

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ENGENHARIA DE ENERGIA

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO CATALISADOR DE NIOBATO DE TITÂNIO NO  
POTENCIAL ENERGÉTICO DO BIO-ÓLEO RESULTANTE DA PIRÓLISE DE PINUS**

por

**Gabriel Cestari Alfaya**

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

Porto Alegre, fevereiro de 2024



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

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO NIOBATO DE TITÂNIO NO POTENCIAL  
ENERGÉTICO DO BIO-ÓLEO RESULTANTE DA PIRÓLISE DE PINUS

por

Gabriel Cestari Alfaya

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

Prof. Roberto Chouhy Leborgne  
Coordenador do Curso de Engenharia de Energia

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca examinadora:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Garcia - UNIPAMPA

Prof. Dr. Marcelo Farenzena – DEQUI / UFRGS

Dr. Pedro Augusto Machado Vitor - UFRGS

Porto Alegre, 06 de fevereiro de 2024.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus familiares e à minha namorada por serem a base sólida e inspiradora durante esses anos de formação. Seu apoio incondicional, compreensão e estímulo foram os alicerces que sustentaram cada etapa desse desafio acadêmico. Agradeço por compartilharem comigo não apenas as alegrias das conquistas, mas também por serem fontes constantes de incentivo nos momentos mais desafiadores.

Ao meu orientador, Professor Carlos Pérez Bergmann, pelo apoio e excepcional orientação no decorrer da realização deste trabalho. À Professora Tania Maria Basegio e à Tailane Hauschild por todo suporte e incentivo prestados durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço por terem compartilhado seus conhecimentos comigo e por contribuírem com o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos colegas e professores que integram o Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) pela ajuda e parceria durante os meus dois anos como Bolsista de Iniciação Científica. À Professora Ana Paula Garcia pela contribuição em etapas fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP) pelo suporte financeiro, incentivo à pesquisa e interesse em formar profissionais especializados para atuarem no setor energético.

Aos meus amigos e colegas do curso de Engenharia de Energia pelos bons momentos vividos, pelos desafios superados e pelos conhecimentos compartilhados durante essa jornada.

ALFAYA, G.C. **Avaliação da influência do catalisador de niobato de titânio no potencial energético do bio-óleo resultante da pirólise de pinus**. 2024. 30. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia de Energia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2024.

## **RESUMO**

O presente trabalho avalia a possibilidade de aplicação do niobato de titânio ( $TiNb_2O_7$ ) como catalisador em processos de pirólise de pinus com o intuito de contribuir para o aumento do poder calorífico do bio-óleo obtido no processo. A condução do estudo deu-se inicialmente pela síntese do catalisador a partir do método sol-gel e da caracterização deste material por meio de técnicas de análise, que permitem desde a avaliação da formação de estrutura cristalina até a definição das propriedades físico-químicas do material. As pirólises foram desenvolvidas de modo que três testes ocorreram na ausência do catalisador e outros três na presença do composto. Dessa forma, por meio de diferentes técnicas e análises tornou-se possível determinar o rendimento dos três produtos primários da pirólise, bem como o conteúdo de água, das frações aquosa e pesada do bio-óleo, e o teor de cada elemento (C, H, N e O) presente na composição da fração pesada dos bio-óleos produzidos. Assim, observou-se que o rendimento de bio-óleo nas duas condições propostas manteve-se relativamente constante, sendo 59,09% sem a aplicação de  $TiNb_2O_7$  e 58,42% com o emprego do material. Entretanto, no que se refere ao poder calorífico inferior (PCI) da fração pesada do bio-óleo, obteve-se um valor de 23,08 MJ/kg quando realizada a pirólise catalítica, o que representa um aumento de 1,27% em comparação com resultado obtido por meio da pirólise convencional, de 22,79 MJ/kg. Por conseguinte, ainda que os resultados preliminares indiquem a não influência do niobato de titânio no rendimento do bio-óleo, evidenciou-se um indicativo de que este catalisador pode proporcionar um aumento no PCI deste produto.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biomassa, bio-óleo, pirólise catalítica, poder calorífico.

ALFAYA, G.C. **Evaluation of the influence of titanium niobate catalyst on the energy potential of the bio-oil resulting from pine pyrolysis.** 2024. 30. Monography (Course Concluding Paper in Energy Engineering) – School of Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2024.

## **ABSTRACT**

This paper evaluates the possibility of applying titanium niobate ( $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ) as a catalyst in pine pyrolysis processes with the aim of contributing to increase the heating value of the bio-oil obtained in the process. The study was initially carried out through the synthesis of the catalyst based on the sol-gel method and the characterization of this material through analysis techniques which allow from the evaluation of the formation of crystalline structure to the definition of the physicochemical properties of the material. The pyrolysis were developed in such a way that three testes occurred in the absence of the catalyst and another three in presence of the compound. Thus, through different techniques analysis it became possible to determine the yield of the three primary products of pyrolysis, as well as the water content, in the aqueous and heavy fractions of the bio-oil, and the percentage of each element (C, H, N and O) present in the composition of the oils produced. Thus, it was observed that the yield of bio-oil in the two proposed conditions remained relatively constant, being 59.09% without the application of  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  and 58.42% with the use of the material. However, with regard to the lower calorific value (PCI) of the heavy fraction of bio-oil, a value of 23.08 MJ/kg was obtained when catalytic pyrolysis was performed, which represents an increase of 1.27% compared to the result obtained by means of conventional pyrolysis, of 22.79 MJ/kg. Therefore, although the preliminar results indicate the non-influence of the titanium niobate on the bio-oil yield, the ability of this catalyst to provide a increase in the PCI of this product was evidenced.

**KEYWORDS:** Biomass, bio-oil, catalytic pyrolysis, heating value.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	1
2.1	Pirólise.....	2
2.2	Biocombustíveis e Biomassa.....	3
2.3	Pirólise Catalítica .....	3
2.4	Niobato de Titânio.....	4
2.5	Síntese e Caracterização de Catalisadores.....	4
3	METODOLOGIA.....	5
3.1	Caracterização da Biomassa .....	6
3.2	Síntese e Caracterização do Catalisador.....	7
3.3	Experimentos de Pirólise.....	8
3.4	Recolha e Análise do Bio-Óleo .....	10
4	RESULTADOS .....	11
4.1	Características da Serragem de Pinus.....	11
4.2	Características do Niobato de Titânio .....	12
4.3	Influência Catalítica no Bio-Óleo.....	14
5	CONCLUSÃO.....	18

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente e incessante busca por alternativas ao fornecimento de energia vem estimulando a pesquisa em torno do desenvolvimento e da otimização de diferentes tecnologias e processos (SEARLE; MALINS, 2015). Desta forma, a aplicação de rotas termoquímicas à biomassa desponta como possibilidade de produção de compostos com alto potencial energético e considerável valor agregado. Dentre essas rotas, destaca-se a pirólise, que tem despertado cada vez mais interesse do setor bioenergético, tornando-se objeto de estudo não somente de organizações e instituições comprometidas com a pesquisa científica, mas também de indústrias que buscam novos nichos de atuação (NERÍN et al., 2000).

A pirólise consiste em uma reação de decomposição térmica e que ocorre na ausência de um oxidante, podendo ser aplicada a diferentes compostos para se obter variedades de produtos, onde as proporções e as características de cada um destes serão influenciadas pelos reagentes envolvidos e pelas condições de operação (HU; GHOLIZADEH, 2019). Quanto ao caso em que se utiliza determinada biomassa para a reação de pirólise, pode-se classificar os produtos primários de acordo com o seu estado físico; portanto, tem-se o bio-óleo, o carbonizado e os gases de pirólise, que possuem composições e aplicações distintas (HU; GHOLIZADEH, 2019).

Atentando aos produtos primários resultantes dos processos de pirólise de biomassa, nota-se que as particularidades de cada um destes estão estreitamente relacionadas às suas aplicações. O bio-óleo, por exemplo, possui alto potencial para ser convertido em biodiesel (SÁNCHEZ-BORREGO; ÁLVAREZ-MATEOS; GARCÍA-MARTÍN, 2021), este por sua vez tem sido objeto de estudos visando sua mistura ao diesel derivado de petróleo para se adequar aos padrões de qualidade e de sustentabilidade estabelecidos pelas agências reguladoras de combustíveis. Em contrapartida, o carbonizado (*biochar*) vem recebendo atenção principalmente devido à sua capacidade em ser utilizado como um remediador de solos e como adsorvente em tratamentos de efluentes (OLIVEIRA *et al.*, 2017), ainda que possa ser alusivo à produção de biocombustíveis (ZHANG *et al.*, 2018). Os gases de pirólise por sua vez, são costumeiramente associados à queima para a geração de energia em usinas termoelétricas (LEME *et al.*, 2018) e à produção por meio do processo de gaseificação de um produto de alto valor agregado, o gás de síntese (HLAVSOVÁ *et al.*, 2014).

Diante desta vasta gama de possibilidades apresentada por tais produtos, observa-se a necessidade do desenvolvimento de materiais que permitam a melhor execução das reações, bem como contribuam para a valorização das características energéticas dos compostos obtidos. Neste contexto, a condução de processos de pirólise valendo-se do uso de catalisadores é apontada na literatura como uma alternativa de imenso potencial para modificar de maneira positiva determinadas propriedades físico-químicas do bio-óleo, do carbonizado e dos gases de pirólise. Assim, dentre os inúmeros benefícios observados que decorrem do emprego de catalisadores no processo, destacam-se a promoção da desoxigenação e o consequente aumento do poder calorífico superior do bio-óleo (OH *et al.*, 2017), o aumento da área superficial do carbonizado (JAMILATUN *et al.*, 2020) e o aumento da proporção de hidrogênio na composição dos gases de pirólise (ARREGI *et al.*, 2017).

Desse modo, a expansão do cenário sustentável a diferentes esferas político-econômicas proporciona um terreno fértil para o estímulo à pesquisa relacionada ao desenvolvimento do setor bioenergético. Assim, tendo em vista as vastas aplicações dos produtos resultantes da pirólise de biomassa, torna-se imprescindível a elaboração e condução de projetos que possibilitem a valorização desses compostos do ponto de vista energético. Nesse âmbito, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a influência do niobato de titânio no poder calorífico do bio-óleo produzido a partir da pirólise de serragem de pinus. Para isso, torna-se necessário sintetizar e caracterizar o catalisador em laboratório, conduzir testes de pirólise de biomassa por meio de um reator em escala de bancada e analisar a composição química dos diferentes bio-óleos obtidos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

No cenário mundial, o Brasil desponta como referência na produção de biocombustíveis, bem como na geração de energia elétrica com o emprego de biomassa. Tal reconhecimento relaciona-se

intimamente ao fato do território brasileiro ser envolvido por condições climáticas e de solo que propiciam o desenvolvimento de diferentes classes de biomassa (WELFLE, 2017). Além disso, as diversas políticas públicas para o setor bioenergético que vêm sendo implementadas ao longo das décadas, exercem cada vez mais o papel de protagonista no estímulo à geração de energia oriunda da biomassa (BIERNASKI; SILVA, 2018). Entretanto, ainda que a bioenergia ocupe relativa importância no que se refere à geração de energia nacional, projeta-se um aumento significativo na sua contribuição nas próximas décadas.

