

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Mestrado em Engenharia de Materiais

TAILANE HAUSCHILD

Avaliação da influência do catalisador ferrita de magnésio (MgFe_2O_4), suportado em estruturas porosa a base de alumina, no craqueamento catalítico dos vapores de pirólise de biomassa para produção de bio-óleo

Porto Alegre
2021

TAILANE HAUSCHILD

**Avaliação da influência do catalisador ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$),
suportado em estruturas porosa a base de alumina, no craqueamento catalítico
dos vapores de pirólise de biomassa para produção de bio-óleo**

Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do título de mestre em
Escolha a área da Escola de Engenharia da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coorientadora: Dr. Tania Maria Basegio

Porto Alegre

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

A ficha catalográfica, gerada pelo [Sistema para Geração Automática de Ficha Catalográfica para Teses, Dissertações e TCCs da UFRGS](#), deve ser copiada como imagem e colada aqui.

TAILANE HAUSCHILD

**Avaliação da influência do catalisador ferrita de magnésio (MgFe₂O₄),
suportado em estruturas porosa a base de alumina, no craqueamento catalítico
dos vapores de pirólise de biomassa para produção de bio-óleo**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Escolha a área da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Dra. Tania Maria Basegio

Aprovada em: Porto Alegre, 30 de agosto de 2021.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Professor Orientador – UFRGS

Dra. Tania Maria Basegio

Coorientadora – ANP/UFRGS

Prof. Associado Dr. Luís António da Cruz Tarelho

Professor Examinador – Universidade de Aveiro (UA)

Prof. Dra. Adriane Lawisch Rodriguez

Professora Examinadora – Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC)

Dra. Waleska Campos Guaglianoni

Examinadora – UFRGS

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Pérez Bergman, que se disponibilizou para coordenar este trabalho com muita excelência, por todos seus ensinamentos e confiança em mim depositados.

À minha coorientadora Dra. Tania Maria Basegio, por toda sua dedicação e as oportunidades que me foram dadas. Pelos ensinamentos, conselhos e acolhimento, que me proporcionaram crescimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Luís Antonio da Cruz Tarelho, pelo conhecimento compartilhado e imensa contribuição, mesmo a distância, para que esse trabalho fosse concluído com êxito. Assim como, por se mostrar um incentivador e grande amigo.

A Prof. Dra. Annelise Koppe Alves, pelo incentivo e pronta disponibilidade sempre que solicitada.

À Professora Dr. Adriane Rodriguez Lawisch, por ter me guiado no caminho até aqui, gratidão eterna.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS (LACER). Por todo apoio técnico e teórico.

Aos colegas e queridos amigos, Márcia Machado, Pedro e Genyr. E, em particular, a Waleska por todos os ensinamentos, aconselhamentos, incentivos, e até pelo combustível para escrita!

A empresa Sanchis, representada pelo meu novo amigo Sr. Álvaro, sempre muito gentil e competente.

A Marília por toda ajuda e atenção nos momentos mais difíceis.

A Maria, Sergio, Felipe e Andreas (família Hauschild Grings) por toda prestatividade e carinho, o apoio de vocês foi fundamental em toda essa etapa.

Um agradecimento especial, a minha família, irmãos e, em particular: a minha mãe Délcia, e meus filhos, Christy e Christopher, por todo o apoio e motivação para os estudos nos diferentes momentos da minha vida.

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

RESUMO

Este trabalho objetivou desenvolver catalisadores de ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$), visando o aumento da eficiência energética no craqueamento termoquímico de biomassa para produção de bio-óleo. Procedeu-se a concepção, montagem e operacionalização de um sistema termoquímico para estudo de pirólise térmica e catalítica, constituído por forno/reator de pirólise e forno/reator de catálise acoplado, ambos de leito fixo horizontal. A $MgFe_2O_4$ foi suportada em cilindros porosos comerciais a base de Al_2O_3 por síntese de combustão em solução. Os suportes de Al_2O_3 foram mantidos em banho na formulação (2 moles de nitrato de ferro para 1 mole de nitrato de magnésio com 7/3 de anidrido maleico) e submetidos a combustão em forno elétrico a $500^\circ C$. O catalisador desenvolvido foi caracterizado por Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura com Detector de Energia Dispersiva, espectroscopia Raman, Método Brunauer-Emmet-Teller, Porosidade Aparente, Absorção de Água e Densidade Aparente. As amostras do catalisador ($MgFe_2O_4$) em pó apresentaram escala nanométrica (28nm), uma área superficial específica de $15,04\text{ m}^2/\text{g}$, os modos Raman ativos identificados em 217, 319, 468, 537 e 681 cm^{-1} . Os catalisadores suportados apresentaram uma área superficial específica entre 5,34 e $5,68\text{ m}^2/\text{g}$. A predominância da concentração de Fe, em detrimento do Al, na superfície dos catalisadores suportados e o aumento de concentração de Mg, relativamente ao observado para o suporte de alumina, mostrou que foi possível suportar o material catalítico. Nos experimentos de pirólise foi utilizada uma taxa de aquecimento de $30\text{ }^\circ C/\text{min}$, uma temperatura de $550\text{ }^\circ C$ e patamar de 30 minutos. Foram realizados ensaios de pirólise térmica, e ensaios com o suporte de alumina, como condição de referência na avaliação do efeito do catalisador sobre os produtos de pirólise, e ensaios de pirólise catalítica (ex-situ). Foi realizada a análise gravimétrica dos produtos de pirólise (carbonizado, óleo, gás). Realizou-se a separação das frações aquosa e pesada do bio-óleo e a sua caracterização quanto ao conteúdo de água. A fração pesada do bio-óleo foi caracterizada quanto a composição elementar e poder calorífico. A produção média de bio-óleo foi de 60 e 58,5 wt.% para pirólise térmica e pirólise catalítica, respectivamente. A concentração de H_2O no bio-óleo da pirólise catalítica foi mais elevada face ao bio-óleo da pirólise térmica, passando de 13,04 a 13,58 wt.% e de 49,18 a 51,27 wt.% na fração pesada e fração aquosa do bio-óleo, respectivamente. A fração pesada do bio-óleo (em base seca) produzido por

pirólise térmica apresentou 77,29 wt.% de carbono (C), 2,17 wt.% de nitrogênio (N), 8,64 wt.% de hidrogênio (H), e 11,90 wt.% de oxigênio (O), e a fração pesada produzida por pirólise catalítica apresentou uma variação entre 68,32 a 77,79 wt.% de C, 1,37 a 2,40 wt.% de N, 9,18 a 9,25 wt.% de H e 11,57 a 21,07 wt.% de O. Para a fração pesada do bio-óleo da pirólise catalítica, o poder calorífico superior (PCS) (37,75 MJ/kg bio-óleo_(bs)) e o poder calorífico inferior (PCI) (30,06 MJ/kg bio-óleo_(btq)), são ligeiramente superiores aos observados na pirólise térmica, PCS (36,90 MJ/kg bio-óleo_(bs)) e PCI (29,93 MJ/kg bio-óleo_(btq)).

Palavras-chave: catalisador, ferrita de magnésio, solução em combustão, pirólise, bio-óleo

ABSTRACT

This work objective was to develop magnesium ferrite catalysts (MgFe_2O_4), aiming to increase energy efficiency in thermochemical cracking of biomass for bio-oil production. It was made the conception, assembly and operation of a thermochemical system to study thermal and catalytic pyrolysis, consisting of a pyrolysis furnace/reactor integrated with a catalysis furnace/reactor, both with horizontal fixed bed. The MgFe_2O_4 was supported in commercial porous cylinders based on Al_2O_3 using solution combustion synthesis. The Al_2O_3 supports were kept in a bath with the formulation (2 moles of iron nitrate to 1 mole of magnesium nitrate with 7/3 of maleic anhydride) and subjected to combustion in an electric furnace at 500°C . The catalyst developed was characterized by X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Detector, Raman spectroscopy, Brunauer-Emmet-Teller method, Apparent Porosity, Water Absorption and Apparent Density. The samples of powder catalyst (MgFe_2O_4) showed nanometric scale (28nm), specific surface area of $15.04 \text{ m}^2/\text{g}$, active Raman modes identified at 217, 319, 468, 537 and 681 cm^{-1} . The supported catalysts had a specific surface area between 5.34 and $5.68 \text{ m}^2/\text{g}$. The predominance of the concentration of Fe, in detriment of Al, on the surface of the supported catalysts, and the increase in the concentration of Mg, compared to that observed for the alumina support, showed that it was possible to support the catalytic material. In the pyrolysis experiments it was used a heating rate of $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, a temperature of $550 \text{ }^\circ\text{C}$ and a soak time of 30 minutes. Tests of thermal pyrolysis, and tests with the alumina support, were carried out as a reference condition in the evaluation of the catalyst effect on the pyrolysis products, followed by tests of catalytic (ex-situ) pyrolysis. Gravimetric analysis of pyrolysis products (carbonized, bio-oil, gas) was made. The separation of the aqueous and heavy fractions of the bio-oil and its characterization in terms of water content was carried out. The heavy fraction of bio-oil was characterized in terms of elemental composition and calorific value. The average production of bio-oil was 60 and 58.5 wt.% for thermal pyrolysis and catalytic pyrolysis, respectively. The H_2O content in bio-oil from catalytic pyrolysis was higher compared to bio-oil from thermal pyrolysis, increasing from 13.04 to 13.58 wt.% and from 49.18 to 51.27 wt.% in the heavy fraction and aqueous fraction of the bio-oil, respectively. The heavy fraction of bio-oil (in dry basis) produced by thermal pyrolysis had 77.29 wt.% carbon (C), 2.17 wt.% nitrogen (N), 8.64 wt.% hydrogen (H), and 11.90

wt.% oxygen (O), and the heavy fraction produced by catalytic pyrolysis showed a variation between 68.32 to 77.79 wt.% of C, 1.37 to 2.40 wt. % of N, 9.18 to 9.25 wt.% of H and 11.57 to 21.07 wt.% of O. For the heavy fraction of bio-oil from catalytic pyrolysis, the Higher Heating Value (HHV) (37.75 MJ/kg bio-oil_(dry basis)) and the Lower Heating Value (LHV) (30.06 MJ/kg bio-oil_(wet basis)) are slightly higher than those observed in thermal pyrolysis, HHV (36.90 MJ/kg bio-oil_(dry basis)) and LHV (29.93 MJ/kg bio-oil_(wet basis)).

Keywords: catalyst, magnesium ferrite, combustion in solution, pyrolysis, bio-oil

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Principais vias de conversão de biomassa em energia (adaptado de [41]).	29
Figura 2 - Fases da decomposição de uma partícula num processo de pirólise, (adaptado de Neves et al. (2011) [39]).	30
Figura 3 - Reações secundárias envolvidas no processo de pirólise, (adaptado de [38]).	31
Figura 4 - Configuração de catalisadores aplicados com a metodologia <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i> na pirólise rápida. (Reimpresso com permissão de Chen et al. [27]).	39
Figura 5 - Imagem TEM de nanopartículas de SnO ₂ sintetizadas hidrotermicamente. (Reproduzido com permissão de Gokdai et al. I. [121]).	46
Figura 6 - Imagens MEV dos nanocatalisadores Na/Fe. (a) razão de massa Na/Fe=0,36 (b) razão de massa Na/Fe=0,69 (c) razão de massa Na/Fe=1,42 (d) razão de massa Na/Fe=2.17. (Reproduzido com permissão de Bai et al. [130]).	49
Figura 7 - Caracterização do catalisador: (a) Análise DRX de RHC; (b) Análise DRX de RHC/Fe; (c) Imagens MEV de RHC; (d) Imagens MEV de RHC/Fe. (Reproduzido com permissão de Chen et al [82]).	52
Figura 8 - Representação estrutural do espinélio clássico (reimpresso de [150]).	55
Figura 9 - Fluxograma com as etapas desenvolvidas no presente trabalho	61
Figura 10 - Esquema do STP: (a) cilindro de N ₂ ; (b) rotâmetro para controle de vazão do N ₂ ; (c) unidade de controle de temperatura composta por dois controladores independentes, do forno de pirólise e da mufla catalítica; (d) reator de pirólise; (e) forno de pirólise (FP), (f) forno de catálise (FC); (g) sistema de condensação dos vapores de pirólise e coleta de bio-óleo.	62
Figura 11 - STP utilizado para os experimentos de pirólise térmica e catalíticas. Referências da figura de acordo com a Figura 10.	62
Figura 12 – Perfis de temperatura (450°C) realizados na etapa de pré-testes do FP e FC	63
Figura 13 - Reator em quartzo utilizado nas experiências de pirólise térmica e catalítica	64
Figura 14 – Corte lateral do reator em quartzo de pirólise térmica e catalítica dentro do FP e FC (a) conexão do tubo de N ₂ ; (b) isolamento no interior do tubo de quartzo com fibra cerâmica; (c) catalisadores posicionada na passagem dos vapores de	

pirólise; (d) tubo de saída dos vapores de pirólise; (T1) termopar tipo K, sensor de controle da temperatura do FP; (T2) termopar tipo K, sensor para registro da temperatura no centro da biomassa; (T3) termopar tipo K, sensor de controle do temperatura do FC.65

Figura 15 - Sistema de condensação dos vapores de pirólise e coleta de bio-óleo: (a) primeira etapa de conexão dos borbulhadores com o reator de pirólise; (b) borbulhadores conectados e reator de pirólise dentro do forno; (c) tubo da conexão de quartzo isolado termicamente; (d) conexão reator de quartzo e borbulhadores pós-pirólise.67

