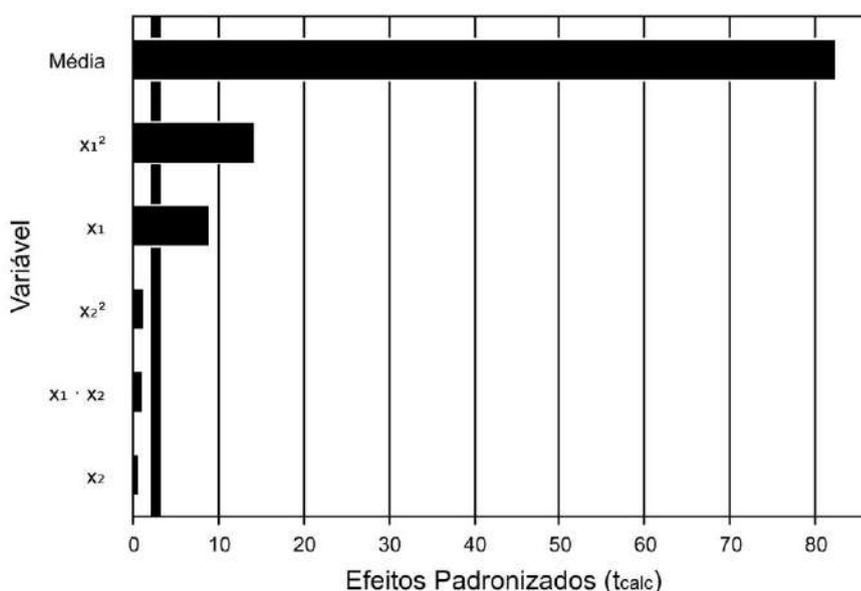
Trabelsi et al. (2018) identificaram que uma taxa de aquecimento de 15 °C/min era ideal para a pirólise de óleo de cozinha usado. Ling et al. (2016) observaram que o maior rendimento de bio-óleo, de 86,69% em peso, foi obtido a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min durante a pirólise de óleo de semente de algodão. Simultaneamente, baixas taxas de aquecimento (3–5

°C/min) favoreceram a geração de compostos leves, indicando que uma taxa de aquecimento mais lenta ou um tempo de residência prolongado promove a formação de produtos de baixo peso molecular.

Além disso, Lam et al. (2012) verificaram que uma taxa de fluxo de N₂ de 0,25 L/min e uma taxa de alimentação de 5 kg/h foram ideais para maximizar o rendimento de bio-óleo em 88% em peso na pirólise de óleo de motor usado. Adebajo et al. (2005), ao investigar a pirólise instantânea de banha de porco residual, concluíram que as condições ideais eram 600 °C, 1,2 s de tempo de residência e partículas com tamanho de 1,7–2,4 mm, com base no rendimento de bio-óleo. Já para obter um bio-óleo de alta qualidade, similar à gasolina, as condições ideais foram 600 °C, 1,8 s e partículas de 0,7–1,4 mm.

Com relação ao rendimento de hidrocarbonetos C₂₁-C₂₅ (%), o diagrama de Pareto gerado a partir dos dados do planejamento experimental indica que a temperatura teve um efeito significativo (tanto linear quanto quadrático) ao nível de confiança de 95%, conforme ilustrado na Figura 21.

Figura 21- Representação do Diagrama de Pareto do Planejamento DFC para a resposta Rendimento C₂₁-C₂₅ (%)



Fonte: Autor (2025).

A regressão linear foi utilizada para gerar o intervalo espectral que relaciona as variáveis temperaturas e razão mássica do catalisador. Na Tabela 5 são apresentados os efeitos principais, bem como as interações entre essas variáveis, em relação à resposta de rendimento de C₂₁-C₂₅ (%).

Tabela 5: Coeficientes de regressão do Planejamento DFC para a resposta Rendimento C21 – C25 (%)

Nome	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t-calculado	p-valor
Média	60,79	0,74	82,53	0,0000
X ₁	-5,17	0,59	-8,81	0,0003
X ₁ ²	-12,77	0,90	-14,16	0,0000
X ₂	0,33	0,59	0,57	0,5942
X ₂ ²	-1,27	0,90	-1,41	0,2171
X ₁ -X ₂	-0,75	0,72	-1,04	0,3440

Fonte: Autor (2025).

Com base na análise de regressão linear dos resultados obtidos, foi formulado um modelo polinomial para descrever a variável resposta de rendimento de C21-C25 (%). A Equação 5 apresenta o modelo de segunda ordem para as variáveis, considerando todos os coeficientes de regressão com 95% de confiança, desconsiderando, porém, os termos de interação entre as variáveis do planejamento experimental.

$$\text{Rendimento C21 – C25 (\%)} = 60,79 - 5,17X_1 - 12,77X_1^2 + 0,33X_2 - 1,27X_2^2 - 0,75X_1X_2 \text{ (Eq.5)}$$

Onde: X₁ = Temperatura; X₂ = razão mássica do catalisador (em valores codificados)

A Tabela 6 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o Rendimento de hidrocarbonetos C21 – C25 (em %) obtido durante a pirólise catalítica do lodo industrial.

Tabela 6: ANOVA do Planejamento DFC para a resposta – Rendimento C21 – C25 (%)

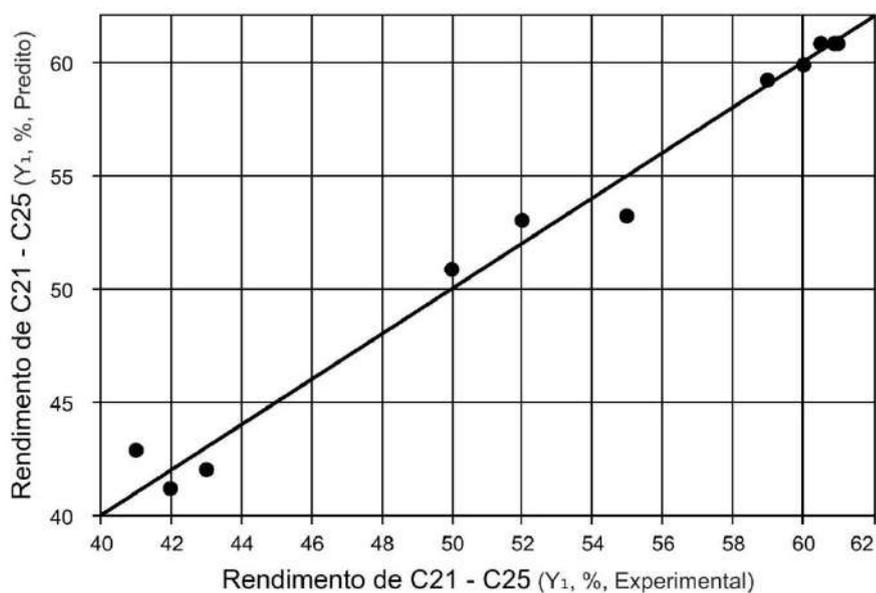
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio	F calculado	P valor
Regressão	636,2	5	127,2	61,7	0,00017
Resíduos	10,3	5	2,1	-	-
Falta de ajuste	10,2	3	3,4	48,4	0,02030
Erro puro	0,1	2	0,1	-	-
Total	646,5	10	-	-	-

R² = 98,41%

Fonte: Autor (2025).