Ao passo que se idealiza uma expansão acentuada para o setor bioenergético, surge a necessidade do desenvolvimento e da otimização de diferentes rotas de valorização da biomassa. Atualmente, as técnicas de conversão de biomassa em energia podem ser divididas em duas principais rotas: a bioquímica e a termoquímica, que produzem diversos produtos com propriedades e aplicações variadas.

A rota bioquímica pode ser dividida em dois processos principais: a digestão anaeróbica, que corresponde à degradação de matéria orgânica específica para a geração de biogás (WU *et al.*, 2019), podendo este ser empregado para a produção de combustíveis ou para geração de eletricidade; e a fermentação, que se traduz à conversão dos açúcares constituintes de algumas biomassas em álcool, por meio de ação enzimática (TSE; WIENS; REANEY, 2021). Este álcool poderá após tratamentos adequados ser utilizado como combustível (álcool hidratado) ou como mistura na gasolina (álcool anidro).

A rota termoquímica por sua vez, é constituída por três processos principais: combustão, gaseificação e pirólise (BAIN, 2004). O primeiro refere-se à queima direta de determinada biomassa na presença de um comburente, geralmente o oxigênio ( $O_2$ ); produzindo calor, água e gases de composições variadas; portanto, é possível aproveitar o calor liberado durante a reação para a geração de energia elétrica por turbinas a vapor (VANDENBROEK, 1996). A gaseificação, por outro lado, resume-se à produção de um composto gasoso rico em carbono e hidrogênio a partir de determinada biomassa (MISHRA; UPADHYAY, 2021). Este produto, denominado gás de síntese, possui diversas aplicações na indústria petroquímica, sendo comumente empregado para a produção de hidrocarbonetos líquidos via síntese de Fischer-Tropsch (HU; YU; LU, 2012). O último processo em questão, a pirólise, consiste na degradação térmica de materiais orgânicos na ausência de oxigênio ( $O_2$ ), resultando em três produtos majoritários distinguidos por seu estado físico: o bio-óleo, o carbonizado (*biochar*) e os gases de pirólise (HU; GHOLIZADEH, 2019).

## 2.1 Pirólise

A pirólise, como processo termoquímico, tem seus produtos, quanto às composições e suas proporções fortemente relacionadas aos parâmetros envolvidos no processo (VARMA *et al.*, 2019), bem como às propriedades da matéria-prima utilizada (MULEY *et al.*, 2016). No que se refere ao rendimento do bio-óleo, o fator de maior influência para se obter índices mais elevados é a temperatura de operação, de tal forma que valores compreendidos pelo intervalo de 400 °C a 600 °C propiciam condições desejáveis para o aumento da proporção de bio-óleo em relação aos outros produtos (MEILI *et al.*, 2015). O carbonizado corresponde ao principal produto obtido nos processos de pirólise lenta (taxas de aquecimento inferiores a 0,8 °C/s); com possibilidade de atingir rendimentos superiores a 40%. Nos processos de pirólise intermediária, com taxas de aquecimento na faixa de 3 °C/s até 5 °C/s, o rendimento dos três produtos principais é relativamente bem distribuído. Por sua vez, a pirólise rápida (taxas de aquecimento entre 10 °C/s e 1000 °C/s), resulta na predominância de bio-óleo como produto, atingindo rendimentos próximos a 60% para determinados tipos de biomassa (ROY; DIAS, 2017).

Do ponto de vista das tecnologias existentes, os principais reatores utilizados para a maximização da produção do bio-óleo podem ser classificados em dois tipos, de leito fluidizado borbulhante (BFB) e de leito fluidizado circulante (CFB), com rendimentos próximos à 75% (VUPPALADADIYAM *et al.*, 2023) e 65% (DE VELDEN *et al.*, 2007), respectivamente. Com relação às diferenças de operação, no reator do tipo BFB, o gás ou líquido adotado para fluidizar as partículas sólidas no leito é inserido em velocidades relativamente baixas, apenas para promover a formação de bolhas no leito composto por material granular. Já com o uso do reator do tipo CFB, são mais elevadas a quantidade e a velocidade do fluido injetado no reator, de forma que as partículas sólidas são muitas vezes transportadas para fora do leito, demandando a utilização de um sistema de recuperação auxiliar (GULSHAN, 2019). Além disso,



segundo Gulshan (2019), enquanto o tempo de residência dos gases em reatores BFB compreende o intervalo entre 2 e 3 segundos, nos reatores CFB o intervalo é de 0,5 a 1 segundo.

## 2.2 Biocombustíveis e Biomassa

Em geral, os biocombustíveis podem ser distinguidos em dois grandes grupos, os de primeira geração (1G) e os de segunda geração (2G). Os primeiros têm sua produção diretamente dependente do uso de culturas alimentares em terras agrícolas, e são classificados em três principais tipos: sacarídeos, amiláceos e oleaginosos, cada uma com composições distintas de macronutrientes. No que se refere às plantas sacarídeos, a alta capacidade destas em produzir açúcares as tornam propícias para a produção de etanol por meio da fermentação alcoólica. Entretanto, apenas vegetais com quantidades consideráveis de sacarose e glicose podem ser utilizados para a produção do álcool anidro, sendo o caso da beterraba e da cana-de-açúcar. Já as amiláceas, que também são empregadas para a produção de etanol, têm sua reserva energética em outro carboidrato, o amido, presente em culturas próprias do setor alimentício, como a batata, a mandioca e o milho (PERLINGEIRO, 2014).

Diferentemente das classes previamente mencionadas, as oleaginosas possuem como principal vetor energético os lipídeos, de modo que seu principal uso no ramo da bioenergia é a produção de biodiesel para adição ao diesel derivado de petróleo. Para isso, promove-se a chamada transesterificação, onde se tem a reação química entre os ácidos graxos presentes nas oleaginosas e determinado álcool, podendo ser etanol ou metanol (PERLINGEIRO, 2014). No entanto, assim como as sacarídeos e as amiláceas, as oleaginosas possuem participação ativa em outros ramos da indústria, como o alimentício e o têxtil, já que este grupo de plantas é composto pela soja e pelo algodão, por exemplo. Desse modo, a concorrência enfrentada pelo setor energético pela demanda por matérias-primas vem estimulando a pesquisa e o desenvolvimento de rotas que priorizem biomassas não tão expressivas para outros nichos, como as gorduras de origem animal, os óleos residuais e principalmente os resíduos agrícolas e florestais. Assim, surgem os chamados biocombustíveis de segunda geração, que possuem distintas aplicações em função das diferentes rotas empregadas para sua produção e das diversas características bioquímicas apresentadas pelas biomassas que os originam.

Do ponto de vista da matéria prima empregada, é desejável que para o incremento da proporção de bio-óleo a partir da pirólise, sejam observados na composição química da biomassa altos índices de celulose e hemicelulose, enquanto que para maior formação de *biochar*, é necessário maior teor de lignina (SHAHBAZ *et al.*, 2022). Além disso, é indispensável a aplicação de métodos de tratamento adequados, como secagem e moagem, visto que o rendimento de cada uma das frações pode ser influenciado pela umidade, impurezas e dimensões das partículas do material (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). Neste contexto, para o aumento do rendimento do bio-óleo é preferível que o processo de pirólise seja realizado com alguma biomassa homogênea e de volume intermediário (0,5 mm – 2,4 mm) (AGUILAR *et al.*, 2015).

Entretanto, ainda que todas as etapas de pré-tratamento e operação sejam realizadas de maneira eficaz, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que tenham como objetivo a otimização das propriedades físicas do bio-óleo resultante da pirólise.

## 2.3 Pirólise Catalítica

Sob o viés de desenvolvimento de novos materiais, os catalisadores surgem como possibilidade para serem aplicados em processos de pirólise de biomassa, contribuindo para o aumento da qualidade dos produtos (DICKERSON; SORIA, 2013; BANIASADI; TUGNOLI; COZZANI, 2016). Dessa forma, além de contribuírem positivamente para a diminuição do tempo de ocorrência das reações e para a redução do consumo de energia nos processos, os catalisadores podem ser aplicados com o objetivo de modificar propriedades específicas dos produtos de interesse (KUMAR MISHRA; MOHANTY, 2020). Outrossim, ressalta-se a flexibilidade destes para uso *in situ* (misturado à biomassa) e *ex situ* (fora do reator primário ou separado fisicamente da biomassa), sendo que neste segundo caso apenas os gases de pirólise são conduzidos através do leito catalítico (WANG; JOHNSTON; BROWN, 2014).

Dentre os principais grupos de catalisadores que vêm conquistando cada vez mais relevância para aplicação em reações de pirólise de biomassa, destacam-se aqueles formados a partir de zeólitas (RAHMAN; LIU; CAI, 2018) e de óxidos metálicos (TAWALBEH *et al.*, 2021). Nesse contexto,

diversas pesquisas têm abordado a influência destes catalisadores no rendimento do bio-óleo (MIHALCIK; MULLEN; BOATENG, 2011). Assim, ainda que existam poucos estudos que investiguem a influência do niobato de titânio propriamente dito nas propriedades físico-químicas dos produtos da pirólise, tem se observado que catalisadores como o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), e os niobatos de alumínio ( $\text{Nb}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ ) e de manganês ( $\text{Nb}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ ), contribuem significativamente para o aumento do poder calorífico do bio-óleo (DE REZENDE LOCATEL *et al.*, 2021). Ademais, resultados publicados vêm embasando a hipótese de que a aplicação de catalisadores específicos pode contribuir para modificações na composição do bio-óleo derivado de diferentes tipos de biomassa, promovendo a formação de hidrocarbonetos, compostos intimamente relacionados com as propriedades energéticas dos combustíveis líquidos (WANG *et al.*, 2016).

## 2.4 Niobato de Titânio

Devido às suas propriedades físico-químicas, como o alto ponto de fusão ( $1800^\circ\text{C}$ ), e suas características semicondutoras (OLIVEIRA, 2020), o niobato de titânio é citado na literatura como sendo um material promissor para a aplicação em tecnologias associadas à geração e armazenamento de energia. Nesse âmbito, pesquisas apontam o potencial deste composto para ser empregado como ânodo em células a combustível de óxido sólido (SOFC) (REICH; KAISER; IRVINE, 2001), que demandam componentes com considerável resistência a altas temperaturas (SINGH; ZAPPA; COMINI, 2021). Além disso, a maior segurança de operação e a elevada densidade energética do niobato de titânio, vêm estimulando a condução de estudos que relacionem a utilização deste composto como ânodo em baterias (GRIFFITH *et al.*, 2021).