Figura 16 – Segregação da serragem de pinus por diferentes tamanhos de partículas: (a) serragem não passante em peneira com malha de 8 mm, (b) serragem passante em malha de 8 mm e retida em malha de 4,75 mm (c) serragem passante em malha de 4,75 mm e retida em malha de 1,75 mm (d) serragem passante em malha de 1,75 mm.68

Figura 17 – Inserção do catalisador no reator de quartzo: (a) catalisador posicionado entre a biomassa e a saída dos vapores de pirólise, (b) interior do reator de quartzo com catalisador $MgFe_2O_3/Al_2O_3$ antes do experimento de pirólise, (c) interior do reator de quartzo com catalisador $MgFe_2O_3/Al_2O_3$ após o experimento de pirólise.72

Figura 18 – Reator de quartzo arrefecendo após experimento de pirólise, sendo mantido o fluxo de N_2 para o biochar não entrar em ignição no caso de haver entrada de ar no reator de quartzo, e prevenir também a absorção de umidade do ar.73

Figura 19 – Preparação para quantificação gravimétrica: Serragem de pinus e biochar produzido a partir da serragem de pinus a $30^\circ C/min$, temperatura de pirólise de $500^\circ C$ e 30 min de tempo de patamar.74

Figura 20 – Conjunto para Coleta do bio-óleo: (a) ponteira de quartzo e borbulhadores para determinação mássica antes do experimento de pirólise, (b) ponteira de quartzo e borbulhadores para determinação mássica da coleta de bio-óleo75

Figura 21 – Separação física das frações aquosa e pesada: (a) amostra de bio-óleo como coletada após o experimento de pirólise, (b) amostra de bio-óleo submetida a centrifugação por 30min.76

Figura 22 – Frações aquosas (acima) e fração pesada (abaixo) das amostras de bio-óleo produzidas a partir da pirólise térmica e catalítica de serragem de pinus. Referência das amostras de acordo com a Tabela 5.77

Figura 23 – Cilindros porosos comerciais de Al_2O_3 utilizados como suporte da MgFe_2O_4	79
Figura 24 - Fluxograma do método de síntese usado neste trabalho para a síntese do catalisador de ferrita de magnésio suportado em estrutura porosa de alumina ($\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$).....	80
Figura 25 – Banho térmico dos suportes de alumina na solução precursora da MgFe_2O_4 : (a) controle da temperatura 60°C , (b) vista superior do Becker com os suportes de alumina submersos na solução, (c) solução precursora e suportes de alumina com 6 horas de agitação e aquecimento	81
Figura 26 – Métodos de síntese por combustão: (a) caneca dentro do forno a 500°C , (b) produtos da combustão pelo Método I (catalisador FA_{cds}), (c) produtos de combustão pelo Método II (catalisador FA_{cfs}).....	82
Figura 27 – Suportes de alumina após combustão a 500°C . (a) catalisador suportado FA_{cds} produzido por combustão seguindo o Método I, (b) catalisador suportado FA_{cfs} produzido por combustão seguindo o Método II, (c) catalisador (FA_{cds}) após remoção do excesso de depósito da superfície, (d) catalisador (FA_{cfs}) após remoção do excesso de depósito da superfície	83
Figura 28 - Imagem obtida por lupa (3-5X) com detalhe da superfície das amostras do suporte Al_2O_3 (cilindro), e dos catalisadores FA_{cfs} e FA_{cds}	88
Figura 29 - Exemplo de morfologia da superfície determinada por MEV para amostras do suporte (cilindro de alumina), e do catalisador (suporte com material catalítico) FA_{cfs} e FA_{cds}	89
Figura 30 - Exemplos de MEV-EDS das amostras do suporte (cilindro de alumina), e dos catalisadores (suporte com material catalítico) FA_{cfs} e FA_{cds}	91
Figura 31 - Espectroscopia Raman das amostras de pó na condição de síntese sem imersão do suporte do catalisador na solução precursora (MgFe_2O_4 _Pó-S1), pó da síntese da solução precursora com imersão do suporte do catalisador para o caso de combustão com suporte fora da solução (FA_{cfs} _Pó) e combustão com suporte na solução (FA_{cds} _Pó), e catalisadores (FA_{cfs} , FA_{cds}).....	93
Figura 32 - Espectroscopia Raman das amostras do suporte de alumina (Al_2O_3 (cilindros)) e catalisadores (FA_{cfs} , FA_{cds}).	94
Figura 33 - Espectro de DRX das amostras de pó na condição de síntese da solução sem imersão do suporte do catalisador (MgFe_2O_4 _Pó-S1), pó da síntese da solução	

com imersão do suporte do catalisador para o caso de combustão com suporte fora da solução (FA_{cfs}_Pó) e combustão com suporte na solução (FA_{cds}_Pó)95

Figura 34 – Aspecto macroscópico de amostras dos suportes de Al₂O₃ (cilindros) (a), catalisadores FA_{cds} e FA_{cfs} produzidos (b,c), e respectivos suportes e catalisadores após exposição aos vapores do processo de pirólise de biomassa, respectivamente com a face voltada para o sentido do escoamento dos vapores de pirólise (d para o suporte de alumina, e,f,g para o catalisador FA_{cds}, h,i,j para o catalisador FA_{cfs}) e com a face oposta ao sentido do escoamento dos vapores de pirólise (l para o suporte de alumina, m,n,o para o catalisador FA_{cds}, p,q,r para o catalisador FA_{cfs}).....98

Figura 35 - Imagem obtida por lupa (ampliação de 3 a 5x) com detalhe da superfície das amostras dos suportes de Al₂O₃ (cilindros), catalisadores produzidos, e respectivos suportes e catalisadores após utilização no processo de pirólise. Identificação das imagens de acordo com a Figura 34. 100

Figura 36 – Exemplo Perfil de temperatura ao longo tempo durante um experimento de pirólise de biomassa, incluindo a taxa de aquecimento e temperatura (patamar) de processo..... 101

Figura 38 - Análise gravimétrica: rendimentos médios dos produtos de pirólise, biochar, bio-óleo e gases permanentes (GP) da pirólise térmica (PT), pirólise catalítica com alumina (PA), e pirólise catalítica PFA_(cds) e PFA_(cfs). Os valores são expressos em percentagem de massa relativos à biomassa em base seca (wt%, base seca). 103

Figura 39 - Conteúdo de água (wt.%) nas frações aquosa e pesada do bio-óleo produzido por pirólise térmica e catalítica. 105

Figura 40 - Concentração elementar CNHO (expresso em wt.%, base seca) na fração pesada do bio-óleo produzido por pirólise térmica e catalítica. 106

Figura 41 – Poder calorífico superior PCS (expresso em MJ/kg bio-óleo, em base seca) e poder calorífico inferior PCI (expresso em MJ/kg bio-óleo, em base tal e qual) do bio-óleo produzido por pirólise térmica e catalítica..... 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características de algumas biomassas lenhosas	28
Tabela 2 - Parâmetros de processo e rendimentos dos produtos de pirólise, (adaptado de Roy e Dias (2017) [21]).	32
Tabela 3 - Propriedades típicas do bio-óleo produzido a partir de pirólise de madeira e do óleo bruto de petróleo.....	36
Tabela 4 - Análise aproximada, análise elementar e poder calorífico superior da serragem de pinus utilizada como matéria prima para a produção de bio-óleo	70
Tabela 5 - Condições operatórias utilizadas nas experiências de pirólise, e identificação dos experimentos.	73
Tabela 6 – Concentração estimada de elementos no suporte de alumina (Al_2O_3) e nos catalisadores FA_{cfs} e FA_{cds} , determinadas por EDS.	90
Tabela 7 – Área superficial específica (BET) da $MgFe_2O_4$ na forma de pó, dos cilindros de Al_2O_3 e dos catalisadores suportados FA_{cfs} e FA_{cds}	96
Tabela 8 – Porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente do do cilindro de Al_2O_3 e dos catalisadores FA_{cfs} e FA_{cds}	97
Tabela 9 – Valores médios dos resultados de rendimento dos produtos de pirólise, e análises da composição elementar, conteúdo de água e poder calorífico do bio-óleo, para os experimentos de pirólise térmica e catalítica.	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – absorção de água, em %;

Al₂O₃ (cilindros) – Cilindros porosos a base de alumina, utilizados como suporte da MgFe₂O₄

BET – Método de determinação de área superficial

Bs – Base seca

Btq – Base tal e qual

CF – Concentração de carbono fixo (wt. % bs)

Como-sintetizado – Pó amorfo resultante da síntese por combustão em solução

CZ – Concentração de cinzas (wt. % bs)

D – Diâmetro médio de cristalito

DA – Densidade aparente, em g/cm³

d_{H₂O} – Densidade da água na temperatura de 20°C (g/cm³)

DRX – Difração de Raios X

E – Módulo de Elasticidade

FA_{cds} – Catalisadores suportados produzidos pelo método I de síntese: combustão dos cilindros porosos a base de alumina dentro da solução precursora de formação da MgFe₂O₄

FA_{cds_Pó} – Pós da combustão com suporte (cilindros a base de Al₂O₃) na solução precursora de formação da MgFe₂O₄

FA_{cfs} - Catalisadores suportados produzidos pelo método II de síntese: combustão dos cilindros a base de alumina fora da solução precursora de formação da MgFe₂O₄

FA_{cfs_Pó} - Pós no caso da síntese com combustão com suporte (cilindros porosos a base de Al₂O₃) fora da solução precursora de formação da MgFe₂O₄

FC – Forno de catálise

FP – Forno de pirólise

GP – Gases permanentes de pirólise a temperatura e pressão ambiente

MET – Microscópio eletrônico de Transmissão

MEV – Microscópio eletrônico de Varredura

MgFe₂O₄ – Ferrita de magnésio

MgFe₂O₄_Pó-S1 – Pó da solução sem imersão do suporte do catalisador, considerada com referência para a síntese de ferrita neste trabalho

MV – Contração de matéria de volátil (wt. % bs)

PA – Pirólise catalítica com cilindros porosos a base de alumina

PA – Porosidade aparente, em %;

PCI – Poder calorífico inferior (MJ.kg⁻¹, bs)

PCS – Poder calorífico superior (MJ.kg⁻¹, bs)

PFAcDs – Pirólise catalítica com catalisador suportados produzidos pelo método I de síntese: combustão dos cilindros porosos a base de alumina dentro da solução precursora de formação da MgFe₂O₄

PFAcfs – Catalisadores suportados produzidos pelo método II de síntese: combustão dos cilindros a base de alumina fora da solução precursora de formação da MgFe₂O₄

P_i – Massa da amostra suspensa e imersa em água, em g.

P_s – massa da amostra seca, em g;

PT – Pirólise térmica

P_u – Massa da amostra úmida, em g;

SCS – Síntese por Combustão em Solução

STP – Sistema Termoquímico para Pirólise

wt. % bs – Porcentagem de massa em base seca

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 OBJETIVOS	22
3 ESTADO DA ARTE	23
3.1 BIOMASSA	23
3.1.1 Biomassa como biocombustível	23
3.1.2 Características da biomassa	24
3.2 CONVERSÃO ENERGÉTICA DE BIOMASSA POR TECNOLOGIA DE PIRÓLISE	28
3.2.1 Processo de pirólise de biomassa.....	30
3.2.2 Processo de pirólise	32
3.2.3 Bio-óleo	34
3.2.4 Processos e tecnologia de melhoria do bio-óleo	37
3.3 CATALISADORES PARA PROCESSOS DE PIRÓLISE	40
3.3.1 Nanomateriais usados na pirólise catalítica	45
3.3.2 Catalisadores a base de Fe.....	53
3.4 FERRITA DE MAGNÉSIO	55
3.4.1 Métodos de síntese	56
3.4.1 Síntese por combustão em solução (SCS).....	57
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	61
4.1 SISTEMA EXPERIMENTAL DE PIRÓLISE	61
4.1.1 Reator de pirólise térmica e catalítica.....	64
4.1.2 Sistema de condensação dos vapores de pirólise e coleta do bio-óleo	66
4.1.3 Preparação e caracterização das amostras de biomassa	68
4.1.4 Procedimento para as experiências de pirólise	70
4.1.5 Metodologia para caracterização do bio-óleo.....	77
4.2 SÍNTESE DO CATALISADOR	78
4.2.1 Materiais utilizados.....	78
4.2.2 Síntese por combustão em solução da $MgFe_3O_4$ suportada em cilindros porosos a base de alumina	79
4.2.3 Metodologias utilizadas para caracterização do catalisador.....	84
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	87

5.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	87
5.2 RESULTADOS DAS EXPERIÊNCIAS DE PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA	100
6 CONCLUSÃO	108
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	110
REFERÊNCIAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

Diante do impacto ambiental causado pelas fontes energéticas de origem fóssil, tem-se empregado vários esforços para o desenvolvimento de recursos e tecnologias alternativas que possibilitem reduzir a dependência dos combustíveis fósseis a partir de fontes renováveis. As tecnologias de conversão de biomassa incluem uma variedade de fontes e opções de conversão desde a produção de calor, eletricidade até combustíveis.