Conforme apresentado na Tabela 8, o coeficiente de determinação (R²) obtido pela regressão foi de 0,9841. A Figura 22, que compara os Valores Experimentais com os Valores Preditos pelo Planejamento DFC para a resposta de rendimento de C21-C25 (%), demonstra um bom ajuste do modelo, evidenciado pela concentração dos pontos próximos à reta representativa. Para confirmar a significância dos parâmetros do modelo por meio da análise de ANOVA, foi realizado o teste F. Para que a regressão seja estatisticamente significativa, o valor de F calculado deve ser superior ao valor de F tabelado. Ao comparar o valor de F calculado com o F tabelado (F_{tabelado} = 3,7), constatou-se que a regressão é significativa. Assim, os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, indicando que ele pode ser utilizado para fins preditivos dentro do domínio dos fatores analisados.

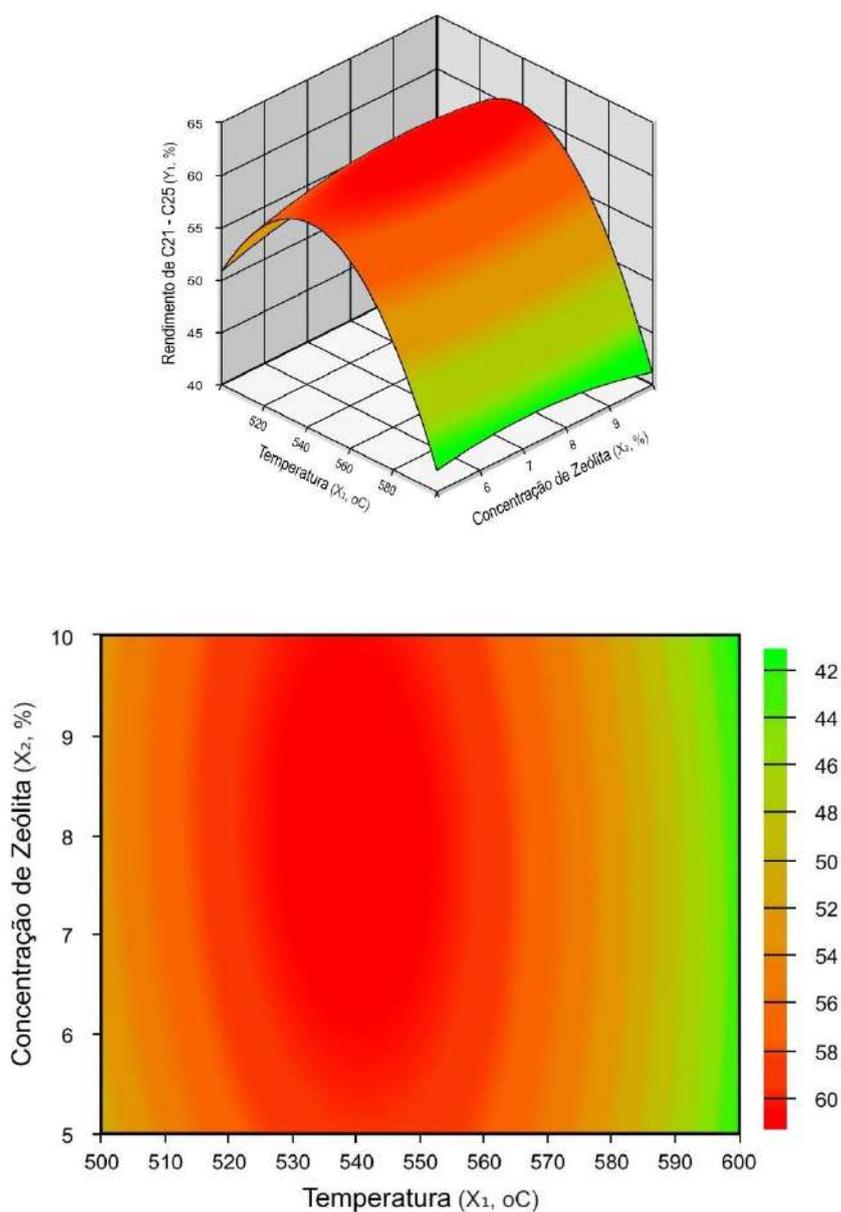
Figura 22- Valores Experimentais x Valores Preditos do Planejamento DFC para a resposta Rendimento C21 – C25 (%)



Fonte: Autor (2025).

A Figura 23 apresenta a superfície de resposta e curvas de contorno para o rendimento de hidrocarbonetos C21-C25 (%) produzidos na planta pirolítica deste estudo. A análise das superfícies de resposta evidencia a forte influência da temperatura e da razão mássica do catalisador na formação de hidrocarbonetos com 21 a 25 carbonos. As áreas em vermelho indicam as condições que promovem a maior produção desses compostos orgânicos. A região ideal para a produção de hidrocarbonetos C21-C25 foi identificada nas seguintes condições: temperatura do reator entre 520 e 560 °C, e a razão mássica do catalisador entre 7,5% e 10%, dentro do escopo das condições avaliadas.