Ainda que a quantidade de estudos envolvendo a aplicação do niobato de titânio como catalisador em pirólise de biomassa seja limitada, o uso deste material em processos fotocatalíticos. Nesse sentido, a utilização do  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  com vistas à aceleração da degradação de complexos metálicos presentes em efluentes aquosos (BARBOSA LÓPEZ; CASTRO, 2020).

## 2.5 Síntese e Caracterização de Catalisadores

A síntese de catalisadores de óxidos metálicos pode ser conduzida por meio de três principais métodos distintos: hidrotermal (MENG *et al.*, 2016), reação de estado sólido (WERMUTH, 2019) e sol-gel (HONG; YI, 2007), de tal modo que as propriedades e características do material produzido estão intimamente relacionadas à rota empregada. No processo hidrotermal, tem-se a promoção de reações químicas em meio aquoso por meio da submissão de determinada solução a condições específicas de pressão e temperatura. Nesse sentido, a variação destes parâmetros e de outros como concentração de reagentes e tempo de reação, permite o controle das características morfológicas e das propriedades do composto sintetizado. Ademais, a dispensa da etapa de moagem do material resultante (WERMUTH, 2019), a capacidade de execução em temperaturas abaixo de  $200^\circ\text{C}$  (WHITTINGHAM, 1996) e possibilidade do uso de microondas para a redução do tempo de ocorrência das reações (NETO *et al.*, 2020) fazem da síntese hidrotermal uma das rotas mais empregadas para a síntese de catalisadores.

A síntese de estado sólido, por sua vez, ocorre a partir da reação entre múltiplos compostos sólidos em condições de altas temperaturas, tendo como resultado a formação de materiais policristalinos, conforme relato por Wermuth em seu trabalho (2019). Diferentemente do que é realizado durante a síntese hidrotermal, que ocorre na presença de água, o método de estado sólido é desenvolvido na ausência de solvente. Sendo assim, torna-se muitas vezes necessários realizar a moagem dos reagentes para proporcionar um aumento da área de contato entre as partículas e tornar a mistura mais homogênea.

Assim como nas reações de estado sólido, que na literatura encontram-se intimamente relacionadas à sintetização de materiais cerâmicos com aplicabilidade em processos catalíticos, como o niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ), sínteses por meio da rota sol-gel são amplamente empregadas com o intuito de se obter tais compostos (AOYAGI; BANNNO; MAEDA, 2014). Nesse método, tem-se inicialmente a hidrólise e a condensação dos precursores (metais orgânicos ou alcóxidos), resultando na formação de uma suspensão coloidal de partículas em meio líquido, denominado sol. A partir deste, realiza-se o processo de gelificação, onde ocorre a ligação destas partículas e a formação do gel, seguido da secagem e da moagem, resultando em um pó majoritariamente formado pelo catalisador de interesse (NAVAS *et al.*, 2021). No entanto, etapas adicionais envolvendo o tratamento térmico em temperaturas elevadas são

comumente empregadas com o intuito promover mudanças químicas e morfológicas do material, principalmente no que se refere à remoção de solventes residuais e a formação de estruturas cristalinas (SOUZA *et al.*, 2021).

Com relação às diferentes técnicas empregadas para a caracterização de catalisadores, é comum agrupá-las em função dos resultados que podem ser fornecidos. Nesse sentido, com relação à avaliação do comportamento térmico de determinado material, podem ser adotados dois métodos, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Termogravimetria (TG). Enquanto o primeiro consiste na submissão da amostra a variações de temperatura com o intuito de verificar a ocorrência de reações químicas e mudanças de fase a partir da absorção e liberação de calor, o segundo método permite obter informações acerca da perda mássica a partir das variações de temperatura (LEYVA-PORRAS *et al.*, 2019).

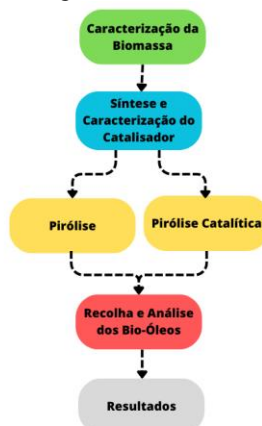
A determinação das características morfológicas dos catalisadores se dá por meio de diferentes técnicas, as quais podem fornecer informações significativamente expressivas quando avaliadas em conjunto. Dentre tais análises, destaca-se a Difração de Raios X (DRX), que permite obter resultados referentes à estrutura cristalina de determinado catalisador, e a Espectroscopia Raman, capaz de indicar a composição química do material a partir da detecção de determinadas vibrações moleculares. Além dessas duas técnicas, destaca-se o Método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), que possibilita a determinação da área superficial específica dos materiais (SHANMUGA PRIYA; DIVYA; RAJALAKSHMI, 2020).

Ainda que as análises previamente mencionadas sejam capazes de fornecer informações significativas sobre as características de catalisador, muitas vezes torna-se necessário visualizar o material em escala microscópica. Nesse âmbito, a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) surgem como alternativas para realizar essa observação, de modo que a primeira permite a visualização da estrutura interna; enquanto a segunda fornece imagens das superfícies do material, sendo que ambas são realizadas a partir da incidência de um feixe de elétrons na amostra (FERRARI *et al.*, 2019).

### 3 METODOLOGIA

Realizada a revisão bibliográfica acerca dos principais assuntos relacionados à temática deste trabalho, tornou-se necessário desenvolver um método experimental que permitisse verificar a possibilidade de aplicação do niobato de titânio na pirólise de biomassa com o intuito de promover a valorização energética do bio-óleo resultante deste processo. Dessa forma, elaborou-se a metodologia conforme o fluxograma apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma da metodologia adotada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.1 Caracterização da Biomassa

Diante da influência da composição e do tamanho das partículas de biomassa no rendimento e nas características dos produtos resultantes da pirólise, decidiu-se por adotar a serragem de pinus para a realização dos testes, atentando para o fato de determinadas espécies possuírem altos teores de celulose (59,05%) e de hemicelulose (21,22%) (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005). Desse modo, utilizou-se resíduos fornecidos pela madeireira Neimar de Menezes, localizada em Paraíso do Sul (RS), e que foram previamente empregados em Hauschild (2021).

Ainda segundo Hauschild (2021), devido à alta heterogeneidade do tamanho das partículas do material tornou-se necessário realizar a separação granulométrica por meio de peneiras com diferentes aberturas, 1,75 mm; 4,75 mm e 8 mm. Entretanto, para a aplicação na pirólise utilizou-se somente a biomassa passante na malha de 8 mm e retida na malha de 4,75 mm, tendo em vista que as dimensões destas partículas permitiram maior controle da temperatura em pré-testes realizados nas mesmas condições dos ensaios que seriam conduzidos neste trabalho, com temperatura de patamar de 550 °C e taxa de aquecimento de 30 °C/min. Assim, caracterizou-se a amostra selecionada por meio da determinação do teor de umidade, da realização da análise imediata; que possibilitou a obtenção da concentração de cinzas, de voláteis e de carbono fixo; e do desenvolvimento da análise elementar; tornando possível o cálculo do poder calorífico inferior e superior da biomassa (ZORZI, 2022).

A determinação da concentração de umidade da biomassa foi realizada conforme a norma CENT/TS 14774-2: 2004. A equação para determinação do teor de umidade a partir deste procedimento é representada pela Equação 1.

$$M_{umidade} (\%) = 100 \cdot \frac{m_{seca}}{m_{úmida}} \quad (1)$$

onde tem-se a razão entre a massa da serragem de pinus após ter sido seca em estufa a 105 °C, expressa em gramas, e a massa em base tal e qual, também expressa em gramas. Assim, tendo obtido o conteúdo de umidade na amostra, calculou-se a concentração de cinzas a partir da norma CEN/TS 14775: 2004, a qual pode ser obtida a partir da Equação 2.

$$M_{cinzas} (\%) = \frac{100}{100 - M_{umidade}} \cdot \left( 100 \cdot \frac{m_{cinzas}}{m_{seca}} \right) \quad (2)$$

onde  $m_{cinzas}$  (g) e  $m_{seca}$  (g) correspondem à massa de cinzas e a massa de serragem após a secagem no forno, respectivamente.

Com relação ao teor de voláteis presentes na amostra, este foi determinado com base na norma CEN/TS 15148: 2005, por meio da Equação 3.

$$M_{voláteis} (\%) = \frac{100}{100 - M_{umidade}} \cdot \left( 100 \cdot \frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{úmida}} \right) \quad (3)$$

Assim, tendo determinado a concentração de cinzas e de voláteis na amostra, tornou-se possível obter a concentração de carbono fixo por balanço, a partir da Equação 4.

$$M_{carbono\ fixo} (\%) = 100 - M_{cinzas} - M_{voláteis} \quad (4)$$

Tendo sido calculado o teor de umidade e realizada a análise imediata, procedeu-se à análise elementar da serragem de pinus por meio do analisador CHN SO PE 2400 Series II da fabricante PerkinElmer, disponível na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Com isso, obteve-se a composição mássica percentual em base seca de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, este último por diferença; o que permitiu o cálculo do poder calorífico superior (PCS) a partir da Equação 5 (CHANNIWALA; PARIKH, 2002) e desprezando a quantidade de enxofre presente na amostra.

$$PCS = 0,3491 \cdot C + 1,1783 \cdot H + 0,1005 \cdot S - 0,1034 \cdot O - 0,0151 \cdot N - 0,0211 \cdot Cinzas \quad (5)$$

Além disso, com o resultado obtido por meio da Equação 5, calculou-se o poder calorífico inferior (PCI), a partir da Equação 6 (U.S. EPA, 2007).

$$PCI = PCS - 2,5 \cdot W - 22,5 \cdot H \quad (6)$$

Com a conclusão das análises previamente mencionadas, a serragem de pinus foi inserida em uma estufa a 105 °C e mantida por 4 horas para a secagem, tal qual em Hauschild (2021). Após isso, guardou-se a biomassa em sacos plásticos fechados para restringir a interação com a umidade do ar e manter esta adequada para a realização das pirólises.