No âmbito dos vetores de energia obtidos por processos termoquímicos, os bio-óleos, resultantes do processo de pirólise de biomassa, são uma alternativa complementar às fontes fósseis no processo de fabricação de combustíveis e outros produtos químicos [1]. A pirólise é uma tecnologia emergente que consiste na conversão de biomassa por calor e na ausência de oxigênio (O_2) em três produtos primários, nomeadamente carbonizado, gás e um líquido composto por uma mistura de centenas de compostos orgânicos oxigenados [2]. Por exemplo, a pirólise de biomassa pode produzir compostos monoaromáticos BTX altamente desejáveis (benzeno, tolueno, xileno) e outros produtos químicos de valor acrescentado (fenóis, álcoois) [2]. Entretanto, seu conteúdo de oxigênio também dá consideráveis frações problemáticas de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas. Portanto, os óleos obtidos devem ser melhorados para atender às especificações dos padrões comerciais em refinarias petroquímicas [3].

Neste contexto, a qualidade e o rendimento do bio-óleo produzido por pirólise de biomassa podem ser melhorados por meio da adição de catalisadores durante o processo. Uma variedade de catalisadores, com diferentes objetivos, tem sido explorada para auxiliar na pirólise de biomassa. Entre os catalisadores que têm sido aplicados encontram-se materiais à base de zeólitos [4], sílica-alumina amorfa ou materiais MCM mesoporosos [5], óxidos metálicos [6]. Porém, o custo de produção de alguns destes materiais e a desativação do catalisador devido à formação de coque e à contaminação (enxofre, cloro, álcalis) [7] são barreiras significativas para sua implantação industrial.

Torna-se, portanto, imperativo desenvolver catalisadores com características inovadoras e com baixo custo de produção, para aplicação no processo de pirólise de biomassa, de modo a melhorar o desempenho do processo na produção de bio-óleos. Dentro deste contexto, catalisadores à base Fe, um material abundante, são referidos

como sendo usados para melhorar o desempenho da produção de bio-óleo em processo de pirólise. Dentre os materiais que tem sido testados, a ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$), é considerada um potencial catalisador com bom desempenho, particularmente, para reduzir o teor de água no bio-óleo obtido por pirólise de biomassa [8]. Essas características podem ser atribuídas às interessantes propriedades magnéticas, elétricas, estabilidade química e térmica da $MgFe_2O_4$ [9].

Neste contexto, a metodologia abordada no presente trabalho envolve experimentos em escala laboratorial de bancada, com foco no desenvolvimento do sistema termoquímico para pirólise térmica e catalítica de biomassa, e produção do catalisador ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$) suportado em material poroso (cilindros de Al_2O_3) para produção de bio-óleo. Para tanto, a matéria prima utilizada na produção de bio-óleo foi serragem de pinus, coproduto resultante das atividades de manejo da indústria madeireira.

Dessa forma, na perspectiva de garantir o aumento da eficiência energética do processo de produção de bio-óleo, a presente dissertação propõe avaliar a influência da adição do catalisador ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$) no craqueamento termoquímico dos vapores de pirólise de biomassa para produção de bio-óleo, face aos resultados observados na produção de bio-óleo a partir de pirólise térmica.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como **objetivo geral** avaliar a influência do catalisador de ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$), suportado em uma estrutura sólida porosa a base de alumina (Al_2O_3), no bio-óleo produzido por pirólise catalítica face ao bio-óleo produzido por pirólise térmica.

Para a obtenção do objetivo proposto, será necessário atingir os seguintes **objetivos específicos**:

- i. Projetar, montar e operacionalizar um sistema termoquímico para o estudo de pirólise térmica e catalítica de biomassa para produção do bio-óleo.
- ii. Sintetizar, por combustão em solução, e caracterizar o catalisador de ferrita de magnésio
- iii. Suportar o catalisador ($MgFe_2O_4$) em uma estrutura sólida porosa a base de alumina.
- iv. Realizar ensaios de pirólise da biomassa (serragem de pinus) com o catalisador ($MgFe_2O_4$) suportado e sem o catalisador.
- v. Caracterizar o bio-óleo produzido nas pirólises térmica e catalítica.

3 ESTADO DA ARTE

3.1 Biomassa

Anteriormente ao uso de combustíveis fósseis, a biomassa era a principal fonte para satisfazer necessidades de energia da Humanidade. Por milênios o homem tem explorado a energia armazenada na biomassa ao queimá-la como combustível [10]. A biomassa é considerada uma fonte de energia renovável proeminente para contribuir com as crescentes necessidades de fornecimento sustentável de energia [11], oferecendo diversas vantagens, como por exemplo, ser um recurso disperso por diferentes regiões do Planeta, contribuir para a redução das emissões de gases de efeito estufa, incremento na renda rural, recuperação de terras degradadas e representa uma opção econômica em relação ao petróleo e carvão [12].

3.1.1 Biomassa como biocombustível

De acordo com o Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional – BEN 2020, os recursos não renováveis (petróleo e o gás natural) corresponderam a 57,8%, da oferta de energia primária no Brasil em 2019. No mesmo ano, os recursos renováveis, particularmente a biomassa de madeira e cana de açúcar, representaram apenas 8 e 10%, respectivamente, da oferta de energia primária no país [13]. Além disso, segundo dados da *International Energy Agency* (IEA), a bioenergia, termo genérico para designar a energia derivada da conversão da biomassa, é responsável por cerca de 10% do suprimento mundial de energia primária [14]. Contudo, a estatística oficial poderá estar subestimando a contribuição da biomassa neste contexto, pois pode não estar contemplando alguns usos e processos, de difícil quantificação, como seja a utilização em determinados cenários rurais e até em processos industriais em países em vias de desenvolvimento e onde a informação estatística é de difícil recolha.

No âmbito da valorização energética da biomassa como biocombustível, a “Agência Nacional do Petróleo, Biocombustível e Gás Natural – ANP, por meio da RESOLUÇÃO ANP Nº 734, define o conceito de biocombustível como:

“Substância derivada de biomassa renovável, tal como biodiesel, etanol e outras substâncias estabelecidas em regulamento da ANP, que pode ser empregada diretamente ou mediante alterações em motores a combustão

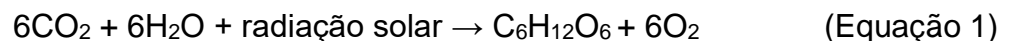
interna ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil,..."

Relativamente aos biocombustíveis para transportes, segundo dados da IEA, os Estados Unidos e o Brasil respondem por 40% do crescimento da produção de biocombustíveis previsto para o período 2019 - 2024, e serão responsáveis por dois terços da produção no final do período da previsão, ficando atrás, apenas, da China. O Brasil tem vindo a se manter entre os maiores produtores de biocombustíveis do mundo, fato devido ao Etanol e biodiesel. A produção desses dois produtos é amparada por políticas específicas, como a Resolução do CNPE número 116, de 2018, que fixa o percentual de adição de 15% (quinze por cento), em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor, até o final de 2023 [15].

Por outro lado, os biocombustíveis de segunda geração podem vir a ser mais explorados. Ao contrário dos combustíveis de primeira geração, que utilizam apenas óleos e açúcares de fácil extração, os biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir de fontes de biomassa não utilizada na alimentação humana, e utilizam integralmente a biomassa lignocelulósica [16].

3.1.2 Características da biomassa

Mckendry [10] descreve o recurso biomassa como matéria vegetal derivada da reação entre dióxido de carbono (CO₂) presente na atmosfera, água e luz solar, produzindo hidratos de carbono que constituem a biomassa, através do processo de fotossíntese. De forma geral, o processo pode ser representado pela reação química (Equação 1):



As componentes estruturais da biomassa armazenam apenas 1% da luz solar na forma de energia. Essa energia, é liberada quando as ligações químicas entre moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio adjacentes são quebradas em resultados de processos como por exemplo a digestão ou a combustão. Por isso, a biomassa é referida como combustível [10].

Durante a utilização da biomassa como combustível resulta a libertação de CO₂, e se o processo de utilização da biomassa for sustentável, isto é, o nível de

consumo não exceder o nível de produção do ecossistema, pode-se considerar que o processo é cíclico, uma vez que o replantio da biomassa colhida para um ciclo de novo crescimento vai garantir a absorção do CO₂ emitido durante a sua utilização [10]. Dessa forma, pode-se considerar a biomassa como um recurso renovável.

Os recursos de biomassa são divididos de acordo com sua origem, em: cultura energética (cana-de-açúcar, milho, amido, cevada, trigo) resíduos sólidos urbanos (orgânicos biodegradáveis); resíduos agrícolas (casca de arroz, amendoim, mandioca); biomassa florestal (madeira, resíduos de madeira, árvores) [17]. No contexto da bioenergia, a biomassa florestal (BF) é um dos recursos mais utilizados, devido às suas propriedades enquanto combustível, como o poder calorífico [18].

Referente a biomassa lignocelulósica, recurso rico em carbono, o Brasil possui grande disponibilidade de matéria-prima. De acordo com o relatório da Indústria Brasileira Árvores - IBÁ (2019) [19], o consumo de madeira proveniente de árvores plantadas para uso industrial no ano de 2018 foi de 220,9 milhões de m³. O segmento de florestas plantadas para fins industriais cresceu muito no Brasil nos últimos anos, impulsionado principalmente pela demanda externa para a indústria de pasta e papel. Com isso, as atividades florestais e industriais, geram uma variedade de biomassa residual de qualidade diversa que requer processos de valorização adequados. A caracterização da biomassa quanto à sua composição química e propriedades como combustível é um ponto determinante na escolha de tecnologias mais adequadas aos processos de conversão energética [20].

Em termos de estrutura a biomassa é composta por três componentes principais de materiais poliméricos naturais: celulose (cerca de 50% em base seca) hemicelulose (10-30% em madeiras e 20-40% em biomassa herbácea em base seca), lignina (20 - 40% em madeiras e 10-40% em biomassa herbácea em base seca) e pequenas quantidades de outros orgânicos, que se degradam em diferentes taxas e por mecanismos e vias distintas [21], [22]. A celulose, componente majoritário na biomassa lignocelulósica, possui estrutura química uniforme, independente da matéria-prima, e do método de isolamento utilizado. Por outro lado, a estrutura química dos outros dois componentes (hemicelulose e lignina) é substancialmente influenciada pela matéria-prima e método de isolamento [23]. Uma vez que cada uma dessas estruturas químicas tem seu próprio comportamento durante a decomposição termoquímica, a composição dos produtos gerados durante esses processos é uma

combinação dos produtos resultantes da conversão de cada uma dessas estruturas químicas individuais [24].

Os outros componentes típicos da biomassa são agrupados como extrativos (geralmente moléculas orgânicas menores ou polímeros como proteínas, ácidos, sais) e minerais (compostos inorgânicos como metais alcalinos, principalmente potássio (K), cálcio (Ca), sódio (Na), silício (Si), fósforo (P) e magnésio (Mg) e, até, cloro (Cl) na biomassa herbácea [15]) [25], [26]. A concentração desses elementos químicos inorgânicos varia de menos de 1% em madeiras a 15% em biomassa herbácea e até 25% em resíduos agrícolas e florestais [25].

Para além dos extrativos e das razões celulose/lignina/hemicelulose, existem diversas propriedades específicas da biomassa, que determinam o seu desempenho como combustível em processos de conversão de energia, como: umidade, poder calorífico, cinzas, teor de carbono fixo, matéria volátil e composição elementar [10].

Os principais elementos químicos da biomassa incluem carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S). A oxidação do carbono e hidrogênio representam a principal fonte de calor liberado pela combustão da biomassa. Relativamente ao oxigênio, quanto mais elevada a sua concentração na biomassa, menor será o poder calorífico da biomassa. Em geral, as razões atômicas de oxigênio para carbono (O/C) e hidrogênio para carbono (H/C) na biomassa base tal e qual estão na faixa de 0,4-0,8 e 1,2-2,0, respectivamente [27].

Se a biomassa contiver um elevado teor de umidade, tanto umidade intrínseca (umidade associada à umidade presente na matéria), quanto a umidade extrínseca (umidade que depende fortemente das condições climáticas), será preciso despende energia térmica para evaporar a água presente na biomassa. Dessa forma, o poder calorífico da biomassa irá diminuir com o aumento da umidade e afetará negativamente o balanço energético de um processo de conversão termoquímica [10]. A umidade tem um impacto importante sobre o consumo de energia para a secagem da biomassa.

Uma vez que a umidade e a fração de cinzas podem variar significativamente entre biocombustíveis sólidos, e a própria umidade varia com o tempo para um determinado combustível, é comum referir as análises a três tipos de bases de cálculo consoante as circunstâncias. O teor em umidade representa a quantidade em massa de água por unidade de massa de combustível (massa total da biomassa), portanto, a massa total da biomassa, pode ser expressa em base tal e qual (btq) para biomassa

úmida, em base seca (bs) ao descontar o teor de umidade extrínseca, ou ainda, em base seca sem cinzas (bssc) [20].

Relativamente ao poder calorífico, ao comparar a biomassa com os combustíveis fósseis, a biomassa apresenta valores mais baixos de poder calorífico [28]. Tal aspecto pode estar relacionado com algumas características específicas da biomassa, e em particular o alto teor de umidade e elevado teor em oxigênio, bem como por apresentar menor teor de carbono fixo e maior teor de matéria volátil [27]. O teor de matéria volátil de um combustível sólido inclui os componentes de biomassa que são libertados por decomposição termoquímica da biomassa quando esta é exposta a alta temperatura. Geralmente, a matéria volátil produzida inclui hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), umidade (H₂O) e alcatrões [29]. Elevadas concentrações de voláteis estão relacionados com a reatividade do combustível [30]. O teor de carbono fixo é a massa de sólido restante após a libertação dos voláteis, excluindo o teor de cinzas (elementos químicos inorgânicos como Si, Ca, Na, K, Mg, Fe, etc) e umidade [10].