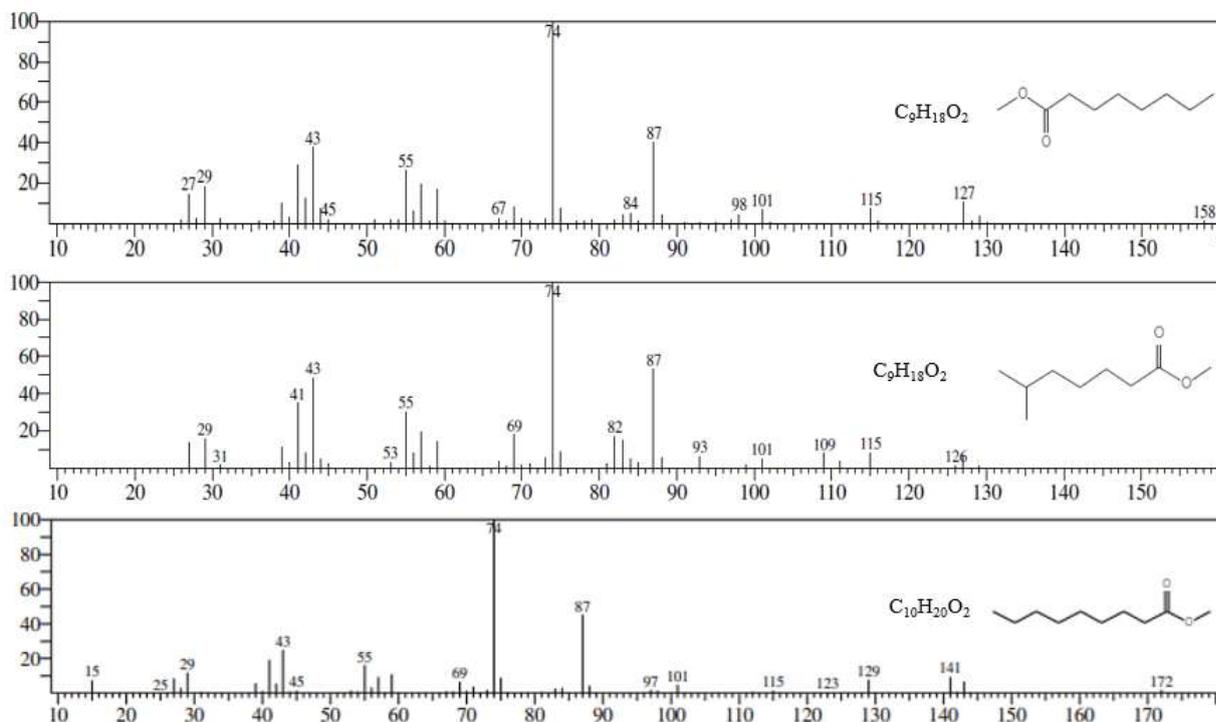
Figura 23- Superfície de resposta e Curvas de contorno do Planejamento DFC para a resposta Rendimento C21 – C25 (%)



Fonte: Autor (2025).

A Figura 24 ilustra alguns dos compostos oxigenados (C9 – C10) presentes no bio-óleo gerado pela pirólise de lodo industrial, destacando os grupos funcionais carbonila e carboxila. A presença desses compostos oxigenados, incluindo os ácidos, no bio-óleo obtido durante a pirólise catalítica, está relacionada à composição da matéria-prima e à degradação térmica inicial dos triglicerídeos.

Figura 24- Compostos oxigenados (C9 – C10) encontrados no bio óleo obtido durante a pirólise



Fonte: Autor (2025).

Por meio da regressão linear, foram analisados os efeitos das duas variáveis do planejamento experimental (temperatura e razão mássica do catalisador) sobre a resposta de rendimento de compostos oxigenados (C9 – C10) (%). A Tabela 7 apresenta os efeitos principais e as interações entre as duas variáveis e o rendimento de compostos oxigenados, com base nos dados experimentais obtidos durante a pirólise catalítica do lodo industrial residual. Os efeitos significativos, destacados em **negrito** (com um nível de 95% de confiança), incluem a razão mássica do catalisador ($p = 0$) e a média ($p = 0$), sendo esses os únicos efeitos relevantes no rendimento de compostos oxigenados do processo de pirólise catalítica de óleo residual.

Tabela 7: Coeficientes de regressão do Planejamento DFC para a resposta – Rendimento Oxigenados C9 – C10 (%)

Nome	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t-calculado	p-valor
Média	14,49	0,45	32,15	0,0000
X ₁	-0,03	0,36	-0,09	0,9296
X ₁ ²	0,26	0,55	0,48	0,6537
X ₂	-4,75	0,36	-13,24	0,0000
X ₂ ²	0,91	0,55	1,65	0,1591
X ₁ -X ₂	0,75	0,44	1,71	0,1485

Fonte: Autor (2025).

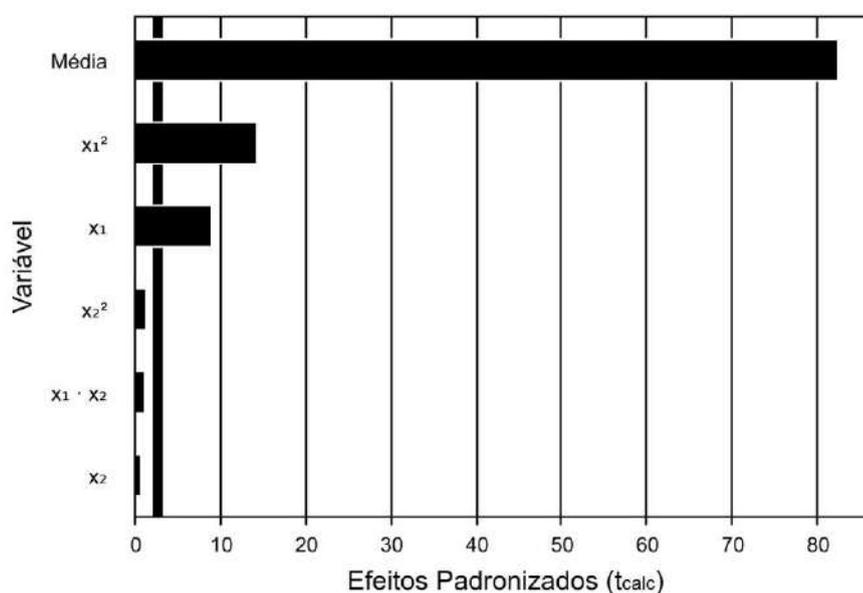
A Equação 6 foi obtida através dos coeficientes de regressão, obtidos a partir da matriz codificada, sendo apresentados apenas no modelo apenas dos efeitos significativos a um nível de 95 % de confiança.

$$\text{Rendimento C9 – C10 (\%)} = 14,49 - 0,03X_1 + 0,26X_1^2 - 4,75X_2 + 0,91X_2^2 + 0,75X_1X_2 \text{ (Eq.6)}$$

Onde: X₁ = Temperatura; X₂ = razão mássica do catalisador (em valores codificados).

O Diagrama de Pareto também mostra as variáveis e interações significativas (Figura 25).

Figura 25- Representação do Diagrama de Pareto do Planejamento DFC para a resposta Rendimento Oxigenados (C9 – C10) (%)



Fonte: Autor (2025).

A Tabela 8 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o rendimento de oxigenados obtidos durante a pirólise catalítica de óleo residual.