### 3.2 Síntese e Caracterização do Catalisador

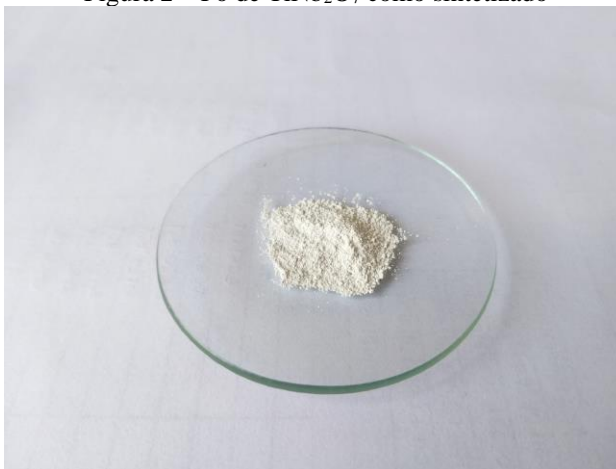
Dentre as diferentes rotas de produção empregadas para a obtenção do niobato de titânio optou-se pela síntese sol-gel com posterior tratamento térmico, tendo em vista a simplicidade de condução das reações envolvidas e a disponibilidade e a quantidade de materiais necessários para seu desenvolvimento. Dessa forma, apenas quatro reagentes foram empregados: água deionizada (H<sub>2</sub>O), isopropóxido de titânio (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>), peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e oxalato amoniacal de nióbio (NH<sub>4</sub>NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Ademais, considerando uma razão molar de 1:1 entre o isopropóxido de titânio e o oxalato amoniacal de nióbio, definiu-se as proporções de cada um dos reagentes, bem como as etapas envolvidas para realização da síntese, conforme apresentado pela Quadro 1.

Quadro 1 – Método de síntese do TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Etapa	Procedimento
1	Dissolver 5 mL de Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> em 150 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2	Dissolver 6,42 g de NH <sub>4</sub> NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> em 50 mL de H <sub>2</sub> O.
3	Misturar as soluções e manter sob agitação a 400 rpm e temperatura ambiente por 40 minutos
4	Manter a mistura sob agitação a 400 rpm e 70 °C manter por 4 horas.
5	Levar a mistura à estufa em 105 °C por 24 horas
6	Desaglomerar o sólido formado com auxílio de pistilo e almofariz.
7	Levar o sólido ao forno a 1200 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e manter por 5 horas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com relação aos fabricantes dos reagentes empregados, utilizou-se o isopropóxido de titânio com 97% de pureza fornecido pela Sigma-Aldrich, o oxalato amoniacal de nióbio fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e o peróxido de hidrogênio fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA. A Figura 2 apresenta imagem fotográfica do niobato de titânio em pó, obtido ao final da síntese realizada.

Figura 2 – Pó de  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  como sintetizado

Fonte: Elaborado pelo autor.

O  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  como sintetizado foi submetido à Difração de Raios X (DRX), com intuito de avaliar sua composição mineralógica e as dimensões dos cristais e das fases cristalinas. Para isso, utilizou-se um difratômetro X'Pert MPD, fabricado pela Philips. O ângulo de difração foi variado de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ . Além disso, a análise com o auxílio do software X'Pert Highscore Plus permitiu o cálculo do tamanho de cristalino, utilizando a Equação de Scherrer (7).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (7)$$

onde D corresponde ao diâmetro médio do cristalito, K à constante relativa ao formato das partículas, sendo 1,540598 (HAUSCHILD, 2021);  $\lambda$  equivale ao comprimento da onda da radiação  $K\alpha$ -Cu incidente no material (0,1541 nm);  $\beta$  representa média da largura total à meia altura da intensidade dos três picos mais intensos e  $\theta$  a média do ângulo de difração para estes mesmos picos.

As amostras como sintetizadas foram submetidas à análise por Espectroscopia Raman, com o objetivo de determinar as ligações químicas presentes na amostra, bem como identificar os grupos funcionais existentes. Para tal fim, empregou-se um micro-Raman *inVia Spectrometer* da fabricante Renishaw com uma potência correspondente a 50 mW e utilizando um laser de comprimento de onda igual a 532 nm focalizado no material com uma lente objetiva de 50x para um intervalo de 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

A determinação da área superficial deu-se a partir do método Brunauer-Emmet-Teller (BET) com o auxílio de um porosímetro operando com nitrogênio gasoso 5.0, modelo Nova 1000e da marca Quantachrome.

Para as análises de morfologia das amostras de  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizou-se respectivamente os microscópios Jeol JEM-1400 de 120 keV (Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul da FURG) e Carl Zeiss EVO MA10 (Centro Interdisciplinar de Caracterização dos Materiais da UFRGS). Assim, tendo realizado uma caracterização detalhada acerca do  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  dirigiu-se a etapa seguinte do estudo, que consistiu em realizar experimentos de pirólise na ausência e na presença do catalisador.

### 3.3 Experimentos de Pirólise

A realização dos processos termoquímicos de pirólise deu-se a partir do manuseio de um reator de leito fixo em escala de bancada previamente descrito em Hauschild (2022) e adaptado para o trabalho de Zorzi (2023), estando este equipamento localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos, conforme pode ser visto na Figura 3. Este sistema é composto por um forno com duas zonas de aquecimento independentes e dispostas em série, onde a zona de pirólise da biomassa é descrita como forno de pirólise e a outra zona de aquecimento do catalisador é descrita como forno de catálise. Ambos os fornos tiveram

suas temperaturas controladas/monitoradas por meio do uso de termopares tipo K e ajustadas com auxílio de controladores digitais da marca Novus. O reator de pirólise é constituído por um tubo de quartzo para a pirólise de biomassa.

Os vapores são conduzidos do reator até os borbulhadores com o auxílio de duas peças de quartzo, denominadas de: i) conexão e ii) exaustão. A conexão em quartzo foi acoplada na saída do reator e orientada verticalmente, sendo que dentro desta peça foi inserida uma placa porosa para sustentar o catalisador. Após a passagem pela placa, os vapores foram direcionados até a entrada do primeiro borbulhador com o auxílio de um exaustor de quartzo com uma curvatura de 90°, este que por sua vez se encontrava envolto em cerâmica com sistema de aquecimento próprio, de modo a garantir a manutenção da temperatura dos vapores na faixa de 400°C.

Com o intuito de promover a condensação dos vapores de pirólise liberados com o aquecimento da biomassa utilizou-se um recipiente contendo água e gelo (com temperatura próxima a 0°C), onde seis borbulhadores, posicionados em série, foram imersos.

Além dos componentes citados, foi utilizado um sistema composto por um rotâmetro para manter a injeção de gás nitrogênio no interior do reator constante (100 ml<sub>NPT</sub>/min), a fim de evitar a entrada de gás oxigênio no sistema e permitir que a atmosfera fosse mantida inerte.

Figura 3 – Reator de pirólise utilizado e seus componentes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a seleção do equipamento adequado para o desenvolvimento dos experimentos, foram estabelecidos os parâmetros que seriam aplicados a todos os experimentos de pirólises. Nesse âmbito, tendo em vista que o produto primário a ser analisado seria o bio-óleo, buscou-se estabelecer condições nas quais o rendimento deste composto fosse maximizado. Assim, a temperatura de patamar ajustada para o forno de pirólise foi de 550 °C, enquanto para o forno auxiliar a temperatura foi de 450 °C, ambos submetidos a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min. Para mais, tendo em vista que tempos de residência suficientemente elevados poderiam favorecer a formação de *biochar*, definiu-se que o período em que a biomassa deveria ser submetida à temperatura de patamar (550 °C) fosse de 30 minutos.

Diante do fato de que a quantidade de bio-óleo necessária para realizar as caracterizações é suficientemente pequena, utilizou-se nas pirólises 15 gramas de biomassa e, naquelas em que houve aplicação *ex situ* do niobato de titânio sintetizado, foram empregados 4,5 gramas de catalisador, o que corresponde a uma proporção mássica de 30% com relação à quantidade de biomassa. Assim, com o intuito de garantir maior confiabilidade aos resultados, foram conduzidas três pirólises convencionais e três pirólises catalíticas.

Ao final de cada um dos seis experimentos, determinou-se a massa de *biochar* por meio da utilização de uma balança de precisão. Por sua vez, a massa de bio-óleo foi obtida a partir da diferença



entre a massa de cada um dos borbulhadores vazios antes da realização dos ensaios e a massa destes frascos com o bio-óleo. Os valores assim obtidos permitiram o cálculo da massa de gases não condensáveis a partir da diferença entre a quantidade de biomassa inserida no reator e a quantidade de carbonizado e bio-óleo obtidas. Desse modo, determinou-se o rendimento dos produtos nas pirólises realizadas, o que tornou possível verificar a influência do niobato de titânio nos resultados.

### 3.4 Recolha e Análise do Bio-Óleo

A recolha da fração de bio-óleo obtida em cada uma das pirólises deu-se apenas no primeiro borbulhador, tendo em vista que a deposição desse produto nos borbulhadores subsequentes não foi tão expressiva. Após isso, em face da necessidade de separação das frações aquosas e das frações pesadas que compõem cada uma das amostras de bio-óleo, submeteu-se os fluidos individualmente à centrifugação constante com rotação de 900 rpm durante um intervalo de tempo de 15 minutos. Dessa forma, como a fração pesada ficou concentrada no fundo do frasco, retirou-se a fração aquosa com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Assim, tendo em vista que a pirólise convencional e a pirólise catalítica foram realizadas em triplicatas, ao final do processo de separação das frações, obteve-se seis frascos contendo fração pesada e outros seis recipientes contendo a fração aquosa.

Com a separação das frações de cada um dos seis óleos obtidos a partir da pirólise da serragem de pinus, determinou-se o conteúdo de água presente em cada uma das amostras por meio da utilização de um titulador volumétrico Karl Fischer, modelo V20S da marca Mettler Toledo. Posteriormente, selecionou-se uma amostra de fração pesada proveniente da pirólise convencional e outra amostra de fração pesada advinda da pirólise catalítica e removeu-se o conteúdo de umidade por meio de um evaporador rotativo, modelo Q344M1, da fabricante Quimis (Figura 4).

Figura 4 – Evaporador rotativo Q344M1, Quimis.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tendo-se removido a água destas duas amostras, realizou-se a análise elementar CHN na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS utilizando um analisador CHN SO PE 2400 Series II da marca PerkinElmer. Os resultados fornecidos por essa análise combinados com a Equação 5 e Equação 6, permitiram a determinação do PCS e do PCI da fração pesada resultante da pirólise sem catalisador e da fração pesada resultante da pirólise com emprego do  $TiNb_2O_7$ .

Ademais, empregou-se a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) com o intuito determinar os grupos funcionais presentes no bio-óleo obtido na presença e na ausência do catalisador. Para isso, realizou-se duas pirólises adicionais, uma convencional e uma catalítica, cujos bio-óleos obtidos foram analisados sem a determinação do conteúdo de água e com a remoção deste por meio do evaporador rotativo. A análise por FTIR foi realizada no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) empregando o espectrômetro Nicolet iS50.