Desse modo, as análises mais comuns realizadas ao biocombustível sólido são as análises imediata e elementar. A análise imediata permite estimar o teor de umidade, teor de matéria volátil, teor de cinzas e carbono fixo (por balanço) [30], [31], e a análise elementar consiste na determinação da composição do biocombustível em termos de frações mássicas de diferentes elementos químicos como o carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) (por diferença). Também pode ser analisado o conteúdo em cloro (Cl), flúor (F) e a composição química das cinzas [31], [32]. De referir ainda, que foram desenvolvidas correlações para determinar o poder calorífico do combustível sólido a partir da análise elementar [33], [34] e da análise imediata [35].

Na **Tabela 1** estão representadas as características de alguns tipos de combustíveis (biomassa lenhosa), que são resultado das práticas de gestão florestal e de atividades de exploração madeireira relacionadas com a colheita de madeira para a indústria de pasta e papel e outros setores industriais da madeira.

Tabela 1 - Características de algumas biomassas lenhosas

		Casca de eucalipto[36]	Cavacos de pinus [20]	Resíduo florestal[37]
Umidade (% massa)	Umidade	12	15,3	64,7
Análise imediata (% massa bs)	Cinzas	4,8	0,08	7,5
	Matéria volátil	78,1	83,1	78,5
	Carbono fixo	17,1	16,8	14
Análise elementar (% massa bs)	C	47,4	51,0	53,5
	H	5,5	6	5,8
	N	0,3	0,8	2
	S	0,05	*	0,32
	O (por balanço)	44,1	42,0	32
	Cl	0,26	0,01	
Poder calorífico superior (PCS)	MJ.kg ⁻¹ , bs	18,5		20,7
Poder calorífico inferior (PCI)	MJ.kg ⁻¹ , bs	17,3	19,03	22,6

* nd – não determinado, abaixo do nível de detecção: 0,1g,.kg⁻¹

Uma propriedade física importante que influencia também o desempenho da biomassa como combustível sólido é o tamanho da partícula [38]. Por exemplo, no caso de biomassa composta por partículas finas (<2mm), durante a sua utilização como combustível ocorre uma secagem uniforme e rápida em toda partícula, reduzindo as reações secundárias dentro da partícula. Por outro lado, à medida que aumenta o tamanho das partículas, a velocidade global de secagem e de decomposição termoquímica primária do combustível diminuem [39].

3.2 Conversão energética de biomassa por tecnologia de pirólise

Existem diversas rotas para a conversão de biomassa em energia, combustíveis e produtos químicos, as quais podem ser classificadas em duas categorias principais: processos termoquímicos e processos bioquímicos [40]. Existe ainda uma terceira tecnologia, designada de extração mecânica com esterificação, com o objetivo de produzir biodiesel. Conforme apresentado na **Figura 1** a conversão termoquímica abrange quatro processos principais: a combustão, a gaseificação, a pirólise e a liquefação, e a conversão bioquímica inclui a digestão anaeróbia e a fermentação [41].

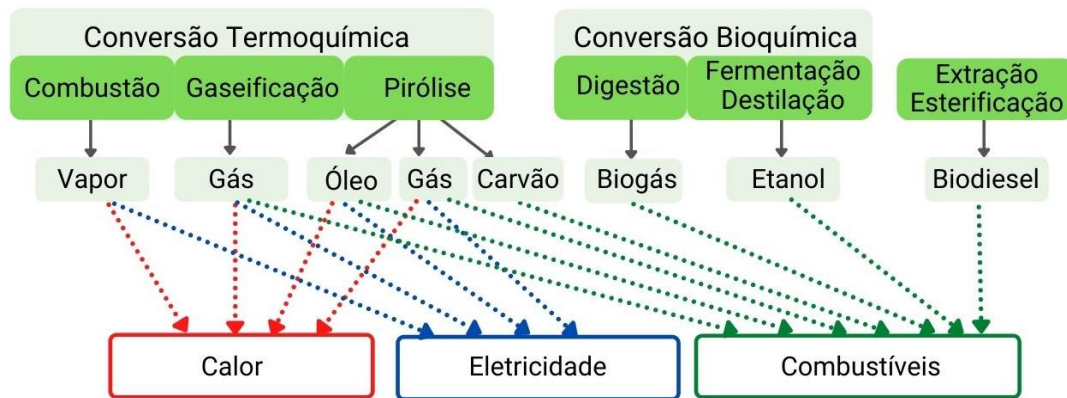


Figura 1 - Principais vias de conversão de biomassa em energia (adaptado de [41]).

Tecnologias de conversão termoquímica, como combustão direta, gaseificação, pirólise, têm recebido mais atenção em comparação aos processos bioquímicos. As principais vantagens estão associadas ao menor tempo de processamento, a uma conversão total de toda a matéria-prima, e ao processamento de diferentes combinações de matérias-primas, p.e., coprocessamento de biomassa com resíduos plásticos [40].

Relativamente às três principais tecnologias de conversão termoquímica, a combustão é um processo que usa o ar como agente oxidante, em excesso acima da estequiometria de oxidação do combustível, convertendo a energia química armazenada na biomassa em energia térmica, e esta pode ser posteriormente convertida em energia mecânica ou em eletricidade [42]. A gaseificação é um processo de conversão termoquímica da biomassa num combustível gasoso, utilizando um agente de gaseificação que pode ser ar, oxigênio, vapor de água, ou combinações dos anteriores num intervalo de temperaturas elevadas (800°C a 1100°C) [43]; neste caso, a quantidade de oxigênio introduzida no processo é muito inferior ao valor da estequiometria de oxidação do combustível. O processo de pirólise corresponde à decomposição termoquímica da biomassa na ausência de oxigênio, e pode ser utilizado para geração de três vetores energéticos como o carvão vegetal (ou o biochar), os bio-óleo e gases [1], [40].

No tocante da valorização energética da biomassa, apesar desta matéria-prima apresentar teor de carbono e poder calorífico razoáveis, algumas tipologias de biomassa apresentam uma composição inorgânica (p.e., Na, K, Cl) que potencializa problemas operatórios em processos de conversão termoquímica para produção de energia útil (térmica, eléctrica). Esses problemas relacionados com cinzas incluem por

exemplo a deposição e incrustações em superfícies, e portanto, condicionam a valorização de alguns tipos de biomassa por combustão/gasificação [44].

Tendo em consideração que o processo de pirólise pode apresentar uma maior versatilidade na geração de vetores energéticos (sólidos, líquidos e gasosos), e permitir processar biomassas (e resíduos sólidos) de diferentes qualidades, incluindo aquelas ricas em inorgânicos (cinzas), o presente trabalho irá abordar o processo de pirólise de biomassa, na perspectiva da sua utilização para geração de biocombustíveis, nomeadamente o bio-óleo.

3.2.1 Processo de pirólise de biomassa

Podem ser encontradas na literatura diferentes definições para o processo de pirólise [22] [45], mas na essência o processo pode ser referido como a decomposição termoquímica de um material orgânico na ausência de um agente oxidante, a fim de produzir uma mistura de compostos gasosos (CO , CO_2 , H_2 , H_2O , hidrocarbonetos), um líquido semelhante a óleo e um sólido rico em carbono (o carbonizado).

De acordo com Neves et al. [39], a decomposição termoquímica de biomassa por processo de pirólise pode ser vista como integrando três fases principais: secagem, pirólise primária e a pirólise secundária (**Figura 2**).

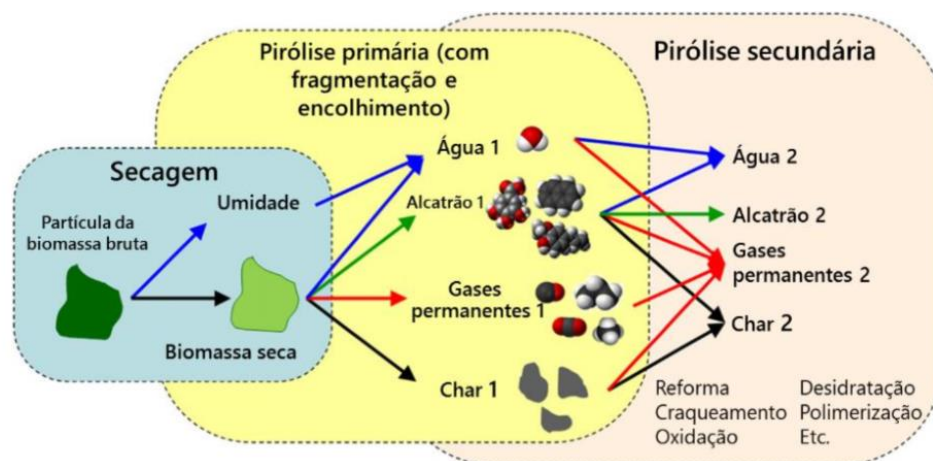


Figura 2 - Fases da decomposição de uma partícula num processo de pirólise, (adaptado de Neves et al [39]).

Neves et al. [39] descreve que na primeira fase da pirólise a partícula de combustível é submetida a uma fonte de calor e tem a sua umidade evaporada. Após a secagem inicia a fase de pirólise primária, que vai até uma temperatura

relativamente baixa, aproximadamente a 500 °C, onde são progressivamente libertados voláteis. A formação de voláteis primários ocorre devido ao craqueamento térmico de ligações químicas nos constituintes individuais da biomassa (celulose, hemicelulose, lenhina e extrativos). Para além dos voláteis, é obtido um produto sólido não volátil rico em carbono que é designado por carbonizado (termo técnico mais comum), carvão vegetal ou *biochar* (termo em inglês amplamente utilizado na literatura e que se refere ao biocarvão, cuja matéria prima é a biomassa).

Na fase de pirólise secundária, sob temperaturas mais elevadas, parte dos voláteis primários libertados podem participar em reações secundárias, de forma separada ou em simultâneo com as reações primárias, formando outros produtos (indicados com “2” na Figura 2). Por exemplo, o carbonizado obtido na pirólise primária pode participar ativamente nas reações secundárias e conduzir à polimerização de vapores. Além disso, o carvão pode ser convertido em espécies gasosas por meio de reações de gaseificação com H₂O e CO₂ [39].

Dentre as reações ocorridas no processo de pirólise, mais especificamente na pirólise secundária, a polimerização é um dos processos possíveis e consiste na combinação de várias moléculas orgânicas, em que as reações são exotérmicas e os compostos propensos a esse processo são os não saturados. Por outro lado, as reações de craqueamento são responsáveis pela formação de gases e líquidos de baixo peso molecular, em virtude da transformação destrutiva de determinados compostos na primeira fase, como é mostrado na Figura 3 [46].

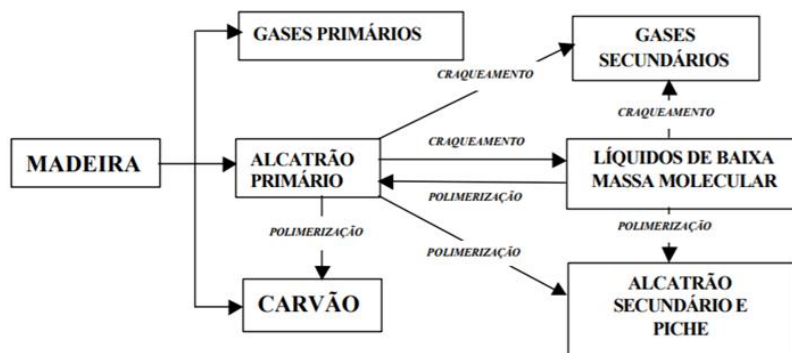


Figura 3 - Reações secundárias envolvidas no processo de pirólise, (adaptado de [38]).

A composição dos produtos gasosos do processo de pirólise, incluindo os efeitos das reações da pirólise primária e conversão secundária, pode ser descrita pelos seguintes componentes mais relevantes: i) os designados por gases

permanentes, por se encontrarem na fase gasosa à pressão e temperatura ambiente, e que inclui H₂O, CO₂, CO, H₂, CH₄, outros hidrocarbonetos leves (C_xH_y), e ii) os vapores orgânicos condensáveis (são líquidos às condições de pressão e temperatura ambiente) [39]. Os compostos condensados podem ser agrupados e referidos como alcatrão ou óleos, sendo amplamente referidos como bio-óleo quando originados a partir de biomassa.

Posto isto, as características dos produtos da pirólise em relação a quantidade e qualidade dependem das tecnologias de pirólise adotadas e das condições de operação do processo.

3.2.2 Processo de pirólise

Apesar de não haver um padrão de classificação rigorosamente estabelecido, o processo de pirólise pode ser dividido em três principais tipos: pirólise lenta, pirólise intermédia e pirólise rápida [21]. Na Tabela 2 são apresentados os tipos de processos de pirólise, alguns parâmetros de cada tipo de processo e seus respectivos produtos.

Tabela 2 - Parâmetros de processo e rendimentos dos produtos de pirólise, (adaptado de Roy e Dias (2017) [21]).