Tabela 8: ANOVA do Planejamento DFC para a resposta – Rendimento Oxigenados C9 – C10 (%)

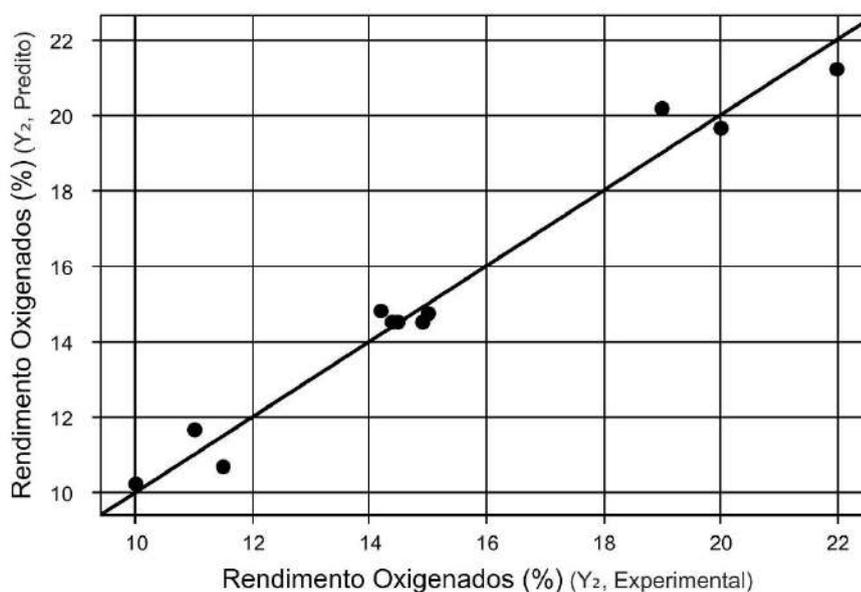
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio	F calculado	P valor
Regressão	140,4	5	28,1	36,4	0,00062
Resíduos	3,9	5	0,8	-	-
Falta de ajuste	3,7	3	1,2	17,7	0,05389
Erro puro	0,1	2	0,1	-	-
Total	144,3	10	-	-	-

R² = 97,32%

Fonte: Autor (2025).

O coeficiente R² obtido pela regressão foi de 0,9732, indicando um bom ajuste do modelo, justificado pela apreciável aglomeração de pontos próximos da reta representativa (Figura 26).

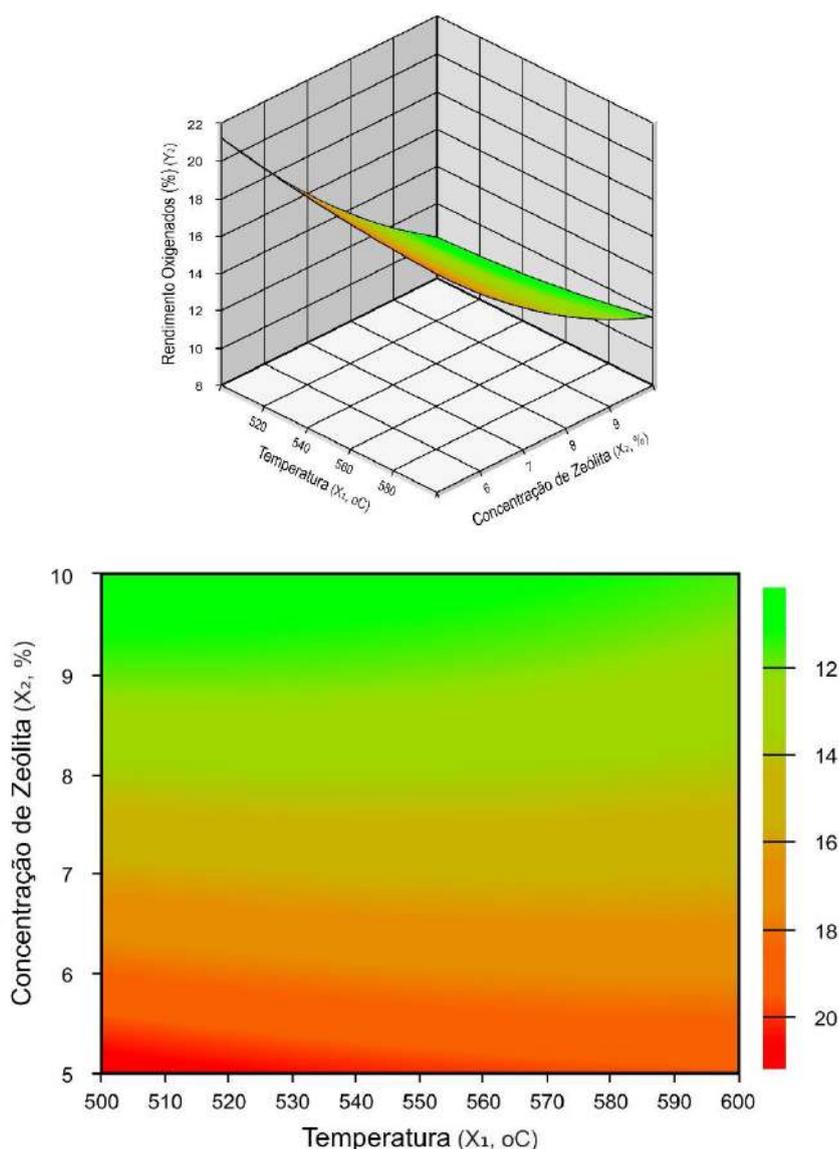
Figura 26- Valores Experimentais X Valores Preditos do Planejamento DFC para a resposta Rendimento Oxigenados (C9 – C10) (%)



Fonte: Autor (2025).

Para verificar a significância dos parâmetros do modelo por meio da análise de ANOVA, foi realizado o teste F. Para que o modelo seja estatisticamente significativo, o valor de F obtido pela regressão deve ser superior ao valor de Ftabelado (NETO et al., 2007). O valor de Fcalculado foi determinado pela fórmula: $F_{\text{calculado}} = \text{Quadrado médio da regressão} / \text{Quadrado médio do erro}$. Ao comparar o valor de Fcalculado (19,2) com o Ftabelado ($F_{\text{tabelado}} = 3,7$), constatou-se que a regressão é significativa. Portanto, os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, indicando que o modelo para as variáveis significativas pode ser utilizado para previsões dentro do escopo dos fatores analisados. O maior rendimento de compostos oxigenados foi obtido sob condições de baixa razão mássica de catalisador (abaixo de 5%), conforme mostrado na Figura 27.