## 4 RESULTADOS

A partir da aplicação da metodologia descrita foram obtidos resultados relacionados às características da serragem de pinus empregada na pirólise e do niobato de titânio obtido em laboratório. Além disso, a realização dos testes descritos permitiu a obtenção de diferentes informações relativas ao potencial energético dos bio-óleos produzidos, sendo essas: o rendimento, a composição e o poder calorífico.

### 4.1 Características da Serragem de Pinus

Tendo em vista que as características da biomassa podem influenciar de modo significativo na formação e nas propriedades dos bio-óleos, torna-se imprescindível submeter tal matéria prima a análises que contribuam para a compreensão da dinâmica das pirólises realizadas. Dessa forma, apresenta-se por meio da Tabela 1 os resultados das caracterizações para a serragem de pinus previamente realizadas em Hauschild (2021).

Tabela 1 – Características e propriedades da serragem de pinus utilizada.

<b>Análise aproximada</b>	<b>Base úmida</b>	<b>Base seca</b>
Conteúdo de umidade [%]	10,37	-
Concentração de cinzas [%]	0,39	0,43
Concentração de voláteis [%]	64,23	71,66
Concentração de carbono fixo [%]	25,02	27,91
<b>Análise elementar</b>	<b>Base úmida</b>	<b>Base seca</b>
Teor de Carbono [%]	45,15	50,37
Teor de Hidrogênio [%]	6,66	7,43
Teor de Nitrogênio [%]	0,20	0,22
Teor de Oxigênio [%]	37,23	41,54
<b>Poder calorífico</b>	<b>Base úmida</b>	<b>Base seca</b>
PCI [MJ/kg]	18,25	20,32
PCS [MJ/kg]	19,75	22,03

Fonte: Adaptado de Hauschild (2021).

Os dados obtidos a partir da realização da análise imediata indicam o considerável conteúdo de umidade presente na biomassa prévia à secagem em estufa, sendo essa uma característica indesejável para a utilização direta em processos termoquímicos. Dessa forma, ainda que a umidade presente na biomassa possa contribuir para a diminuição da viscosidade do bio-óleo, a presença significativa desta pode provocar uma redução na qualidade do produto (MAULINDA *et al.*, 2023) e no aumento do consumo energético para a realização da pirólise (UZAKOV; DAVLONOV; HOLIKOV, 2018).

Com relação ao conteúdo de cinzas, são observados valores inferiores a 1% tanto para a biomassa em base úmida quanto em base seca. Tais valores, 0,39% e 0,43%, são muito próximos a alguns resultados presentes na literatura, os quais constituem uma faixa de concentração de 0,31 a 0,46% de tal substância (CARVALHO *et al.*, 2020). Além disso, destaca-se que baixos conteúdos de cinzas se apresentam como características esperadas para a aplicação de determinada biomassa em reatores de pirólise, tendo em vista que sua presença pode contribuir para a formação de materiais inorgânicos indesejados e para a diminuição das propriedades energéticas do bio-óleo (OBERNBERGER; THEK, 2004).

A concentração de voláteis determinada, tanto para base úmida quanto seca, e as baixas concentrações de carbono fixo obtidas, sugerem que a serragem de pinus utilizada apresenta potencial relevante para a formação de bio-óleo, enquanto a produção do *biochar* pode ser reduzida. Outrossim, ainda que estudos apontem uma concentração maior de voláteis (81,80%) e menor de carbono fixo (17,85) (CARVALHO *et al.*, 2020) em comparação aos valores apresentados na Tabela 1, a distribuição obtida para a amostra analisada é considerada satisfatória para a produção de bio-óleo.

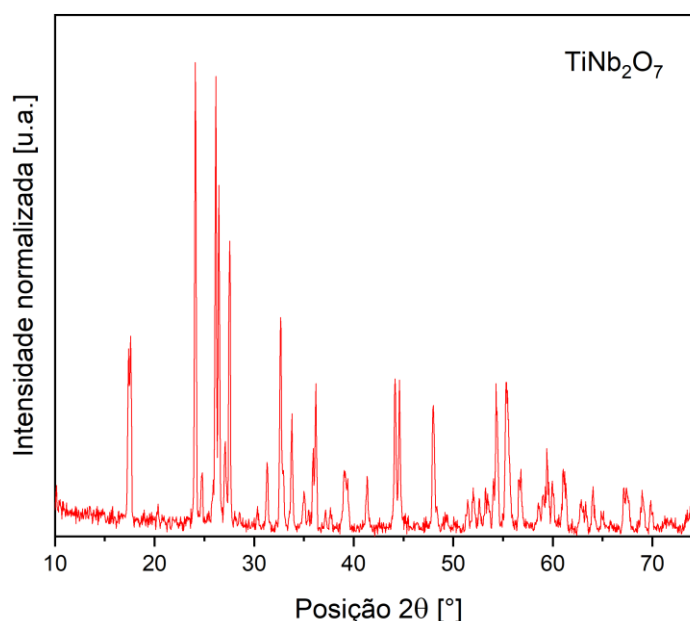
A partir dos resultados obtidos na análise elementar, observa-se que o teor de carbono foi relativamente alterado, de modo que ao submeter a serragem de pinus ao processo de secagem, obteve-se um aumento superior a 5% nesse conteúdo. Ademais, diante do fato de que a determinação do teor de oxigênio se deu a partir do método da diferença, observou-se um aumento de 37,23% para 41,54% na sua concentração, tendo em vista a redução significativa no conteúdo de umidade da biomassa e as poucas alterações nos teores de hidrogênio e nitrogênio.

Em posse dessas informações, calculou-se o PCS e o PCI da biomassa em base úmida e seca por meio da Equação 5 e da Equação 6, o que destacou a influência da composição elementar na capacidade de utilização desta em processos de combustão. Enquanto os limites inferiores e superiores para o poder calorífico da biomassa úmida foram 18,25 MJ/kg e 19,75 MJ/kg respectivamente, o aumento na concentração de carbono associado à remoção da umidade de tal matéria-prima elevou tais valores a 20,32 MJ/kg e 22,03 MJ/kg, respectivamente, e proporcionou uma redução na diferença entre eles.

## 4.2 Características do Niobato de Titânio

As diferentes análises a que o catalisador de niobato de titânio foi submetido, possibilitaram a avaliação das características morfológicas e térmicas do material. Dentre tais técnicas de análise, a Difração de Raios X forneceu informações iniciais referentes à estrutura cristalina da amostra (Figura 5), as quais se mostraram compatíveis com a ficha cristalográfica do  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , identificada pelo código ICSD 006120 e pelo código de referência 01-070-2009.

Figura 5 – Espectro de DRX da amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

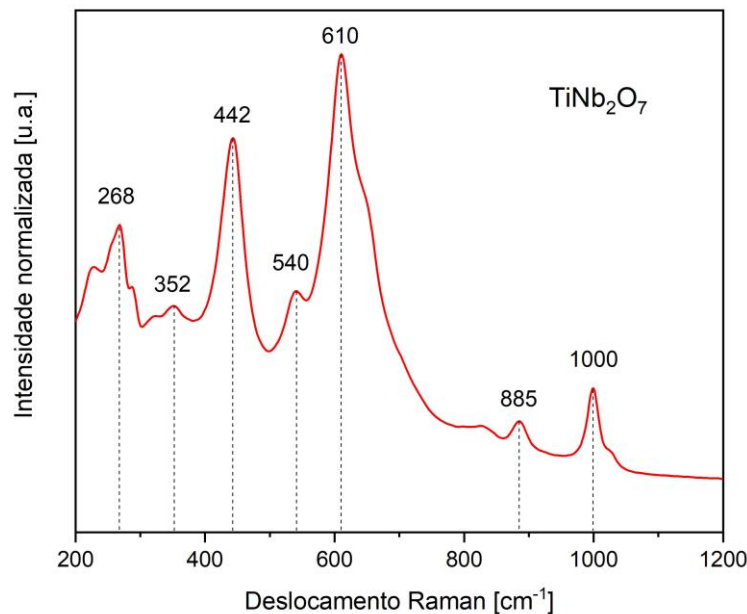
Os resultados apresentados na Figura 5 indicam a presença de uma única fase cristalina identificada como sendo o  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , o que era desejável para avaliação da influência deste composto somente, nas características do bio-óleo. Além disso, o padrão de difração de raios x obtido apresenta similaridade com os resultados obtidos em outros trabalhos, os quais avaliaram a estrutura cristalina e a atividade fotocatalítica do niobato de titânio empregando outra rota de síntese (FALK *et al.*, 2019).

A partir dos dados fornecidos pela difração de raios x, determinou-se o tamanho de cristalito médio da amostra, utilizando os três picos de maior intensidade do espectro, sendo estes localizados em  $24,10^\circ$ ;  $26,10^\circ$  e  $26,43^\circ$  e com intensidades relativas de 100%, 93,74% e 71,63%. O diâmetro médio das partículas determinado foi de 125,55 nm.

O tamanho de cristalito obtido a partir da análise, em conjunto com a área superficial de 3,1 m<sup>2</sup>/g determinada pelo método de adsorção de BET, são similares aos valores encontrados na literatura (FEI *et al.*, 2013). As caracterizações realizadas por Fei *et al.* (2013) para o TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> resultaram em valores de tamanho de cristalito e de área superficial de 100 nm e 4,3 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Desse modo, ainda que o método de síntese utilizado pelo autor tenha diferido do empregado neste trabalho; principalmente no que se refere à utilização de pentacloreto de nióbio (NbCl<sub>5</sub>) e aos parâmetros de temperatura, os resultados obtidos se encontram na mesma ordem de grandeza.

Em paralelo às informações fornecidas pela DRX, os dados obtidos por meio da espectroscopia Raman forneceram dados complementares acerca da estrutura química da amostra, conforme a Figura 6.

Figura 6 – Deslocamento Raman para a amostra.



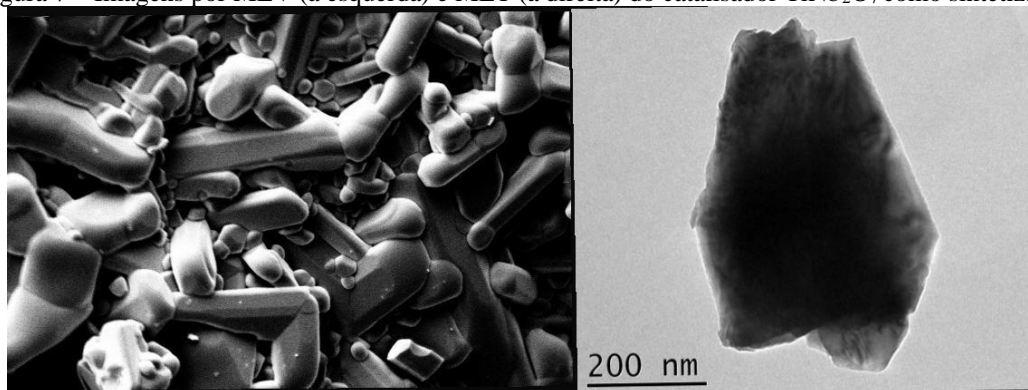
Fonte – Elaborado pelo autor.