Processo	Temperatura reação (°C)	Taxa de aquecimento	Tempo residência gases	Rendimentos dos produtos (% m/m bs)		
				bio-óleo	biochar	gás
Pirólise lenta	300-550	< 50°C/s (0,1-0,8 °C/s)	5-30min 25 e 35 h	20-50	25-35	20-50
Pirólise intermédia	300-450	200– 300°C/min 3-5°C/s	10 min	35-50	25-40	20-30
Pirólise Rápida (<i>flash</i>)	300-1000	10 a 1000 °C/s	< 2s	60-75	10-25	10-30

Verifica-se que o *biochar* é o principal produto do processo de pirólise lenta e ocorre a temperatura moderada, baixa taxa de aquecimento e elevado tempo de residência dos gases. O bio-óleo é o principal produto da pirólise rápida e é produzido com uma taxa de aquecimento rápida e com um tempo de residência dos gases relativamente curto. Em contrapartida, como o próprio nome sugere, a pirólise intermédia caracteriza-se por decorrer em condições intermédias de taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência de gases, relativamente aos valores

característicos da pirólise rápida e da pirólise lenta. A pirólise intermédia combina algumas vantagens da pirólise rápida e da pirólise lenta, p. e., da rápida tem a vantagem de produzir também um rendimento de líquidos relativamente elevado [47].

A torrefação, algumas vezes, é citada como uma tecnologia de pirólise lenta [48], no entanto, a torrefação refere-se à um pré-tratamento em que a biomassa é aquecida em atmosfera inerte em temperaturas na faixa de 200–300 °C com objetivo principal de aumentar a densidade energética do combustível sólido [27]. Neste sentido, foram citados efeitos benéficos da torrefação da biomassa nas propriedades do bio-óleo, como por exemplo, a redução da razão O/C no bio-óleo de pirólise rápida da casca de arroz torrificada, refletindo num bio-óleo com baixo teor de umidade e alto valor térmico [49].

De acordo com o estudo de Roy & Dias [21], os parâmetros qualitativos e quantitativos do bio-óleo e do *biochar*, produzidos a partir de qualquer matéria-prima de biomassa, podem ser controlados pela variação da temperatura de reação e pela taxa de aquecimento. Ademais, o tipo e forma do reator, a tipologia de biomassa e o seu tratamento de secagem, o tamanho da partícula, pressão, tempo de residência dos gases, vazão do gás de arraste inerte (geralmente N₂), entre outros, são parâmetros que influenciam nos rendimentos dos produtos e devem ser bem avaliados [50] [40].

No processo de pirólise rápida o rendimento da fração líquida pode chegar a 75% em massa ponderada. Neste processo, o material alimentado se decompõe rapidamente e gera principalmente vapores de pirólise, que após o arrefecimento são condensados na forma de um líquido homogêneo castanho escuro e com aproximadamente metade do poder calorífico de um óleo combustível convencional, o chamado bio-óleo [51].

Bridgwater [48], descreve que os parâmetros do processo de pirólise rápida, com o objetivo de obter como produto principal o bio-óleo, são: i) controle da temperatura de reação em torno de 500°C, ii) tempo de residência dos gases de pirólise abaixo de 2 segundos, a fim de minimizar reações secundárias, iii) rápida transferência de massa do interior da partícula para a superfície (partículas de biomassa tipicamente com 3 mm), iv) rápido resfriamento dos gases para condensação em bio-óleo, v) umidade do material alimentado em torno de 10% (em massa), vi) remoção rápida do *biochar* para minimizar a sua interação com os vapores de pirólise e dessa prevenir a decomposição dos vapores de pirólise em gases leves.

Além dos parâmetros indicados, devem ser privilegiadas matérias-primas (p.e., biomassa) com baixos teores de cinzas [52] [45].

Entre as tecnologias disponíveis, os tipos de reatores semi-contínuos e contínuos mais utilizados e seus respectivos rendimentos de líquido para pirólise de biomassa são: reatores de leito fluidizado borbulhante (LFB) (60 - 70% em massa de líquidos), reator de leito fluidizado circulante (LFC), (70 - 75% em massa de líquidos), e reator parafuso/helicoidal (*Auger*) (30 - 59% em massa de líquidos) [53]. Devido ao design e operação complexos dos LFB e LFC, assim como a exigência de gás de fluidização, restringiram esta tecnologia à utilização na produção de bio-óleo em larga escala, além de tornar esses processos dispendiosos [54]. Por outro lado, de forma geral, o reator tipo *Auger* tem demonstrado uma excelente reprodutibilidade e estabilidade. O sistema tipo *Auger* é compacto, requer um fluxo de gás inerte e temperatura de processo mais baixa (em torno de 400 °C) do que, por exemplo, um leito fluidizado. Devido a maioria das peças móveis estar em zona quente, a transferência de calor em grande escala não é adequada, por isso, os reatores *Auger* são mais adequados para modelos de processamento descentralizado [53], [55].

Em resumo, da análise da literatura sobre o processo e a tecnologia de pirólise, verifica-se que se trata de uma promissora rota de conversão termoquímica, que pode desempenhar um papel fundamental na conversão da biomassa em biocombustível. Para além da pirólise térmica de biomassa, a produção de (bio)-óleo por processo de pirólise catalítica de biomassa florestal [56] e co-pirólise de biomassa residual e resíduos plásticos [57] tem apresentado potencial para a geração de produtos com alta qualidade e distintas aplicações.

3.2.3 Bio-óleo

O óleo gerado por processo de pirólise, designado de bio-óleo quando apresenta uma significativa fração de origem biogênica, representa um importante produto intermédio que pode ter um elevado valor agregado, p. e., para ser integrado como matéria-prima em refinarias convencionais para a síntese de combustíveis líquidos (p. e., gasolina, diesel) [49], [58] [59]. No entanto, a utilização direta de bio-óleo é significativamente desafiada por sua baixa qualidade como combustível associada aos seus atributos indesejáveis, como alto teor de água e oxigênio, acidez e instabilidade química durante o armazenamento e transporte [60] [15].

Os bio-óleos são geralmente líquidos marrom-escuros, com um odor peculiar de fumaça e são significativamente diferentes dos óleos derivados do petróleo [61]. Este líquido é uma mistura de multicomponentes compostos de diferentes tamanhos de moléculas, cujo peso molecular varia de 18 a 5000 g/mol ou mais [62], derivadas principalmente de reações de despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina [56], [63]. A composição dos bio-óleos resulta de uma inter-relação complexa das espécies de biomassa usadas como matéria-prima (composições orgânicas e inorgânicas), taxa de transferência de calor e temperatura, extensão da diluição dos vapores no reator, eficiência do sistema de recuperação de carbonizado, para o separar dos vapores de pirólise antes da condensação em bio-óleo, eficiência do equipamento de condensação, exposição ao ar durante o armazenamento, tempo de armazenamento, temperatura de armazenamento, entre outros [24].

As reações de despolimerização termoquímica da biomassa ocorrem entre 250 e 600°C [64]. Quando as macromoléculas dos componentes constituintes da biomassa são aquecidas, algumas frações se reticulam para formar um produto sólido [64] e outros podem despolimerizar em compostos orgânicos oxigenados [65]. Estes compostos orgânicos, sob condições de pressão e temperatura ambiente, encontram-se na fase líquida, de tal modo que o produto bio-óleo é composto por uma mistura muito complexa de compostos orgânicos oxigenados e sua composição elementar se aproxima daquela da matéria prima biomassa [66]. O bio-óleo consiste em duas frações: uma fração aquosa contendo uma grande variedade de compostos orgânicos oxigenados de baixo peso molecular (como ácido acético, metanol, acetona) e uma fração não aquosa contendo compostos oxigenados (como álcoois alifáticos, carbonilas, ácidos fenóis, cresóis, benzenos, guaiacol e seus derivados alquilados), hidrocarbonetos aromáticos de anel único (tais como benzeno, tolueno, indeno e derivados alquilados) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) (tais como naftaleno, fluoreno e fenantreno e derivados alquilados) [66], [67]. Os componentes insaturados geram baixa estabilidade química ao serem submetidos às condições de estocagem e transporte do bio-óleo [61].

Os diferentes bio-óleos gerados por pirólise, em comparação com o petróleo, apresentam uma composição com alto teor de oxigênio e água, baixo poder calorífico, sendo apresentados alguns desses valores na Tabela 3. Além disso, bio-óleos são

corrosivos e imiscíveis com óleo fóssil convencional. A corrosividade é associada as grandes quantidades de ácidos orgânicos que se traduz em valores de pH de 2-3 [68].

Tabela 3 - Propriedades típicas do bio-óleo produzido a partir de pirólise de madeira e do óleo bruto de petróleo

	Bio-óleo madeira [69], [70]	Bio-óleo pinus [71]	Bio-óleo eucalipto [71]	Petróleo bruto [69], [70]
Água (% em massa)	15-30	17,4	25,6	0.1
pH	2.5 – 3.8			-
Densidade kg/l	1.05 -1.25			0.86-0.94
Viscosidade 50°C (cP)	40-100			180
PCS (MJ/kg)	16-19	21,3	20,2	44
Composição elementar (% em massa de óleo sem água)				
C	54-65	55,23	55,44	83-86
O	28-40	38,06	39,07	<1
H	5-7	6,6	6,10	11-14
N	<0,4	0,11	0,39	<1
S	<0,05			<4
Cinzas	0-0,2			0,1
Resíduos de destilação	> 50			1

Ao comparar as características entre o bio-óleo e o petróleo bruto, a diferença mais ponderada entre os dois óleos é a composição elementar, sendo que o bio-óleo pode conter entre 28 e 40% em massa de oxigênio, enquanto o petróleo tem menos do que 1% em massa de oxigênio [70], [71]. A presença elevada de oxigênio é a componente mais preponderante na diferença entre os bio-óleos e os combustíveis de hidrocarbonetos, visto que o teor de oxigênio condiciona outras características como a homogeneidade, polaridade, poder calorífico, viscosidade e acidez do óleo. Nesse sentido, o elevado conteúdo de oxigênio no bio-óleo gera uma redução da densidade energética em até 50%, e leva à imiscibilidade com combustíveis de hidrocarbonetos.

Ademais, em virtude da complexa composição, os bio-óleos apresentam uma ampla gama de ponto de ebulição. Consequentemente, durante a destilação, a lenta taxa de aquecimento induz à polimerização de alguns componentes reativos, fazendo com que a ebulição do bio-óleo inicie abaixo do 100 °C e permaneça até por volta dos

250 – 280 °C, deixando entre 35 – 40 % em massa de resíduos sólidos. Portanto, bio-óleos não podem ser usados no caso de evaporação completa antes da combustão [70].

Relativamente às elevadas frações de água presente nos bio-óleos (15 - 30 % em massa de óleo), essa característica reduz o poder calorífico e a temperatura de combustão dos bio-óleos. A água no bio-óleo é proveniente da umidade da biomassa ou pode ser produto da desidratação durante a reação de pirólise e, até, durante o armazenamento. Shihadeh e Hochgreb [72] compararam os bio-óleos produzidos pelo NREL (National Renewable Energy Laboratory, US) com os bio-óleos produzidos pelo ENSYN (Ensyn Technologies, Inc., CA) e concluíram que o craqueamento térmico adicional contribuiu para melhorar as características químicas e de vaporização. Sendo que, o bio-óleo do NREL apresentou melhor desempenho e melhor ignição devido a conter menor fração de água e menor peso molecular.

Considerando as principais propriedades dos bio-óleos, fica evidente que a qualidade dos bio-óleos é inferior à dos combustíveis à base de petróleo. Além disso, tem havido estudos intensivos sobre as formas de refinar o bio-óleo e técnicas têm sido desenvolvidas para promover a melhoria das qualidades do bio-óleo. Entre as diferentes técnicas de melhoria disponíveis, estão incluídas: a pirólise sob atmosfera reativa [73], adição de solventes [74], conversão dos compostos ácidos do bio-óleo em ésteres sobre catalisadores ácidos [75], craqueamento catalítico dos vapores de pirólise, hidrodessoxigenação (HDO) [76].

Dentre os métodos de melhoria, os maiores esforços têm sido dedicados ao estudo do craqueamento catalítico dos vapores de pirólise [70], onde são utilizados catalisadores sólidos ácidos ou básicos sob temperaturas moderadas e pressão atmosférica [61], o que torna este método mais econômico, p. e., em relação ao HDO, que é um hidrotreamento catalítico com hidrogênio sob alta pressão (na faixa de 30-140 bar) ou na presença de solventes doadores de hidrogênio [77].

3.2.4 Processos e tecnologia de melhoria do bio-óleo

O craqueamento catalítico dos vapores da pirólise assemelha-se à tecnologia de craqueamento catalítico utilizada em refinarias convencionais de petróleo para a conversão de hidrocarbonetos de alto peso molecular derivados de petróleo bruto em produtos de valor acrescentado, como gases liquefeitos de petróleo (GLP) e gasolina

[78] [61]. De referir ainda que, o craqueamento catalítico de fluidos (FCC), como coração de uma refinaria moderna, tem alta flexibilidade para alterar as demandas de matéria-prima e produtos, e assim utilizar a infraestrutura de refino de petróleo existente para fins de bio-refinaria, tornando o refino do bio-óleo uma tecnologia viável por meio da redução significativa nos investimentos de capital [79]. Alternativamente, o co-processamento de óleo derivado de biomassa com frações de óleo bruto (petróleo), também pode ser uma técnica econômica para refino de bio-óleo em refinarias convencionais [80]–[82]. No entanto, devido ao alto teor de oxigênio no bio-óleo, a integração direta do bio-óleo em refinarias de petróleo pode não ser adequada. Por exemplo, foi relatado que a co-alimentação de uma mistura de óleo de pirólise com o Gasóleo de Vácuo (VGO, do inglês Vacuum Gas-Oil) em uma unidade piloto de craqueamento catalítico de fluidos (FCC) causou deposição excessiva de coque [83] que eventualmente obstruiu o bocal de alimentação [84]. Dessa forma, vários estudos têm sido desenvolvidos para promover as reações de desoxigenação durante a pirólise rápida para produzir um bio-óleo rico em hidrocarbonetos [48], [85].