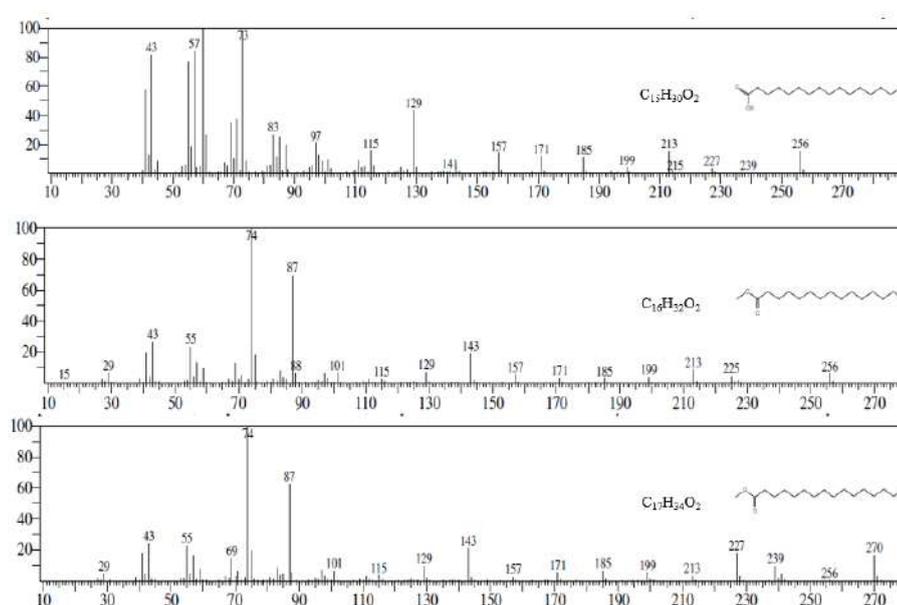
Figura 27- Superfície de resposta e curvas de contorno do Planejamento DFC para a resposta Rendimento Oxigenados (C9 – C10)



O mecanismo de pirólise de óleos usados tem sido amplamente investigado por diversos pesquisadores. Uma rota de reação típica na pirólise de triglicerídeos insaturados envolve a separação de radicais de ácidos graxos insaturados das moléculas de triglicerídeos, que são posteriormente quebrados ao longo de suas cadeias de carbono, formando grupos carboxila. Isso resulta na geração de radicais menores de ácidos graxos, parafinas e olefinas. Hidrocarbonetos de cadeia são formados quando os radicais de ácidos graxos absorvem átomos de hidrogênio. Além disso, moléculas de CO_2 são eliminadas, gerando alcanos (SRIVASTAVA, PRASAD, 2000).

Durante a pirólise catalítica de lodo industrial foram obtidos compostos oxigenados de cadeias carbônicas de C15, C16 e C17 (Figura 28), indicando que durante a degradação térmica do material ocorre a formação de ácidos carboxílicos e ésteres, o que evidencia o mecanismo de craqueamento de triglicerídeos em cadeias com C15 – C17.

Figura 28 – Compostos oxigenados de cadeia longa (C15 – C17) encontrados no bio óleo obtido durante a pirólise



Fonte: Autor (2025).

7.4 Comparação com Estudos Anteriores sobre Pirólise Catalítica

A aplicação de zeólitas na pirólise catalítica tem sido amplamente estudada para a melhoria da qualidade dos produtos obtidos. Wu et al. (2020) e Qiao et al. (2019) demonstraram que o uso de zeólitas pode aumentar o rendimento de hidrocarbonetos e reduzir compostos oxigenados, alinhando-se com os resultados obtidos na pirólise catalítica do lodo industrial com zeólita USY.

Wu et al. (2020) investigaram a pirólise catalítica de biomassas residuais para a produção de BTEX utilizando zeólita-beta modificada com níquel, concluindo que essa modificação aumentou significativamente a conversão de biomassa em produtos aromáticos. Já Qiao et al. (2019) exploraram a co-pirólise catalítica de resíduos de polietileno e biomassa de eucalipto utilizando zeólita Beta, constatando um aumento na produção de hidrocarbonetos leves e uma redução nos compostos oxigenados.

Na pirólise catalítica do lodo industrial, o maior rendimento da fração de hidrocarbonetos C21–C25 (61%) foi obtido com uma temperatura de 550°C e uma razão mássica do catalisador de 7,5%. Similarmente, os estudos de Wu et al. e Qiao et al. mostram que a escolha da temperatura e a proporção do catalisador influenciam diretamente a distribuição dos produtos. Além disso, assim como Qiao et al. verificaram uma redução na formação de compostos oxigenados com o uso de zeólita, a presente pesquisa também evidenciou que o aumento da razão mássica do catalisador resultou em menor formação desses compostos, melhorando a qualidade do bio-óleo.

Os compostos oxigenados detectados no bio-óleo da pirólise do lodo industrial apresentaram grupos funcionais carbonila e carboxila, que podem impactar sua estabilidade. De forma similar, Wu et al. e Qiao et al. apontam que a presença de oxigênio nos produtos da pirólise reduz sua qualidade e estabilidade. A formação de compostos C15–C17 no bio-óleo sugere o craqueamento de triglicerídeos, levando à formação de ácidos carboxílicos e ésteres, um mecanismo frequentemente observado em processos de conversão de biomassa.

Por fim, o alto teor de material volátil (95,51%) no lodo industrial reforça seu potencial como precursor de biocombustíveis, enquanto a ausência de enxofre indica um possível combustível mais limpo. Esses achados vão ao encontro das observações de Wu et al. e Qiao et al., que destacam o uso de zeólitas como uma estratégia eficaz para aprimorar a conversão de biomassa e obter combustíveis de maior qualidade.

8 CONCLUSÃO

O uso da zeólita comercial como catalisador influenciou a formação dos compostos no bio-óleo, reduzindo a presença de compostos oxigenados e favorecendo a obtenção de hidrocarbonetos desejáveis para biocombustíveis.

A ausência de enxofre na biomassa in natura indica a possibilidade de aproveitamento energético do resíduo e sua conversão em um combustível limpo. Além disso, o teor de material volátil (95,51%) aponta para a utilização do lodo industrial como precursor na produção de biocombustíveis.

A razão mássica do catalisador teve um efeito significativo negativo na formação de compostos oxigenados, indicando que um maior teor de catalisador reduz a presença desses compostos, melhorando a qualidade do bio-óleo obtido.