Com base no trabalho de Falk *et al.* (2019), o qual apresenta modos muito próximos aos aqui obtidos, a existência de picos em 540, 610, 885 e 1000 cm<sup>-1</sup> pode estar relacionada à vibração compartilhada por cantos dos octaedros TiO<sub>6</sub> e NbO<sub>6</sub>. Além disso, os picos em 267 cm<sup>-1</sup> e 398 cm<sup>-1</sup>, que neste trabalho foram detectados em 268 cm<sup>-1</sup> e 352 cm<sup>-1</sup>, são descritos como sendo característicos dos modos de flexão de Ti-O e Nb-O e de vibrações externas metal-metal no material.

O pico intenso observado em 442 cm<sup>-1</sup> pode indicar a existência de TiO<sub>2</sub> na forma rutilo na amostra, tendo em vista que este modo é comumente associado à vibração de Ti-O para este óxido (HARDCASTLE, 2011). Portanto, ainda que o DRX realizado indique a presença somente da fase TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, é possível que a amostra também seja composta por TiO<sub>2</sub>.

Além das informações obtidas a partir das análises citadas, obteve-se imagens da estrutura interna e da superfície do material a partir da utilização de duas técnicas de microscopia, MEV e MET (Figura 7).

Figura 7 – Imagens por MEV (a esquerda) e MET (a direita) do catalisador  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  como sintetizado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela Figura 7, observa-se o formato incomum das partículas, as quais se assemelham a bastonetes de dimensões variadas. Essa característica foi observada em Oliveira *et al.* (2020), onde a sinterização do niobato de titânio se deu por uma reação de estado sólido utilizando  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como reagentes. Segundo Oliveira *et al.* (2020), ainda que a geometria observada não seja convencional às cerâmicas sintetizadas sem tratamento ou aditivos de modificação estrutural, a ocorrência deste formato pode ser atribuída ao hábito cristalino da fase monoclinica do  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . A imagem fornecida pelo MET permite verificar as dimensões do cristalito, sendo estas compatíveis com a ordem de grandeza calculada por meio da DRX.

### 4.3 Influência Catalítica no Bio-Óleo

Com a execução de pré-testes de pirólise em triplicatas e, levando em consideração a aplicação pela metodologia *ex situ* do niobato de titânio, determinou-se a massa média obtida de cada um dos produtos, bem como o rendimento destes frente à quantidade, em gramas, de serragem de pinus utilizada nos processos. Tais resultados são expressos em base seca e estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Massa e rendimento médios, expressos em base seca (bs), dos produtos primários.

Pirólise	Biomassa (bs) [g]	Biochar (bs) [g]	$\eta_{\text{biochar}}$ (bs) [%]	Bio-óleo (bs) [g]	$\eta_{\text{bio-óleo}}$ (bs) [%]	Gases (bs) [g]	$\eta_{\text{gases}}$ (bs) [%]
Convencional	15,005	3,703	24,68	8,866	59,09	2,436	16,23
Catalítica	15,004	3,687	24,57	8,765	58,42	2,551	17,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados da Tabela 2, observa-se que o rendimento de bio-óleo apresentou um indicativo de redução ao empregar o catalisador, ao passo que a produção de gases permanentes foi incrementada. Tal fenômeno condiz com alguns resultados apontados na literatura, como em De Rezende *et al.* (2021), onde a aplicação do niobato de alumínio ( $\text{Nb}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ ) e de manganês ( $\text{Nb}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ ) provocaram uma redução de aproximadamente 8% no rendimento de bio-óleo e um aumento correspondente na formação de gases permanentes. Os autores apontam ainda que a variação de tais rendimentos podem ser justificadas pelas propriedades ácidas de tais catalisadores, que favorecem o craqueamento dos vapores e por consequência a formação de compostos mais leves e não condensáveis.

Conforme esperado, a variação no rendimento de *biochar* foi mínima, tendo em vista que a formação deste produto se dá no interior do reator e, portanto, sem contato com o niobato de titânio. Desse modo, torna-se evidente a eficácia dos métodos de controle adotados nas etapas de pesagem da biomassa, inserção desta no reator e na realização das pirólises em iguais condições.

Os valores referentes às porcentagens da fração aquosa e pesada que compõem cada um dos bio-óleos coletados, bem como o rendimento total do produto são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Rendimentos de bio-óleo em cada um dos testes realizados.

Experimento	Tipo	$\eta_{\text{bio-óleo}}$ [%]	$\eta_{\text{aquosa}}$ [%]	$\eta_{\text{pesada}}$ [%]
1	Convencional	59,08	67,30	32,70
2		58,46	68,20	31,80
3		59,73	67,50	32,50
<b>Média</b>		<b>59,09 ± 0,37</b>	<b>67,67 ± 0,27</b>	<b>32,33 ± 0,27</b>
4	Catalítica	58,24	68,89	31,11
5		58,20	67,20	32,80
6		58,82	67,37	32,63
<b>Média</b>		<b>58,42 ± 0,20</b>	<b>67,82 ± 0,54</b>	<b>32,18 ± 0,54</b>

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados indicados na Tabela 3, em que todos os testes realizados, com ou sem a presença do material catalisador, os rendimentos estiveram próximos a 68% e 32% para a fração aquosa e fração pesada, respectivamente, verifica-se que a influência exercida pelo catalisador, no que se refere ao rendimento da fração aquosa e da fração pesada que compõem o bio-óleo é baixa. A Figura 8 apresenta algumas amostras de ambas as frações de bio-óleos obtidos tanto da pirólise convencional quanto da pirólise catalítica.

Figura 8 – Fração aquosa e fração pesada de amostras de bio-óleo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela Figura 8, é possível visualizar a proporção entre fração aquosa e pesada obtida a partir de quatro experimentos de pirólise. Além disso, nota-se que a utilização da pipeta Pasteur não garantiu a separação total das fases, sendo possível visualizar a deposição de material mais denso no fundo dos tubos contendo fração aquosa. No primeiro momento, não foram observadas diferenças significativas com relação à coloração das amostras resultantes dos testes sem catalisador (à esquerda) e com catalisador (à direita) o que poderia indicar que o niobato de titânio não exerceu influência sobre o conteúdo de umidade do bio-óleo; entretanto, os resultados obtidos por meio do titulador Karl-Fischer trazem outra perspectiva (Tabela 4).

Tabela 4 – Conteúdo de água das frações aquosas (F.A.) e pesadas (F.P.).

Experimento	Tipo	Conteúdo H <sub>2</sub> O F.A. [%]	Conteúdo H <sub>2</sub> O F.P. [%]
1	Convencional	53,76	9,97
2		52,43	9,89
3		50,13	9,91
<b>Média</b>		<b>52,11 ± 1,06</b>	<b>9,92 ± 0,17</b>
4	Catalítica	56,92	13,82
5		49,98	12,89
6		48,50	11,13
<b>Média</b>		<b>51,80 ± 2,60</b>	<b>12,61 ± 0,79</b>

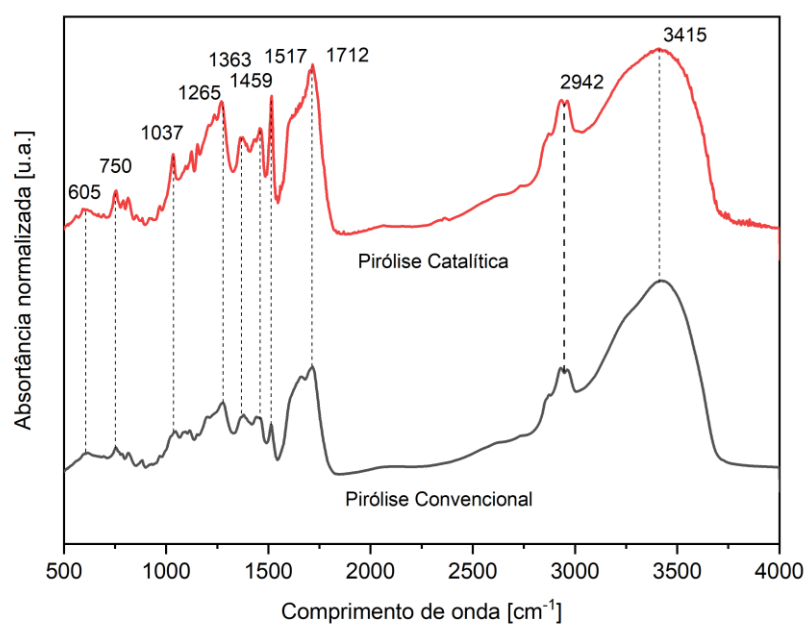
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados apresentados pela Tabela 4 acerca do conteúdo de água das diferentes frações dos bio-óleos coletados revelam informações relevantes para avaliação da influência do niobato de titânio neste parâmetro. Notavelmente, observa-se que tanto nas amostras resultantes de experimentos de pirólise convencional, quanto naquelas obtidas a partir da pirólise catalítica, o conteúdo de água da fração aquosa é significativamente elevado, com valores médios superiores a 50% da composição da amostra, o que impossibilita sua aplicação energética. Em contrapartida o teor médio de água das frações pesadas obtidas das pirólises convencionais e catalíticas foi de 9,92% e 12,61%, ambas com baixa incerteza associada.

Ao inserir o catalisador sintetizado nos experimentos de pirólise, observa-se uma tendência indesejável do ponto de vista de utilização do bio-óleo, o aumento do conteúdo de água. Enquanto na fração aquosa o obteve-se uma redução sutil, variando de 52,11% para 51,80%, na fração pesada a presença do catalisador resultou em uma elevação no conteúdo de água, de 9,92% para 12,61%. Além disso, a baixa incerteza padrão referente aos dados obtidos para a fração pesada indicam maior consistência e menor variabilidade das informações, se comparada à incerteza decorrente das medições associadas ao conteúdo de água na fração aquosa.

Com relação à determinação por FTIR dos grupos funcionais presentes nas frações pesadas dos bio-óleos coletados, foram selecionadas duas amostras, sendo uma delas resultante da pirólise convencional e outra advinda da pirólise catalítica, para a submissão no espectômetro. As curvas de absorvância obtidas são apresentadas na Figura 9.

Figura 9 – Espectro de absorção das frações pesadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Figura 9, nota-se que ambas as amostras apresentam picos de absorvância em comprimentos de onda similares, variando apenas na intensidade destes. Tais picos, quando avaliados, fornecem indicativos acerca da presença de determinados grupos funcionais no bio-óleo.