Entre as diferentes técnicas de melhoria do bio-óleo disponíveis estão incluídas: i) pirólise sob uma atmosfera reativa (usando vários componentes principais do gás de pirólise, nomeadamente, CO₂, CO, CH₄ e H₂ [73], ii) adição de solventes (por exemplo, , metanol, etanol, isopropanol) adicionado diretamente ao produto líquido da pirólise [74], conversão de compostos de bio-óleo ácidos em ésteres sobre catalisadores ácidos [75], hidrodessoxigenação (HDO) [76], pirólise catalítica rápida [56], copirólise de biomassa e resíduos sólidos plásticos [57], liquefação de biomassa, hidrogenação catalítica e craqueamento catalítico [86], [87].

Dentre os métodos citados acima, grandes esforços têm sido empregados no craqueamento catalítico de vapores de pirólise [70], onde catalisadores sólidos básicos ou ácidos são usados em temperaturas e pressão atmosférica moderadas [61], tornando este método mais econômico, por exemplo, em relação ao HDO, que é um hidrotreatamento catalítico com hidrogênio sob alta pressão (na faixa de 30 a 140 bar) ou na presença de solventes doadores de hidrogênio [77].

No âmbito da pirólise catalítica, o craqueamento catalítico de vapores de pirólise ocorre por desoxigenação direta ao passar por um leito catalítico sob pressão atmosférica e em uma faixa de temperatura entre 350 e 650 °C [61]. Com o craqueamento catalítico de vapores não condensados usando catalisadores adequados, a pirólise catalítica rápida pode converter vapores de pirólise de baixa

qualidade em bio-óleos de alta qualidade. A pirólise catalítica tem a vantagem de ser um processo simplificado e evitar a condensação e a reevaporação do óleo da pirólise [88]. Assim, alguns estudos têm sido desenvolvidos para promover reações de desoxigenação durante a pirólise rápida para produzir um bio-óleo com baixa concentração de oxigênio[89], [90].

O craqueamento dos gases de pirólise pode ser realizado em configurações *in-situ* ou *ex-situ* (ver Figura 4). No processo *in-situ*, o catalisador é colocado dentro do reator, junto com a biomassa, na maioria das vezes formando uma camada sobre a biomassa. No processo *ex-situ*, o catalisador é usado em um reator secundário ou mesmo dentro do próprio reator de pirólise de biomassa, no entanto, a biomassa e o catalisador são fisicamente separados [89], [90].

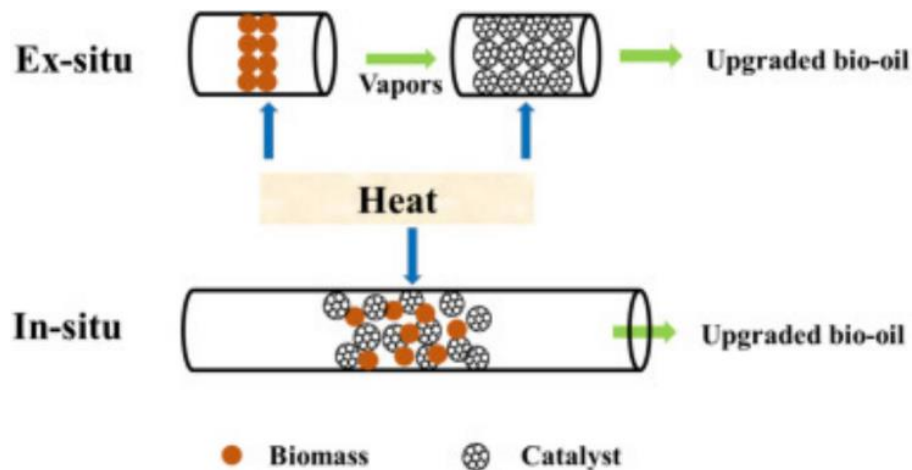


Figura 4 - Configuração de catalisadores aplicados com a metodologia *ex-situ* e *in-situ* na pirólise rápida. (Reimpresso com permissão de Chen et al. [27]).

Hu e Gholizadeh [49] observaram condições favoráveis de craqueamento catalítico dos voláteis da pirólise durante o processo *ex-situ*. Os resultados indicaram que comparada ao processo *in-situ*, a configuração *ex-situ* promove a produção de um bio-óleo com menor concentração de oxigênio. Além disso, o processo de craqueamento *in-situ* tem desvantagens, como dificuldade em recuperar o catalisador após o uso; deposição de impurezas e compostos inorgânicos, e deposição de material carbonáceo na superfície do catalisador [90].

Além disso, durante a pirólise catalítica rápida, o processo tem menor consumo de energia e menor tempo de reação do que o processo de pirólise térmica rápida [91]. No entanto, embora os esforços para garantir maior eficiência energética do

processo de pirólise tenham resultados positivos, um dos maiores desafios da pirólise catalítica rápida tem sido melhorar a qualidade do bio-óleo, principalmente em termos de poder calorífico. Um dos principais métodos para aumentar o valor calorífico do bio-óleo é reduzir seu conteúdo em compostos oxigenados. Nesse contexto, diferentes materiais catalíticos têm sido utilizados para a obtenção de baixa concentração de oxigênio no bio-óleo. O desenvolvimento e a aplicação de catalisadores no processo de pirólise para melhorar as características do bio-óleo são discutidos nas seções a seguir.

Importa ainda referir que, a pirólise catalítica, em relação a pirólise térmica, apresenta menor consumo de energia e tempo de reação mais curto [91]. Contudo, é necessário garantir que o processo seja sustentável e tenha viabilidade econômica, e para o efeito, deve-se priorizar a utilização de materiais com menor impacto ambiental e baixos custos associados.

3.3 Catalisadores para processos de pirólise

A introdução de catalisadores no processo de pirólise de biomassa parece melhorar o desempenho do processo na perspectiva de produzir bio-óleos com melhor qualidade. Diferentes catalisadores têm sido usados no craqueamento de vapores de pirólise para promover a desidratação, descarbonilação e craqueamento de moléculas orgânicas, reduzir o conteúdo de oxigênio do bio-óleo, converter grandes moléculas orgânicas em moléculas menores e melhorar a qualidade do bio-óleo em termos de valor calorífico [49], [56].

Entre os catalisadores que têm sido aplicados, encontram-se materiais a base de zeólitos [49], [92], [93], zeólitos funcionalizadas [8], [93], óxidos metálicos como a alumina (Al_2O_3) e sílica-alumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) [5], e peneiras moleculares [94].

Os catalisadores à base de zeólita são amplamente aplicados, principalmente por sua alta seletividade no craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular (C14-C17) e reações de desidratação. As zeólitas são uma classe de aluminossilicato ($\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$) com poros homogêneos, que se apresentam em diferentes estruturas tridimensionais. As estruturas de zeólita são classificadas em três categorias principais de acordo com seu tamanho de poro [95], compreendendo catalisadores baseados em zeólitas microporosas (p.e., ZK-5 e SAPO-34), as zeólitas com tamanho de poro médio (p.e., Ferrierita, ZSM-23, MCM-22, SSZ-20, ZSM-11, ZSM-5, IM-5,

TNU-9) e zeólitos com grande tamanho de poro (p.e., SSZ-55, Beta zeólito, Y zeólito) [96].

A estrutura complexa e o tamanho dos poros dos zeólitos permitem que os catalisadores atuem como peneiras moleculares e tenham seletividade específica para cada tamanho de molécula. Além do tamanho dos poros, os sítios ácidos dos catalisadores à base de zeólita influenciam a composição química do bio-óleo produzido pela pirólise catalítica da biomassa. Por exemplo, a concentração de sítios ácidos promove a formação de compostos aromáticos no bio-óleo, e isso tem sido explicado como resultante dos sítios ácidos de Brønsted, por outro lado os sítios ácidos de Lewis produzem alcanos [97].

Os sítios ácidos são controlados pela razão Al/Si, conforme ela aumenta mais os prótons da superfície do sítio ácido de Brønsted irão completar o octeto Al, tornando esses sítios ácidos de Brønsted mais fracos. Zheng et al. [98] observaram que ZSM-5 (Si/Al = 25) com tamanho médio de cristal (200 nm) mostrou uma proporção ótima de sítios ácidos de Brønsted em comparação com sítios ácidos de Lewis e, portanto, exibiu melhor desempenho na produção de aromáticos (24,5 mol% -) durante a pirólise catalítica rápida *in-situ* da madeira de pinho.

As dimensões dos poros dos catalisadores sólidos têm influência direta nas propriedades de difusão das espécies de gases reativos resultantes do processo de pirólise da biomassa. Por exemplo, devido ao tamanho de poro limitado de ZSM-5 (5,5 a 5,6 Å), esta zeólita tem uma seletividade específica para monoaromáticos, especialmente para benzeno, tolueno e xileno (BTX) [99]. Como resultado do tamanho médio dos poros e do espaço interno dos poros, apenas compostos de pequenas moléculas são capazes de se difundir nos poros, resultando em produtos com metade do tamanho do trimetilbenzeno [100]. Resultante desse desempenho catalítico, intimamente ligado à sua estrutura cristalográfica, o ZSM-5 é considerado o catalisador mais eficaz para a produção de hidrocarbonetos durante a pirólise de biomassa [96].

No entanto, a limitação de moléculas maiores, como o levoglucosan, em aberturas de poros estreitas pode levar à polimerização na superfície externa. Portanto, essa polimerização também pode limitar a difusão dos monoaromáticos formados, levando a reações nos poros para formar poliaromáticos e até mesmo levar à coqueificação, conseqüentemente reduzindo a formação dos produtos alvo [99]. Por exemplo, para a pirólise catalítica da celulose, Wang, Kim e Brown [101] referem uma

eficiência de apenas 28,8% na conversão do carbono da celulose em estruturas aromáticas e uma eficiência de até 30,6% na conversão do carbono da celulose em coque, embora teoricamente se esperasse uma eficiência de 66,7% para a conversão do carbono da celulose em estruturas aromáticas.

Além do problema de coqueificação, a maioria dos materiais zeólitos empregados são sensíveis à água em temperaturas elevadas e a desaluminação resultante causa desativação irreversível [99]. Assim, muitos esforços têm sido feitos para melhorar a estrutura da zeólita ZSM-5, considerada a mais eficiente entre todas as zeólitas [95]. A influência do tamanho dos poros e sítios ativos, incluindo modificações nas estruturas das zeólitas ZSM-5, no desempenho do catalisador foi abordada em vários estudos, alguns deles mostrados na Tabela 4.

Devido às suas propriedades redox e/ou propriedades ácido-base, os óxidos metálicos têm sido amplamente utilizados na pirólise catalítica rápida de biomassa. Vários óxidos metálicos, incluindo óxidos metálicos ácidos (por exemplo, SiO_2 e Al_2O_3), óxidos de metais básicos (por exemplo, MgO e CaO), óxidos de metais de transição (por exemplo, ZnO , CuO , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MnO_2 e CeO_2), óxidos de metais complexos (por exemplo, Fe/CaO e $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$) foram investigados como catalisadores ou suportes de catalisadores para melhorar a qualidade do bio-óleo [48].

Em geral, Al_2O_3 é o óxido de metal ácido mais investigado para a pirólise catalítica rápida de biomassa, pois promove reações de desidratação e, portanto, leva a um aumento no teor de água no bio-óleo [87]. Por exemplo, Stefanidis et al. [88] descobriram que a adição de Al_2O_3 com uma área superficial de $93 \text{ m}^2/\text{g}$ reduziu significativamente o teor de oxigênio do bio-óleo de 41,68 para 24,00 wt.%, promovendo um aumento no rendimento de água de 21,38 para 29,08 %.

Devido aos baixos custos e resultados que indicam uma melhoria na qualidade do bio-óleo, os óxidos metálicos básicos também têm sido amplamente estudados [56]. Resultados de um estudo usando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR) para investigar a influência do CaO na pirólise do sabugo de milho mostraram que o CaO promoveu a formação de hidrocarbonetos por meio de reações catalíticas [48].