O maior rendimento de hidrocarbonetos do tipo C21-C25 foi de 61% nas condições de temperatura de 550 °C e razão mássica do catalisador de 7,5%. Os dados do planejamento experimental adotado indicam que a temperatura teve efeito significativo (nível linear e quadrático), demonstrando que sua elevação reduz a concentração dos hidrocarbonetos C21-C25 no bio-óleo produzido.

Os compostos oxigenados presentes no bio-óleo apresentam grupos funcionais carbonila e carboxila. Além disso, compostos oxigenados C15-C17 também foram detectados, sugerindo que ocorre o craqueamento de triglicerídeos, levando à formação de novos compostos, como ácidos carboxílicos e ésteres.

Os resultados deste estudo confirmam o potencial da pirólise catalítica do lodo industrial na produção de biocombustíveis. A zeólita comercial mostrou-se essencial para reduzir compostos oxigenados e favorecer a formação de hidrocarbonetos estáveis. Além disso, a otimização das condições reacionais maximizou o rendimento do bio-óleo, evidenciando a influência da temperatura e da razão mássica do catalisador. Esses achados destacam a viabilidade da pirólise catalítica como uma solução sustentável para o aproveitamento energético de resíduos, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e impulsionando a transição para uma matriz energética mais limpa. Além de ampliar o conhecimento sobre a conversão térmica de resíduos, este estudo abre caminho para novas pesquisas e aplicações, reforçando o papel da ciência na busca por alternativas renováveis e ambientalmente responsáveis.

9 REFERÊNCIAS

- ADEBANJO, Adenike O.; DALAI, Ajay K.; BAKHSHI, Narendra N. **Production of Diesel-Like Fuel and Other Value-Added Chemicals from Pyrolysis of Animal Fat.** *Energy & Fuels*, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 1735–1741, 2005.
- ALENCAR, V. N. *S.et al.* **Resíduos Agroindustriais: uma alternativa promissora e sustentável na produção de enzimas por micro-organismos.** Congresso Internacional da Agroindústria, Ciência, Tecnologia e Inovação: do campo a mesa. Recife, 2020.
- ALI, Najaf *et al.* **Bio-Oil Production from Fast Pyrolysis of Cotton Stalk in Fluidized Bed Reactor.** *Arabian Journal for Science and Engineering*, [s. l.], v. 40, n. 11, p. 3019–3027, 2015.
- ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico.** 2008. 149 f. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Rio de Janeiro-RJ, 2008.
- BABU, B. V. **Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review.** *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*. v. 2. n. 5. 393-414 p. 2008.
- BAYER, E.; KUTUBUDDIN, M. **Thermocatalytic Conversion of Lipid-Rich Biomass to Oleochemicals and Fuel.** *Thermochemical Biomass Conversion*. p. 518-530. 1988.
- BAYER, E; MAURER, A.; BECKER, G.; KUTUBUDDIN, M. **Recovery of Activated Carbon from Waste Via Low Temperature Conversion – Part I: Preparation and Determination of Pore Structure.** *Fresenius Env. Bul.* v. 4. p. 533-538. 1980.
- BLASI, C. DI. **Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis.** *Progress in Energy and Combustion Science*, v.34, p.47–90, 2008.
- BRIDGWATER, A *et al.* **Fast pyrolysis of biomass: a handbook.** [S. l.: s. n.], 1999.
- BRIDGWATER, A. V., 2003. **Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass.** *Chemical Engineering Journal*, v. 91, n. 2-3, p. 87-102
- BRIDGWATER, T. **Biomass for energy.** *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 86, n; 12, p. 1755-1768, 2006.
- BRIDGWATER, A. V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading.** *Biomass and Bioenergy*, [s. l.], v. 38, p. 68–94, 2012. Disponível em: Acesso em: 19 jul. 2024.
- CAO, Binetal. **Seaweed-derived bio char with multiple active site sasa heterogeneous catalyst for converting macro alga e in to acid-free bio oil containing abundantes terand sugar substances.** *Fuel*, v.285, p.119164,2021.
- CÂMARA, G. M. S. **Introdução ao agronegócio da soja.** Piracicaba, USP/ESALQ – Departamento de Produção Vegetal, 2014. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/>. Acesso em: 22 jul. 2024.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.. **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids.** *Transactions Of The Asae*, [S.L.], v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001. American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE). <http://dx.doi.org/10.13031/2013.7010>. Disponível em: <https://elibrary.asabe.org/>. Acesso em: 22 jul. 2024.

- CANAL RURAL. Soja representa quase 50% da safra de grãos em 23/24. 2024. Disponível em: [https://www.canalrural.com.br/agricultura/projeto -soja -brasil /soja -represen](https://www.canalrural.com.br/agricultura/projeto-soja-brasil/soja-represen). Acesso em: 28 out. 2024.
- CARRASCO, Jose L. *et al.* **Pyrolysis of forest residues: An approach to techno-economics for bio-fuel production.** Fuel, [s. l.], v. 193, p. 477–484, 2017.
- CECCHI, H.M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise dos alimentos.** In: CECCHI, H. M. Cinza e conteúdo mineral. 2.ed. Campinas: UNICAMP, 2003. p.49-59.
- CORMA, A *et al.* **Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst.** Journal of Catalysis, [s. l.], v. 247, n. 2, p. 307–327, 2007.
- COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** Quím. Nova, 23, 2000, 531-537.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. **Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil.** Energy and Fuels, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 590–598, 2004.
- DAL POZZO, Daniel Marcos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, PPGTAMB, **Tese (Mestrado em Tecnologia Ambientais)** – Medianeira-PR, 2018.
- DEMIRBAS, Ayhan. **Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels.** Fuel, [s. l.], v. 87, n. 8–9, p. 1743–1748, 2008. Disponível em: Acesso em: 19 jul. 2024.
- DONATE, P. M. **Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa.** Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, v. 6, n. 2, p. 101–117, 2014.
- ELLIOTT, Douglas C. **Water, alkali and char in flash pyrolysis oils.** Biomass and Bioenergy, [s. l.], v. 7, n. 1–6, p. 179–185, 1994.
- EMBRAPA. **Trajatória da agricultura brasileira.** 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/visao/trajetoria-da-agricultura-brasileira>. Acesso em 29 out. 2024.
- EPE -EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco energético nacional 2022-ano base 2021: Relatório síntese.** Rio de Janeiro: EPE, 2022.
- FERRARI, Jailton de Souza *et al.* **Produção artesanal de sabões, tintas e velas ecológicas a partir de óleo residual de fritura como estratégia de educação ambiental.** [s. l.], 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5380/ef.v0i27>.
- FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. **Transesterification kinetics of soybean oil.** J. Am. Oil Chem. Soc., 63, 1357–1380, 1986.
- FREITAS, M. **A cultura da soja no Brasil: o crescimento da produção brasileira e o surgimento de uma nova fronteira agrícola.** Enciclopédia Biosfera, v. 7, n. 12, 2011.
- FULTON. **Biofuels for transport: an international perspective.** [s. l.], 2004.
- GAIOTTO, D. **Desenvolvimento com proteção ambiental.** São Paulo: Editora Ambiental, 2004.
- GHORBEL, L. *et al.* **Value-added performance of processed cardboard and farm breeding compost by pyrolysis.** Waste Management, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 164–173, 2015. Disponível em: Acesso em: 19 jul. 2024.