O pico observado no comprimento de onda de  $750\text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionado à presença de olefinas, o que é esperado para bio-óleos. Por sua vez, a existência do pico na banda de  $1037\text{ cm}^{-1}$  é característica da presença de álcoois e éteres (SOUSA *et al.*, 2021). Ainda de acordo com Sousa *et al.* (2021), a existência de picos próximos à  $1460\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às deformações assimétricas dos grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) e metil ( $\text{CH}_3$ ), indicando a presença de alcanos.

Em  $1265\text{ cm}^{-1}$ , são observados picos intimamente relacionados à existência de ésteres nas amostras, sendo este um dos grupos funcionais mais expressivos na composição de bio-óleos de origem vegetal. Assim como o pico em  $1459\text{ cm}^{-1}$ , o pico em  $1517\text{ cm}^{-1}$  aponta para a possibilidade de existência de alcanos nos bio-óleos em concentração considerável.

Os picos detectados para os comprimentos de onda de  $1712\text{ cm}^{-1}$  e  $2942\text{ cm}^{-1}$ , ambos em intensidades expressivas nas duas amostras, são indicativos da existência de compostos oxigenados e ligações  $\text{C}=\text{H}$  em grupos alifáticos, respectivamente (SILVA JUNIOR, 2022). Ademais, segundo ainda Silva Junior (2022), o pico mais expressivo para o intervalo de comprimento de onda analisado, localizado em  $3415\text{ cm}^{-1}$ , está relacionado à alta quantidade de hidroxila ( $\text{O}-\text{H}$ ) na composição do bio-óleo, o que indica a presença de álcoois e fenóis.

As informações obtidas acerca dos principais grupos funcionais existentes nas duas amostras de fração pesada de bio-óleo fornecem indícios da alta concentração de carbono e oxigênio em suas composições. Nesse sentido, a análise elementar CHN fornece dados mais precisos para a quantificação de cada um dos elementos presentes nos bio-óleos, o que também permite a avaliação da influência do niobato de titânio no PCI e PCS da fração pesada deste produto, conforme a Tabela 5.

Tabela 5 – Análise elementar CHN e poder calorífico.

<b>Análise aproximada</b>	<b>F.P. Pirólise Convencional</b>	<b>F.P. Pirólise Catalítica</b>
Conteúdo de umidade [%]	10,20	12,61
<b>Análise elementar</b>	<b>F.P. Pirólise Convencional</b>	<b>F.P. Pirólise Catalítica</b>
Teor de Carbono [%]	62,54	62,41
Teor de Hidrogênio [%]	6,78	7,44
Teor de Nitrogênio [%]	1,28	1,59
Teor de Oxigênio [%]	29,40	28,56
<b>Poder calorífico</b>	<b>F.P. Pirólise Convencional</b>	<b>F.P. Pirólise Catalítica</b>
PCI [MJ/kg]	22,79	23,08
PCS [MJ/kg]	26,90	28,09

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio da Tabela 5, nota-se que os resultados obtidos apontam para a influência do niobato de titânio na composição elementar e por consequência, nas propriedades do bio-óleo oriundo da pirólise de serragem de pinus. Ainda que os teores de carbono e nitrogênio tenham se mantidos próximos à constância, nota-se um pequeno aumento no teor de hidrogênio e uma diminuição no teor de oxigênio, que foi determinado por diferença.

Com relação ao conteúdo de umidade, os resultados, quando analisados separadamente, indicam uma pequena influência do catalisador empregado na capacidade do bio-óleo de reter água. Entretanto, a imprecisão decorrente do método de remoção de água adotado, que envolveu a utilização de uma pipeta Pasteur e um evaporador rotativo, também poderia justificar a pequena diferença entre os valores encontrados.

A partir dos dados fornecidos pelas análises aproximada e elementar, obteve-se o PCI e o PCS das duas amostras de bio-óleo. Assim, os resultados obtidos indicam um princípio de aumento no poder calorífico decorrente da aplicação do niobato de titânio, sendo esse incremento próximo a 1,27% para o PCI e 4,42% para o PCS.

## 5 CONCLUSÃO

O presente trabalho consistiu em avaliar a influência do niobato de titânio no potencial energético do bio-óleo resultante da pirólise de pinus por meio da adoção de métodos experimentais. Para isso, foram realizadas etapas intermediárias envolvendo a síntese e a caracterização do material empregado como catalisador, bem como a determinação das propriedades da biomassa utilizada e a posterior aplicação destes em ensaios de pirólise.

As técnicas empregadas neste trabalho para caracterizar o material sintetizado em laboratório indicaram a formação do niobato de titânio, com tamanho de cristalito médio de 125,55 nm e área superficial de 3,1 m<sup>2</sup>/g. Não obstante, os resultados obtidos a partir da DRX sugerem a existência da fase pura deste composto, ainda que as informações obtidas a partir da espectroscopia Raman sugiram a existência de TiO<sub>2</sub> na amostra. Além disso, as imagens fornecidas pelo MEV revelam a presença de estruturas de bastonetes típicos da fase monoclinica do TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

A partir da realização dos experimentos de pirólise observou-se um pequeno aumento no rendimento de gases não condensáveis ( $\approx 0,7\%$ ) e uma redução equivalente no rendimento de bio-óleo, o que não é desejável quando há interesse em maximizar a produção da fração líquida. Com relação à variação na massa de *biochar* -, não foram constatadas quaisquer alterações representativas, sendo este fato um indicativo da eficácia dos métodos de controle adotados durante as pesagens anteriores e posteriores às pirólises.

No que se refere à influência do niobato de titânio nas características dos bio-óleos produzidos, verificou-se um aumento indesejável no conteúdo de umidade após a aplicação do catalisador. Em paralelo a isso, a composição química dos bio-óleos determinada por FTIR indicou a abundância de compostos oxigenados em ambas as amostras analisadas, o que afeta diretamente o poder calorífico do fluido. Entretanto, a realização da análise elementar CHN revelou um incremento no teor de hidrogênio e uma redução no índice de oxigênio no bio-óleo em função da aplicação *ex situ* do TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, que quando avaliado em conjunto com as informações do espectro de FTIR pode estar relacionado ao aumento de alcanos em sua composição. Calculou-se para o bio-óleo produzido a partir da pirólise convencional o PCI de 22,79 MJ/kg e o PCS de 26,90 MJ/kg, ao passo que para o bio-óleo resultante da pirólise catalítica o PCI e o PCS calculados foram de 23,08 MJ/kg e 28,09 MJ/kg respectivamente, o que representou um princípio de aumento de 1,27% no limite inferior e 4,42% no limite superior.

Em face das informações expostas, constata-se que o trabalho atingiu o objetivo proposto de verificar a influência que o niobato de titânio exerce nas propriedades do bio-óleo, quando este produzido a partir da pirólise de serragem de pinus. Nesse sentido, ainda que tenham sido observados indícios do potencial do TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> para valorização energética do bio-óleo, a influência relativamente baixa no que se refere ao aumento do poder calorífico não permite definir o niobato de titânio como sendo um catalisador adequado para aplicação em larga escala. Para trabalhos futuros, sugere-se a coleta e análise dos gases não condensáveis, tendo em vista a possibilidade de aliar o aumento do rendimento de tal composto proporcionado pela aplicação do niobato de titânio, conforme destacado neste trabalho, com uma possível valorização do ponto de vista energético deste produto.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILAR, G. et al. **Effects of biomass particle size on yield and composition of pyrolysis bio-oil derived from Chinese tallow tree (*Triadica Sebifera L.*) and energy cane (*Saccharum complex*) in an inductively heated reactor.** AIMS Energy, v. 3, n. 4, p. 838–850, 2015.
- ALESSANDRO TUGNOLI; VALERIO COZZANI. **Optimization of catalytic upgrading of pyrolysis products.** Chemical Engineering Transactions, v. 49, p. 265–270, abr. 2016.
- AOYAGI, R.; BANNNO, S.; MAEDA, M. **Synthesis of a sodium niobate-based lead-free piezoelectric ceramic using a submicron-sized  $\text{NaNbO}_3$  powder.** 2014 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric, International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy. Anais... Em: 2014 JOINT IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE APPLICATIONS OF FERROELECTRICS, INTERNATIONAL WORKSHOP ON ACOUSTIC TRANSDUCTION MATERIALS AND DEVICES & WORKSHOP ON PIEZORESPONSE FORCE MICROSCOPY (ISAF/IWATMD/PFM). State College, PA, USA: IEEE, ago. 2014.
- ARREGI, A. et al. **Hydrogen-rich gas production by continuous pyrolysis and in-line catalytic reforming of pine wood waste and HDPE mixtures.** Energy Conversion and Management, v. 136, p. 192–201, mar. 2017.
- BAIN, R. L. **An Introduction to Biomass Thermochemical Conversion.** p. 77, 2004.
- BARBOSA LÓPEZ, A. L.; CASTRO, I. M. **Niobium-Titanium-Based Photocatalysts: Its Potentials for Free Cyanide Oxidation in Residual Aqueous Effluent.** Frontiers in Chemistry, v. 8, p. 99, 20 mar. 2020.
- BIERNASKI, I.; SILVA, C. L. **Main Variables of Brazilian Public Policies on Biomass use and Energy.** Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 61, n. spe, 22 out. 2018.
- CARVALHO, D. E. et al. **QUALIDADE ENERGÉTICA DE CAVACOS DE *Pinus spp.* EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO.** ENERGIA NA AGRICULTURA, v. 35, n. 2, p. 236–245, 26 jun. 2020.
- CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. **A uni@ed correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuelsq.** 2002.
- DE REZENDE LOCATEL, W. et al. **Ex-situ catalytic upgrading of pyrolysis vapors using mixed metal oxides.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 158, p. 105241, set. 2021.
- DE VELDEN, M. V. et al. **FAST PYROLYSIS OF BIOMASS IN A CIRCULATING FLUIDISED BED.** 2007.
- DICKERSON, T.; SORIA, J. **Catalytic Fast Pyrolysis: A Review.** Energies, v. 6, n. 1, p. 514–538, 21 jan. 2013.
- FALK, G. S. et al. **Fast microwave-assisted hydrothermal synthesis of  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  nanoparticles.** International Journal of Ceramic Engineering & Science, v. 1, n. 4, p. 235–240, dez. 2019.

FEI, L. et al. **SBA-15 confined synthesis of TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles for lithium-ion batteries.** *Nanoscale*, v. 5, n. 22, p. 11102, 2013.

FERRARI, T. C. et al. **Microscopia eletrônica aplicada em nanomateriais: catalisador sol-gel CUO/ZNO/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** *Brazilian Applied Science Review*, v. 3, n. 6, p. 2718–2738, 2019.