Tabela 4 – Trabalhos selecionados em pirólise catalítica

Catalisador	Matéria-prima	Tipo de reator e temperatura de reação	Ex-situ e In-situ	Principais resultados	Ref
HZSM-5 com diferentes dopagens Cu, Zn, Ga, Co, Mg ou Ni	Partículas de pinho	Leito fixo 500 °C	Ex-situ	Todos os catalisadores HZSM-5 modificados com metal se mostraram eficazes na redução de compostos oxigenados. Hidrocarbonetos C10 + melhorados com catalisador Ni / HZSM-5 (31,36% em peso). Os Zn-Co / HZSM-5 foram mais seletivos para hidrocarbonetos leves (C6-C8) e	[1]
HZSM-5 (Z5) e suas variações dopadas com 0,5 a 2% de flúor e com 0,5 a 5% de Ni	Celulose	Reator de quartzo com tubo de queda 500 °C	In-situ	Excelentes rendimentos de aromáticos leves (LAs) obtidos com Z5 foram atribuídos a um aumento em mesoporos pequenos e uma diminuição em sítios de ácido de Brønsted. O ajuste de locais de ácido com carregamento de Ni melhorou ainda mais o desempenho catalítico. 1Ni-FZ5 apresentou maior rendimento (31,3%) de BTEXN (B: benzeno, T: tolueno, E: etilbenzeno, X: xileno, N: naftaleno).	[2]
ZSM-5 e Fe/ZSM-5	Serragem de madeira	CDS Pyroprobe 5200HP 500 – 800 °C	Ex-situ	Ambos os catalisadores ZSM-5 e Fe / ZSM-5 influenciaram no aumento da produção de hidrocarbonetos aromáticos. O catalisador Fe / ZSM-5 foi mais ativo na produção de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos (MAHs) e na diminuição da produção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs).	[102]
ZSM-5, MCM-41, diferentes óxidos metálicos (MgO, Al ₂ O ₃ , CuO, Fe ₂ O ₃ , MgO, NiO, ZnO, ZrO ₂ , TiO ₂)	Talcos de algodão	Reator de leito fixo 450 °C	In-situ	Os óxidos de metal exibiram melhor desempenho na desoxigenação do que as zeólitas: O CaO removeu mais oxigênio na forma de CO ₂ , enquanto os demais catalisadores promoveram a desoxigenação por desidratação (com formação de H ₂ O).	[3]
HZSM-5 com variações das razões Si/Al razões (22, 30, 70, 100, 300)	Lascas de madeira de teca	Leito fluidizado 450 °C	In-situ	Houve diminuição nos produtos desejados como fenóis leves e na produção de hidrocarbonetos com aumento nas relações Si / Al, o que tem sido atribuído à redução dos sítios de ácido de Brønsted.	[103]
HZSM-5 (Si/Al razão = 38)	Serragem de pinheiro	combinação de leito fluidizado/leito fixo 550 °C	In-situ ex-situ	A pirólise catalítica rápida com catalisador ex-situ produziu aromáticos em uma quantidade semelhante (~20%) à pirólise catalítica rápida in-situ, mas produziu aproximadamente o dobro de olefinas (10,3%) e menos carvão (42,7%) em comparação com -situ rápido pirólise catalítica (5,8% e 48,4%, respectivamente).	[104]
MgO vs ZSM-5	Serragem de madeira de faia	reator tubular de leito fixo em escala de bancada 500°	Ex-situ	Os catalisadores de MgO básicos mostraram melhores efeitos catalíticos na produção de bio-óleo em termos de rendimento da fração orgânica e menor concentração de oxigênio: (pirólise térmica: 38,9 wt.% de rendimento de bio-óleo com 38,7 wt.% em peso de oxigênio; pirólise catalítica com catalisador à base de ZSM-5: 20,7 wt.% rendimento de bio-óleo com 30,9 wt.% de oxigênio; catalisador de MgO natural: rendimento de bio-óleo de 25,7wt.% com 31,0wt.% em peso de oxigênio).	[105]

O efeito do CaO na pirólise da biomassa pode ser um processo particularmente complexo. Chen et al. [106] avaliaram a adição de diferentes proporções de

CaO/biomassa (caule de algodão) em um reator de leito fixo e descobriram que o CaO poderia atuar como um reagente, um adsorvente ou um catalisador em relações CaO/massa de biomassa de $<0,2$, $>0,2$ e $>0,4$, respectivamente. Ao atuar como catalisador, o melhor desempenho foi em temperaturas acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, promovendo aumento na concentração de furanos e hidrocarbonetos, e diminuição na concentração de ésteres e anidrosugares no bio-óleo. Em outro exemplo de CaO atuando como um catalisador, onde a razão CaO/massa de biomassa de 5 foi aplicada em um reator de leito fluidizado, o teor de oxigênio no bio-óleo foi reduzido de 39 wt.% a 31 wt.%, às custas de uma ligeira diminuição (5,3 wt.%) na produção de bio-óleo [107].

Analogamente ao CaO, o MgO melhora a qualidade do bio-óleo em termos de remoção de grupos oxigenados, distribuição de compostos de hidrocarbonetos e aumento do poder calorífico, embora possa ser observada uma ligeira diminuição na produção de bio-óleo. Pütün [108] relatou uma diminuição de 9,56 para 4,90 wt.% na concentração de oxigênio no bio-óleo, e aumento de 1,83 para 2,39 na razão molar H/C, durante a pirólise catalítica do caroço de algodão a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e aplicação de MgO como catalisador.

Por outro lado, os óxidos de metal modificados são catalisadores eficazes para a desoxigenação. Por exemplo, a dopagem de CaO com Fe(III) aumenta os efeitos catalíticos, reduzindo a concentração dos compostos oxigenados (ácidos, aldeídos e cetonas) enquanto aumenta a produção de furanos e hidrocarbonetos [109], [110]. As atividades catalíticas Fe(III)/CaO são atribuídas ao efeito sinérgico entre o suporte CaO e o Fe, e a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ formada nos catalisadores pode proteger o suporte CaO e inibir a sinterização do Fe durante a reação catalítica [48].

A Al_2O_3 modificada com Cu (5 wt.% Cu/ Al_2O_3) por meio do método de coprecipitação e aplicada na pirólise catalítica rápida de biomassa (resíduos de tomate) resultou em um rendimento de bio-óleo relativamente maior (30,31 wt.%) e em uma concentração de oxigênio mais baixa (16,74 wt. %) no bio-óleo, quando comparada à concentração de oxigênio de 35,33 wt. % no bio-óleo produzido por pirólise térmica [111].

Óxidos de metais de transição, como ZnO, CuO, Fe_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2 , também foram amplamente testados na pirólise catalítica rápida de biomassa [56]. Torri et al. [112] investigaram diferentes tipos de catalisadores na pirólise da serragem de pinheiro a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e concluíram que os catalisadores ZnO, CuO, Fe_2O_3 foram eficazes na

redução da concentração de compostos pesados, embora com uma ligeira redução no rendimento do bio-óleo. A redução na concentração de compostos pesados é um aspecto positivo, pois a sua presença no bio-óleo resulta em maior viscosidade e combustão mais lenta [113].

As diferentes propriedades dos catalisadores, como tamanho de partícula, tamanho de poro, acidez e mesoporosidade, têm sido relatadas na literatura como fatores que influenciam significativamente as vias de reação, rendimentos e seletividades dos produtos de pirólise [61]. Por exemplo, a redução do tamanho de partícula de um catalisador para nanoescala (tamanho 1-100 nm em pelo menos uma dimensão) pode resultar na geração de novos materiais catalíticos enriquecidos com sítios ativos específicos na superfície e propriedades de redução melhoradas que podem ser substancialmente diferentes de suas partículas de origem [114], [115]. A área de superfície específica dos catalisadores nanométricos também pode ser significativamente melhorada devido à maior proporção entre superfície e volume, permitindo que os gases de pirólise tenham um melhor acesso aos sítios ativos de superfície [116]. Neste contexto, a seção a seguir abordará o desenvolvimento e as características dos nanomateriais usados como catalisadores na pirólise de biomassa para melhorar a produção de bio-óleo.

3.3.1 Nanomateriais usados na pirólise catalítica

Nos últimos anos, os nanocatalisadores têm atraído grande interesse em resultado de suas propriedades únicas (por exemplo, catalíticas, eletrônicas e magnéticas) e potencial de aplicação em vários campos em comparação com os catalisadores convencionais [117]. As excelentes propriedades de eletrocatalise e catálise magnética exibidas por nanocatalisadores têm sido exploradas em vários setores industriais, incluindo petróleo, químico e de energia [118], [119]. O ajuste fino da morfologia das partículas do catalisador, especialmente metais ou óxidos metálicos, otimiza as propriedades eletrônicas e geométricas da superfície do catalisador. Os óxidos de metal nanoestruturados podem expor preferencialmente grandes quantidades de faces de cristal ativo. Como resultado da elevada área de superfície específica, as interações entre os locais ativos e as espécies reativas podem ser aumentadas, o que é uma força motriz chave para a obtenção de altas taxas de reação catalítica, por exemplo, útil nos processos de conversão de energia da biomassa [120].

Neste sentido, conforme estudo realizado por Gokdai et al. [121] sobre o efeito catalítico das nanopartículas de SnO₂, o menor tamanho de partícula e a maior área de superfície específica do catalisador favorecem as reações secundárias de vazamentos de pirólise no reator e também a decomposição secundária do carvão vegetal em temperaturas mais altas. Os autores compararam a influência das nanopartículas de SnO₂ com a influência dos catalisadores *bulk* SnO₂, lama vermelha, HZSM-5 e K₂CO₃ na distribuição de produtos da pirólise da casca da avelã. O catalisador nano-SnO₂ sintetizado por via hidrotérmica, que apresentou partículas aglomeradas com diâmetro médio de 3 a 4 nm (Figura 5), favoreceu o aumento da produção de gás e a diminuição da produção de óleo, o que foi explicado como resultado do craqueamento do alcatrão em produtos gasosos em temperaturas mais altas (700 °C). A análise de GC-MS de óleos pirolíticos obtidos a partir da pirólise da casca de avelã mostrou que os ácidos, graxos (por exemplo, ácidos oleico, esteárico e palmítico) foram encontrados na presença de nano-SnO₂, no entanto, a porcentagem de ácido oleico foi mais significativo na presença de HZSM-5; este resultado pode ser atribuído à alta eficiência do HZSM-5 na conversão de ácidos graxos insaturados em ácidos graxos de cadeia ramificada. Por outro lado, a adição de nano-SnO₂ levou à formação de estruturas etéricas no bio-óleo [122].

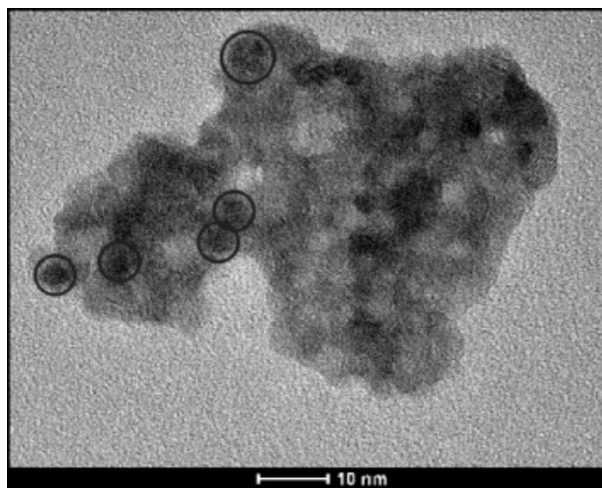


Figura 5 - Imagem TEM de nanopartículas de SnO₂ sintetizadas hidrotérmicamente. (Reproduzido com permissão de Gokdai et al. [121])

Ao comparar a atividade catalítica de nanopartículas de um óxido metálico com as do mesmo óxido metálico em escala micro, um menor valor de energia de ativação é observado com as nanopartículas, indicando que a pirólise catalítica com

nanopartículas pode ser mais atrativa considerando a energia e parâmetros econômicos. Por exemplo, partículas de NiO em nanoescala (nano-NiO) e microescala (micro-NiO) foram usadas por Li et al. [123]. As partículas de nano-NiO foram sintetizadas pelo método de precipitação homogênea e apresentaram alta pureza e uma fase de cristal fino de simetria cúbica com tamanho médio entre 7 e 9 nm e área superficial específica de 187,98 m²/g. A atividade catalítica de partículas de nano-NiO na pirólise de celulose (10 °C/min a 900 °C) foi comparada com a atividade catalítica de partículas de micro-NiO (área de superfície específica 28,58 m²/g, 325 mesh (aproximadamente 44 μm)). Os resultados mostram que em comparação com a pirólise térmica, a pirólise catalítica da celulose na presença de partículas micro-NiO (3% em peso) reduziu em 6% (12,24 kJ/mol) a energia de ativação do processo e na presença das partículas de nano-NiO (3% em peso) a energia de ativação foi ainda mais reduzida em 11% (22,42 kJ/mol). Portanto, as partículas de nano-NiO demonstraram um efeito catalítico mais eficaz na pirólise da celulose em comparação com as partículas de micro-NiO.

A influência das nanopartículas nas reações de decomposição das moléculas de biomassa também foi analisada pela absorção de calor durante a pirólise catalítica da biomassa em uma termobalança. Nesse contexto, Li et al. [65] aplicaram diferentes proporções de nano-catalisadores de NiO, Fe₂O₃ e NiO/Fe₂O₃ na produção de bio-óleo por pirólise catalítica rápida de semente de *Aesculus chinensis* Bunge (ACBS) e de ACBS pré-processado com uma solução de NaHCO₃. O tratamento das amostras de ACBS com NaHCO₃ teve uma influência particular na composição dos produtos da pirólise, e o catalisador nano-Fe₂O₃ acelerou a reação de decomposição do ACBS. Tanto o nano-NiO quanto o nano-Fe₂O₃ influenciaram a composição de ácidos, aromáticos e alcanos e inibiram a produção de alcenos e aminas. No entanto, o nano-Fe₂O₃ apresentou maiores efeitos catalíticos, e essa maior eficiência na decomposição da biomassa foi refletida por uma menor absorção de calor, conforme revelado pela Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - Differential Scanning Calorimetry). Ressalta-se os efeitos positivos do NaHCO₃, como a neutralização de pesticidas ácidos presentes na biomassa, e sua potencial interferência no processo de pirólise, e principalmente a influência adicional do NaHCO₃ na promoção de menores tamanhos de partícula do catalisador de óxido de ferro e um maior tempo de agregação dos nanocristais [124].