GOMES, C. F. S.; MAIA, A. C. C. **Ordenação de alternativas de biomassa utilizando o apoio multicritério à decisão.** *Produção*, v. 23, p. 488–499, 2013.

GOLDEMBERG, José; COELHO, Suani Teixeira; NASTARI, Plinio Mário; LUCON, Oswaldo. Ethanol learning curve—the Brazilian experience. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 26, n. 3, p. 301-304, mar. 2004. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0961-9534\(03\)00125-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0961-9534(03)00125-9). Disponível em: <https://www.researchgate.net/>. Acesso em: 22 jul. 2024.

GONÇALVES, Rui Pedro Santos. **Dimensionamento de um Reator de Pirólise de Leito Fluidizado Borbulhante para Produção de Bio Óleo.** 2017. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2017. Disponível em: <https://recipp.ipp.pt/>. Acesso em: 22 jul. 2024.

Granol e Processamento de Soja no Tocantins. Disponível em: <http://pdris.seplan.to.gov.br/index.php/iniciativas-tipo-b/244-granol-e-processamento-de-soja-no-tocantins-2>. Acesso em: 22 jul. 2024.

GUISNET, Michel; RIBEIRO, Fernando Ramôa. **Zeólitos: um Nano mundo ao Serviço da Catálise.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221 p.

HEEMANN, L. H. **Análise na produtividade do cultivo de soja na microrregião de Santa Maria (2013-2018).** 56p. Trabalho de Conclusão de Curso (Ciências Econômicas). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2021.

HEMATKAH, Haza et al. **Investigation of catalytic pyrolysis of spirulina for bio-oil production.** Departamento de Engenharia Química, filial de Teerã do Norte, Universidade Islâmica Azad, Teerã, Irã Biofuel Laboratory, Caspian Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Rezvanshahr, Guilan, Irã: *Arabian Journal of Chemistry*, 2023. v. 16. ISBN <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104691>.

HE, Yanan; WANG, Shouyang; LAI, Kin Keung. **Global economic activity and crude oil prices: A cointegration analysis.** *Energy Economics*, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 868–876, 2010.

HILL, Charles G. **Introduction to chemical engineering kinetics & reactor design.** New York: Wiley, 1977, 1937. 594 p. Disponível em: <https://www.worldcat.org/>. Acesso em: 22 jul. 2024.

HU, Xun; GHOLIZADEH, Mortaza. Biomass pyrolysis: **A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage.** *Journal of Energy Chemistry*, [s. l.], v. 39, p. 109–143, 2019.

HUBER, G. W.; CORMA, A., 2007. **Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass.** *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 46, n. 38, p. 7184-7201

IPEA - INSTITUTO DE PESQUISAS ECONÔMICAS APLICADAS. **Agricultura: evolução e importância para a balança comercial brasileira.** 36p. Brasília, DF, 2014.

JAECKER-VOIROL, A. et al. **Glycerin for New Biodiesel Formulation.** *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP*, [s. l.], v. 63, n. 4, p. 395–404, 2008.

KANAUIA, P. K. **Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, p. 55-74, 2014.

- KANCHANATIP, Ekkachai *et al.* **Light biofuel production from waste cooking oil via pyrolytic catalysis cracking over modified Thai dolomite catalysts.** *Carbon Resources Conversion*, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 177–184, 2022.
- KARAOSMANOĞLU, F.; BARISÜCİ, İZOG˘LU, K.; TUNTER, M.; ERTEKIN, S. **Investigation of the refining step of biodiesel production.** *Energ. & Fuels*, v. 10, 1996, 890 – 895.
- KNOTHE, G. **Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel,** *T Asae*, **44**, 2001, 193-200.
- KNOTHE, G.; **Fuel Process. Technol.** 86, 2005.
- LARSON, E.; INITIATIVE, U. **Biofuel production technologies: status, prospects and implications for trade and development.** [s. l.], 2008. Disponível em: <https://policycommons.net/artifacts/128135/biofuel-production-technologies/184548/>. Acesso em: 19 jul. 2024.
- LAM, Su Shiung *et al.* **Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent.** *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 162, p. 1376–1387, 2017.
- LEE, Dong-Jun *et al.* **Catalytic pyrolysis of cow manure over a Ni/SiO₂ catalyst using CO₂ as a reaction medium.** *Energy*, [s. l.], v. 195, p. 117077, 2020.
- LI, Lu *et al.* **Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of waste cooking oils using ultrastable zeolite USY as catalyst.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [s. l.], v.117, p. 268–272, 2016.
- LING, Tzong-Rong *et al.* **Characterization of high acid value waste cottonseed oil by temperature programmed pyrolysis in a batch reactor.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [s. l.], v. 120, p. 222–230, 2016.
- LOPES, A. S.; WIETHÖLTER, S.; GUILHERME, L. R. G.; SILVA, C. A. **Sistema plantio direto: bases para o manejo da fertilidade do solo.** São Paulo. 2004. Disponível em: http://www.anda.org.br/livrostecnicos/lt_spd.pdf. Acesso em: 29 out. 2024.
- LUTZ, H.; ROMEIRO, G. A.; DAMASCENO, R. N.; KUTUBUDDIN, M.; BAYER, E. **Low temperature conversion of some Brazilian municipal and industrial sludges.** *Bioresource Technology*, v.74, 2000, p. 103 – 107.
- MA, F; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review.** *Bioresource Technology*. 1999, 70: 1-15.
- NIGAM, Poonam Singh; SINGH, Anoop. **Production of liquid biofuels from renewable resources.** *Progress in Energy and Combustion Science*, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 52–68, 2011.
- NOGUEIRA, A. P. O.; SEDIYAMA, T.; OLIVEIRA, R. C. T.; DESTRO, D. Estádios de desenvolvimento. In: SEDIYAMA, T. (Ed.). **Tecnologia de produção de sementes de soja.** Londrina, PR: Mecenas, p. 15-44, 2013.
- OLIVEIRA, L.B. **Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais.** 2004. 237 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- PEDROZA, M. M. **"Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo"**, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, p. 210, 2011.