GRIFFITH, K. J. et al. **Titanium Niobium Oxide: From Discovery to Application in Fast-Charging Lithium-Ion Batteries.** *Chemistry of Materials*, v. 33, n. 1, p. 4–18, 12 jan. 2021.

GULSHAN, S. **Fast Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed for Production of Bio-oil and Upgradation by Ex-situ Catalytic Bed.** 2019.

HARDCASTLE, F. D. **Raman Spectroscopy of Titania (TiO<sub>2</sub>) Nanotubular Water-Splitting Catalysts.** *Journal of the Arkansas Academy of Science*, v. 65, 1 jan. 2011.

HAUSCHILD, T. **Avaliação da influência do catalisador ferrita de magnésio (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), suportado em estruturas porosa a base de alumina, no craqueamento catalítico dos vapores de pirólise de biomassa para produção de bio-óleo.** 2021.

HAUSCHILD, T. et al. **PRODUÇÃO DE ÓLEO POR PIRÓLISE CATALÍTICA.** *Anais do IV CONEPETRO E VI WEPETRO*. n. Realize Editora, 2022.

HLAVSOVÁ, A. et al. **Syngas Production from Pyrolysis of Nine Composts Obtained from Nonhybrid and Hybrid Perennial Grasses.** *The Scientific World Journal*, v. 2014, p. 1–11, 2014.

HONG, Y. J.; YI, G. R. **Industrial Applications of Sol-Gel Technology.** *Solid State Phenomena*, v. 124–126, p. 619–622, jun. 2007.

HU, J.; YU, F.; LU, Y. **Application of Fischer–Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion.** *Catalysts*, v. 2, n. 2, p. 303–326, 15 jun. 2012.

HU, X.; GHOLIZADEH, M. **Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage.** *Journal of Energy Chemistry*, v. 39, p. 109–143, dez. 2019.

JAMILATUN, S. et al. **Biochar from Slow Catalytic Pyrolysis of Spirulina platensis Residue: Effects of Temperature and Silica-Alumina Catalyst on Yield and Characteristics.** *Jurnal Rekayasa Proses*, v. 14, n. 2, p. 137, 31 dez. 2020.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. **Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 1126–1140, maio 2016.

KUMAR MISHRA, R.; MOHANTY, K. **Effect of low-cost catalysts on yield and properties of fuel from waste biomass for hydrocarbon-rich oil production.** *Materials Science for Energy Technologies*, v. 3, p. 526–535, 2020.

LEME, M. M. V. et al. **Electricity generation from pyrolysis gas produced in charcoal manufacture: Technical and economic analysis.** Journal of Cleaner Production, v. 194, p. 219–242, set. 2018.

LEYVA-PORRAS, C. et al. **Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries.** Polymers, v. 12, n. 1, p. 5, 18 dez. 2019.

MAULINDA, L. et al. **The Influence of Pyrolysis Time and Temperature on the Composition and Properties of Bio-Oil Prepared from Tanjong Leaves (Mimusops elengi).** Sustainability, v. 15, n. 18, p. 13851, 18 set. 2023.

MEILI, L. et al. **INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE DO ENDOCARPO DO OURICURI (SYAGRUS CORONATA (MART) BECC.).** Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. **Anais...** Em: XXXVII CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS. São Carlos, Brasil: Editora Edgard Blücher, out. 2015. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/20818>>. Acesso em: 20 jun. 2023

MENG, L.-Y. et al. **The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials.** Materials Today Chemistry, v. 1–2, p. 63–83, out. 2016.

MIHALCIK, D. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. **Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 92, n. 1, p. 224–232, set. 2011.

MISHRA, S.; UPADHYAY, R. K. **Review on biomass gasification: Gasifiers, gasifying mediums, and operational parameters.** Materials Science for Energy Technologies, v. 4, p. 329–340, 2021.

MORAIS, S. A. L. D.; NASCIMENTO, E. A. D.; MELO, D. C. D. **Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis.** Revista Árvore, v. 29, n. 3, p. 461–470, jun. 2005.

MULEY, P. D. et al. **A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor.** Energy Conversion and Management, v. 117, p. 273–280, jun. 2016.

NAVAS, D. et al. **Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials.** Gels, v. 7, n. 4, p. 275, 18 dez. 2021.

NERÍN, C. et al. **Behaviour of different industrial waste oils in a pyrolysis process: metals distribution and valuable products.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 55, n. 2, p. 171–183, jul. 2000.

NETO, N. F. A. et al. **Influence of microwave-assisted hydrothermal treatment time on the crystallinity, morphology and optical properties of ZnWO<sub>4</sub> nanoparticles: Photocatalytic activity.** Ceramics International, v. 46, n. 2, p. 1766–1774, fev. 2020.

OBERNBERGER, I.; THEK, G. **Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour**. *Biomass and Bioenergy*, v. 27, n. 6, p. 653–669, dez. 2004.

OH, S. et al. **Evaluation of hydrodeoxygenation reactivity of pyrolysis bio-oil with various Ni-based catalysts for improvement of fuel properties**. *RSC Advances*, v. 7, n. 25, p. 15116–15126, 2017.

OLIVEIRA, F. R. et al. **Environmental application of biochar: Current status and perspectives**. *Bioresource Technology*, v. 246, p. 110–122, dez. 2017.

OLIVEIRA, V. **TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> porous tapes prepared from TiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aqueous suspensions by one-step rapid sintering/synthesis**. p. 58, 2020.

PERLINGEIRO. **Biocombustíveis no Brasil**. Rio de Janeiro: Synergia, 2014. v. 1

RAHMAN, MD. M.; LIU, R.; CAI, J. **Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review**. *Fuel Processing Technology*, v. 180, p. 32–46, nov. 2018.

REICH, C. M.; KAISER, A.; IRVINE, J. T. S. **Niobia Based Rutile Materials as SOFC Anodes**. *Fuel Cells*, v. 1, n. 3–4, p. 249–255, dez. 2001.

ROY, P.; DIAS, G. **Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 77, p. 59–69, set. 2017.

SÁNCHEZ-BORREGO, F. J.; ÁLVAREZ-MATEOS, P.; GARCÍA-MARTÍN, J. F. **Biodiesel and Other Value-Added Products from Bio-Oil Obtained from Agrifood Waste**. *Processes*, v. 9, n. 5, p. 797, 30 abr. 2021.

SEARLE, S.; MALINS, C. **A reassessment of global bioenergy potential in 2050**. *GCB Bioenergy*, v. 7, n. 2, p. 328–336, mar. 2015.

SHAHBAZ, M. et al. **Investigation of biomass components on the slow pyrolysis products yield using Aspen Plus for techno-economic analysis**. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 12, n. 3, p. 669–681, mar. 2022.

SHANMUGA PRIYA, M.; DIVYA, P.; RAJALAKSHMI, R. **A review status on characterization and electrochemical behaviour of biomass derived carbon materials for energy storage supercapacitors**. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 16, p. 100243, jun. 2020.

SILVA JUNIOR, R. **Produção de bio-óleo a partir de bagaço de cana-de-açúcar por liquefação térmica**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, 2022.

SINGH, M.; ZAPPA, D.; COMINI, E. **Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 54, p. 27643–27674, ago. 2021.

SOUSA, J. L. D. et al. **ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO PRODUZIDO VIA PIRÓLISE DE SEMENTES DE AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA, MART) / CHEMICAL ANALYSIS OF BIO-OIL PRODUCED BY PYROLISE OF AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA, MART) SEEDS.** Brazilian Journal of Development, v. 7, n. 2, p. 15549–15565, 2021.

SOUZA, I. P. A. F. et al. **Optimization of thermal conditions of sol-gel method for synthesis of TiO<sub>2</sub> using RSM and its influence on photodegradation of tartrazine yellow dye.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 2, p. 104753, abr. 2021.

TAWALBEH, M. et al. **A critical review on metal-based catalysts used in the pyrolysis of lignocellulosic biomass materials.** Journal of Environmental Management, v. 299, p. 113597, dez. 2021.

TSE, T. J.; WIENS, D. J.; REANEY, M. J. T. **Production of Bioethanol—A Review of Factors Affecting Ethanol Yield.** Fermentation, v. 7, n. 4, p. 268, 18 nov. 2021.

U.S. EPA. **Methodology for Thermal Efficiency and Energy Input Calculations and Analysis of Biomass Cogeneration Unit Characteristics.** , 2007.

UZAKOV, G. N.; DAVLONOV, H. A.; HOLIKOV, K. N. **Study of the Influence of the Source Biomass Moisture Content on Pyrolysis Parameters.** Applied Solar Energy, v. 54, n. 6, p. 481–484, dez. 2018.

VANDENBROEK, R. **Biomass combustion for power generation.** Biomass and Bioenergy, v. 11, n. 4, p. 271–281, 1996.

VARMA, A. K. et al. **Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield and characterization of products.** Waste Management, v. 89, p. 224–235, abr. 2019.

VUPPALADADIYAM, A. K. et al. **Bio-oil and biochar from the pyrolytic conversion of biomass: A current and future perspective on the trade-off between economic, environmental, and technical indicators.** Science of The Total Environment, v. 857, p. 159155, jan. 2023.

WANG, F. et al. **Regulation for Optimal Liquid Products during Biomass Pyrolysis: A Review.** IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, v. 40, p. 012047, ago. 2016.

WANG, K.; JOHNSTON, P. A.; BROWN, R. C. **Comparison of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis in a micro-reactor system.** Bioresource Technology, v. 173, p. 124–131, dez. 2014.

WELFLE, A. **Balancing growing global bioenergy resource demands - Brazil's biomass potential and the availability of resource for trade.** Biomass and Bioenergy, v. 105, p. 83–95, out. 2017.

WERMUTH, T. B. **SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS DO KNbO<sub>3</sub> E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES ÓPTICAS, ELÉTRICAS E FOTOCATALÍTICAS.** p. 116, 2019.

WHITTINGHAM, M. S. **Hydrothermal synthesis of transition metal oxides under mild conditions**. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 1, n. 2, p. 227–232, abr. 1996.

WU, D. et al. **Anaerobic digestion: A review on process monitoring**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 103, p. 1–12, abr. 2019.

ZHU, L. et al. **A Review of Biochar Derived from Pyrolysis and Its Application in Biofuel Production**. v. 1, p. 10, 2018.

ZORZI, G. A. **Aplicação de MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no Craqueamento Catalítico dos Vapores de Pirólise do Caroço de Azeitona Visando Aumentar a Qualidade do Bio-Óleo**. *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás. Anais...* Em: ANAIS DO 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS. Galoa, 2022. Disponível em: <[https://proceedings.science/proceedings/100328/\\_papers/159387](https://proceedings.science/proceedings/100328/_papers/159387)>. Acesso em: 9 ago. 2023