- PEDROZA MM, Sousa JF, Vieira GEG, Bezerra MBD (2014) **Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor.** *J Anal Appl Pyrolysis* 105:108–115
- PEDROZA, M. M. et al., **Aproveitamento Energético de Resíduos Sólidos Urbanos em Processo de Pirólise.** *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 6, n. 2, 2017.
- PEDROZA, Marcelo M. et al. **Activated charcoal production from tree pruning in the Amazon region of Brazil for the treatment of gray water -Journal of applied research and technology.** [S. l.]: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, 2021-. ISSN 1665-6423v. 19 E-book.
- PEDROZA, M. M., Oliveira, M. C. C. R., Paz, E. C. S., Arruda, G., Zukowski Júnior, J. C., & Lôbo, M. R. (2022). **Balanco de massa e caracterização do bio-óleo proveniente da pirólise do lodo gerado no tratamento de efluente da indústria de biodiesel.** *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 24, 2303-2313. <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01478-7>
- PELKMANS L et al. **Impact assessment of measures towards the introduction of biofuels in the European Union.** Report of Work Package 4 of the PREMIA project, [s. l.], 2006.
- PINHO, David Mark Mendes et al. **Lodo de esgoto da ete Samambaia e chlorella sp. como matérias primas para a produção de biodiesel.** Universidade de Brasília, Instituto de Química, Tese (Doutorado em Tecnologias Químicas e Biológicas), Brasília-DF, 2017.
- PINTO, G. A. S. et al. **Fermentação em estado sólido: uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais tropicais.** Fortaleza: EMBRAPA Agroindústria Tropical, 2005.
- POURKARIMI, Sara et al. **Biofuel production through micro- and macroalgae pyrolysis– A review of pyrolysis methods and process parameters.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [s. l.], v. 142, p. 104599, 2019.
- QIAO, Yingyun et al. **Thermal behavior, kinetics and fast pyrolysis characteristics of palm oil: Analytical TG-FTIR and Py-GC/MS study.** *Energy Conversion and Management*, [s. l.], v. 199, p. 111964, 2019.
- RIBEIRO, Ricardo da Silva. **Investigação experimental e integração de um sistema de geração de energia elétrica por gaseificação de biomassa para comunidades isoladas.** 2007. 106 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos.** 2. ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 358 p.
- RODRIGUES, J. P. **Avaliação da Produção de Combustíveis em Processo de Craqueamento Térmico de Óleo de Soja em Regime Contínuo.** 2007. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília.
- SILVA, R. A. **Impacto das mudanças climáticas sobre a produtividade e pegada hídrica da soja cultivada na região do Matopiba (2018).** Tese (Doutorado em Meteorologia) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2018.
- SILVA, R.v.s et al. **Fractions composition study of the pyrolysis oil obtained from sewage sludge treatment plant.** Universidade Federal Fluminense (UFF), Instituto de Química, Rio de Janeiro, Brazil: Bioresource Technology, volume: 103, 2012. 459–465 p. ISBN: 10.1016/j.biortech.2011.10.007.

- SANCHEZ, M.E. et al. **Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oil obtained from sewage sludge.** *Biomass and Bioenergy*, 33, p. 933-940, 2009.
- SHEN, L.; ZHANG, D. **Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production.** *Energy and Fuel*, v. 84, 2004, p. 809 - 815.
- STEPHENSON, A.L.; DENNIS, J.S.; SCOTT, S.A. **Improving the sustainability of the production of biodiesel from oilseed rape in the UK.** *Process Safety and Environmental Protection*, [s. l.], v. 86, n. 6, p. 427-440, 2008.
- SRIVASTAVA, Anjana; PRASAD, Ram. **Triglycerides-based diesel fuels.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 111-133, 2000.
- TOLEDO, Eduardo Coselli Vasco de. **Modelagem, simulação e controle de reatores catalíticos de leito fixo.** 1999. 391 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- TRABELSI, Aïda et al. **Second generation biofuels production from waste cooking oil via pyrolysis process.** *Renewable Energy*, [s. l.], v. 126, p. 888-896, 2018.
- VAZ JUNIOR, S. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: Uma abordagem sustentável.** 1. ed. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2020.
- VÉLEZ, D.C.P.; MAGALHÃES, W.L.E.; CAPOBIANCO, G. **Carbon fiber from fast pyrolysis bio-oil.** *Science and Technology of Materials*, [s. l.], v. 30, p. 16-22, 2018.
- VELJKOVIĆ, Vlada B.; STAMENKOVIĆ, Olivera S.; TASIĆ, Marija B. **The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 32, p. 40-60, 2014.
- VERONEZE, M. L., Schwantes, D., Gonçalves, A. C.; Richart, A., Manfrin, J., Da Paz Schiller, A., Schuba, T. B. (2019). **Production of biogas and biofertilizer using anaerobic reactors with swine manure and glycerin doses.** *Journal of cleaner production*, 213, 176-184.
- VIDAL, Maria de Fatima. **PRODUÇÃO E USO DE BIOCOMBUSTÍVEIS NO BRASIL.** *Caderno Setorial : ETENE*, Fortaleza, v. 4, n. 79, p. 13-26, maio 2019
- VIEIRA, G.E.G. et al. **Low temperature conversion (LTC) – Na alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison.** *Bioresource Technology*, v. 100, p. 1544 - 1547, 2009
- WANG, Jia et al. **Upgraded bio-oil production via catalytic fast co-pyrolysis of waste cooking oil and tea residual.** *Waste Management*, [s. l.], v. 60, p. 357-362, 2017.
- WANG, Yunpu et al. **Review on the catalytic pyrolysis of waste oil for the production of renewable hydrocarbon fuels.** *Fuel*, [s. l.], v. 283, p. 119170, 2021.
- WU, Long et al. **Biofuel production from pyrolysis of waste cooking oil fried sludge in a fixed bed.** *Journal of Material Cycles and Waste Management*, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 1163-1175, 2020.
- Xu, L., Wu, C., Chai, C., Cao, S., Bai, X., Ma, K., Jin, X., Shi, X., & Jin, P. (2022a). **Adsorption of micropollutants from wastewater using iron and nitrogen co-doped biochar: Performance, kinetics and mechanism studies.** *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127606. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127606>

YANG, Zixu et al. Pyrolysis of eastern redcedar: Distribution and characteristics of fast and slow pyrolysis products. Fuel, [s. l.], v. 166, p. 157–165, 2016.

ZHANG, Xuefei et al. Preparation of bio-oil and its application in asphalt modification and rejuvenation: A review of the properties, practical application and life cycle assessment. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2020.