Além do tamanho da partícula e da área superficial específica, a presença de defeitos do tipo vacância de oxigênio na estrutura do óxido de metal pode influenciar sua atividade e seletividade catalítica. Um benefício das vacâncias de oxigênio é sua força ácida moderada, que pode influenciar uma via de reação específica para a formação de produtos químicos de base biológica desejáveis [125]. Por exemplo, Rogers & Zheng [126] compararam a influência de sítios de vacância de oxigênio (sítios ácidos) de MoO_3 na rota de hidrogenação e na desoxigenação direta de compostos resultantes da pirólise de lignina. Os resultados mostraram que MoO_3 com vacâncias de oxigênio favoreceu a rota de desoxigenação mais do que a rota de hidrogenação. Defeitos de vacância de oxigênio podem ser gerados durante o processo de síntese, reação catalítica ou por tratamento pós-síntese com hidrogênio [125].

No contexto da influência dos sítios ácidos dos nanocatalisadores sobre os produtos de pirólise, pode-se citar um efeito positivo na seletividade à formação de compostos químicos valiosos presentes em alguns bio-óleos, como o furfural [127]. A maioria dos catalisadores sólidos contém sítios ácidos de *Bronsted* e sítios ácidos de Lewis, que influenciam na desidratação da celulose, favorecendo o aumento da seletividade para formação de furfural [128]. No entanto, alguns materiais catalíticos podem experimentar aglomeração de partículas durante a síntese, como é o caso de materiais com alto teor de ferro. Por exemplo, Mian et al. [129] observaram a aglomeração de partículas na síntese do nanocatalisador $\text{TiO}_2/\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ -biochar. Nesse contexto, a dopagem de materiais à base de ferro com outros elementos químicos, por exemplo, Li^+ , Na^+ , K^+ , pode influenciar a nucleação e o crescimento de nanopartículas de modo a reduzir a aglomeração. Um exemplo de tal nanocatalisador à base de ferro dopado com outro elemento químico, para a produção de furfural, é o nano Na/Fe sólido ácido produzido por Bai et al. [130]. Este catalisador foi sintetizado por processo de precipitação e subsequente coprecipitação, utilizando diferentes razões de massa Na/Fe_x ($x=0,36$; $0,69$; $1,42$; $2,17$), promovendo a formação de diferentes morfologias de superfície. Os resultados na Figura 7 mostram que as morfologias das partículas mudaram à medida que as razões de massa Na/Fe_x aumentaram; a princípio, elas mudaram de um cristal clariforme longo para um cristal com um ângulo prismático, e para razões de massa mais altas percebeu-se o desaparecimento do ângulo prismático e a formação de partículas esféricas. A razão de massa Na/Fe de $1,42$ foi apropriada para inibir a aglomeração e formar o

catalisador uniforme com partículas esféricas (50-100 nm). O catalisador Na/Fe (1,42) sólido ácido com morfologia esférica também apresentou alta área superficial específica (201,5 m²/g) e mais sítios ácidos. Este catalisador Na/Fe (1,42) sólido ácido promoveu a maior seletividade (61,4%) para formação de furfural durante o craqueamento *ex-situ* de vapores de pirólise de celulose a 550 °C, quando comparado ao Na/Fe (0,36) e Na/Fe (0,69) para os quais a seletividade foi de 15,65% e 15,33%, respectivamente. Segundo os autores, a atividade ácida do nanocatalisador promoveu a conversão de monômeros de glicose em açúcares desidratados e esses açúcares sofreram craqueamento secundário para formar furfural [130].

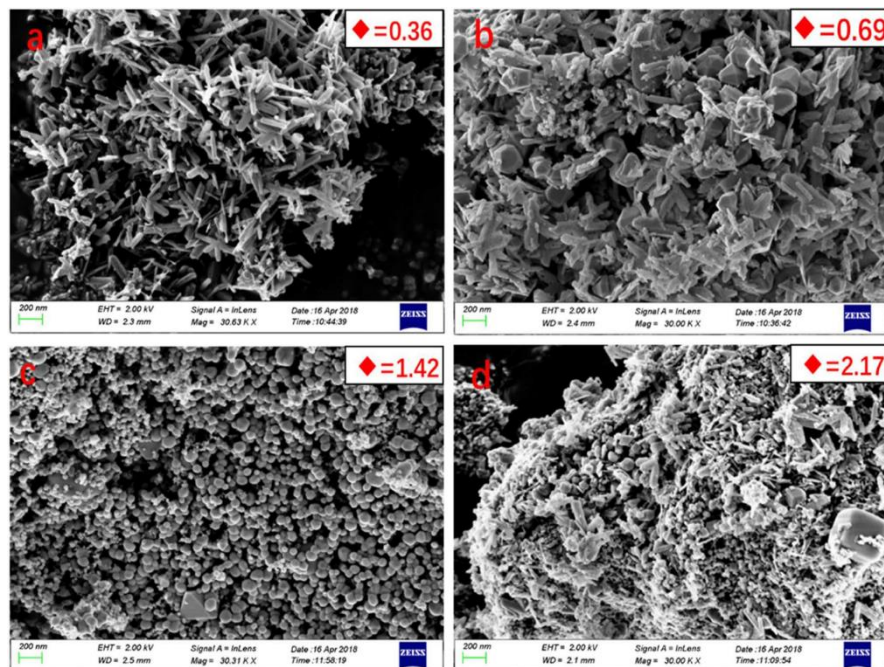


Figura 6 - Imagens MEV dos nanocatalisadores Na/Fe. (a) razão de massa Na/Fe=0,36 (b) razão de massa Na/Fe=0,69 (c) razão de massa Na/Fe=1,42 (d) razão de massa Na/Fe=2.17. (Reproduzido com permissão de Bai et al. [130]).

O desempenho de catalisadores em nanoescala pode ser significativamente influenciado pelo material de suporte em termos de área de superfície, tamanho de poro, grupos funcionais e resistência mecânica [131]. Vários tipos de materiais de suporte, como Al₂O₃, SiO₂, zeólitas, têm sido investigados para a síntese de catalisadores metálicos em nanoescala. Os óxidos metálicos podem desempenhar o papel de fase ativa e suporte do catalisador, razão pela qual são considerados componentes essenciais para o desenvolvimento de diversos catalisadores industriais

heterogêneos, particularmente na indústria petroquímica [132]. Recentemente, materiais carbonáceos (por exemplo, carvão ativado, biochar, hidrocarvão) têm sido explorados como suportes para a síntese de catalisadores em nanoescala com base em sua estrutura porosa, que geralmente tem alta área de superfície específica, excelente distribuição de tamanho de poro para estabilizar nanopartículas metálicas e uma superfície enriquecida com grupos funcionais relevantes [133].

Em relação às estruturas zeólitas como suporte para nanomateriais, uma alternativa atraente é a incorporação de materiais de baixo custo. Nanomateriais à base de Ni e não incluindo metais nobres, por exemplo, suportados em estruturas de zeólito, podem ter seletividade para aromáticos e hidrocarbonetos (formados por desoxigenação) semelhante aos metais nobres suportados na mesma estrutura. Por exemplo, Murata et al. [134] considerou catalisadores com suporte em zeólita, NiMo(O)/ZSM, NiMo(O)/Y, NiMo(O)/Beta e Ni₂P/Beta eficazes e com resultados semelhantes a PtPd/ZSM durante a pirólise rápida (500-600 °C) de resíduos de *Jatropha* para a produção de bio-óleo. O tamanho das nanopartículas nos suportes porosos foi entre 20,9 a 62,2 nm para NiMo(O)/Y e entre 36,5 a 49,0 nm para Ni₂P. A área de superfície específica, volume de poro e diâmetro de poro desses catalisadores foram 176,0 a 464,5 m² g⁻¹, 0,098 a 0,286 cm³ g⁻¹ e 1,50 a 11,5 nm, respectivamente. O diâmetro do poro de ZSM era 2,58 nm. O maior rendimento de líquido (49,9% em massa, incluindo 21,3% em massa de líquido orgânico) foi obtido com NiMo(O)/Y a 500 °C. Os valores de ácido dos líquidos orgânicos obtidos a 500°C foram expressos em termos da quantidade de KOH no ponto equivalente e foi de apenas 1,99 mg-KOH kg⁻¹ para o material catalítico NiMo(O)/Y, que foi significativamente inferior ao resultado (38,7 mg-KOH kg⁻¹) obtido pelos mesmos autores em estudo anterior [135] usando como catalisador o PtPd/ZSM. Nessas condições de pirólise, os nanomateriais à base de Ni mostraram-se uma alternativa mais econômica e com atividade catalítica semelhante, ou até melhor, do que os metais nobres, por exemplo, quando comparados ao sistema PtPd.

Além de incorporar nanopartículas de baixo custo sem comprometer a eficácia no craqueamento catalítico de vapores de pirólise, suportes de baixo custo com alta atividade catalítica e alta resistência à formação de coque são um dos principais tópicos de pesquisa no contexto da obtenção de bio-óleo de alta qualidade. Nesse sentido, dentre os diferentes materiais para suportes, os carbonáceos têm emergido de particular interesse, por exemplo, o biochar [85]. Além disso, a incorporação de

metais também pode melhorar o desempenho catalítico de biochars e, assim, os chamados catalisadores bifuncionais são produzidos [133]. Nesse contexto, em relação às nanopartículas de baixo custo, os catalisadores à base de Fe são relatados como materiais com excelente atividade catalítica para a produção de gás de síntese e bio-óleo de alta qualidade [130], [136].

A aplicação de nanopartículas de Fe suportadas em biochar é um exemplo de catalisador bifuncional. Dong et al. [133] usou casca de arroz como um precursor para produzir um nanocatalisador de Fe suportado em biochar. A casca de arroz crua foi impregnada com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e aquecida em forno horizontal (aquecimento elétrico) a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h sob atmosfera de N_2 , e o material resultante foi denominado RHC/Fe. O catalisador foi caracterizado quanto à mineralogia por Difração de Raios X (DRX) e morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os três picos mostrados na Figura 7 (b) ($2\theta=44,6^\circ$, 65° , $82,3^\circ$) caracterizam a existência de Fe^0 que foi formado durante a pirólise de biomassa devido à redução do precursor de Fe impregnado por carbono e gás redutor (H_2 , CO). Os picos de difração correspondentes à existência de Fe_3O_4 ($2\theta = 30,1^\circ$, $35,4^\circ$, $43,1^\circ$, $53,4^\circ$, 57° , $62,6^\circ$), mostram que uma fração de Fe^0 não é estável em contato com o ar e pode ser oxidada durante o armazenamento. Além disso, as estruturas porosas tridimensionais de RHC e RHC/Fe mostradas na Figura 7 (c) - (d), são resultado da decomposição térmica de compostos orgânicos e da liberação de substâncias voláteis durante a pirólise da casca de arroz. Embora tenham uma estrutura semelhante, o condicionamento superficial do RHC/Fe foi aprimorado devido à adição de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ durante a preparação do catalisador, levando a uma estrutura mais porosa. O catalisador RHC/Fe foi testado durante a pirólise do Sargassum, e observou-se que reações de esterificação e reações secundárias foram promovidas, com formação de um bio-óleo enriquecido em ésteres.

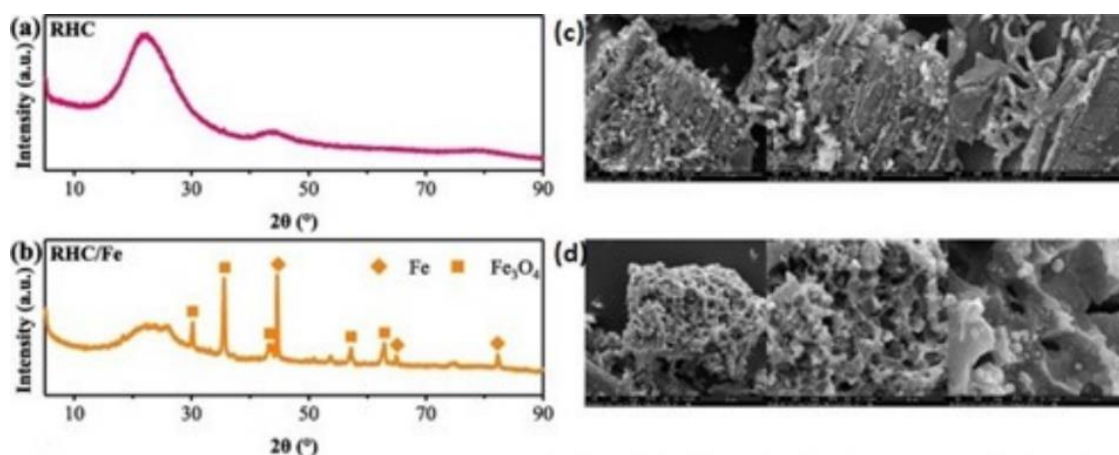


Figura 7 - Caracterização do catalisador: (a) Análise DRX de RHC; (b) Análise DRX de RHC/Fe; (c) Imagens MEV de RHC; (d) Imagens MEV de RHC/Fe. (Reproduzido com permissão de Chen et al [82]).

O uso de nanopartículas de Fe suportadas em hidrocarvão de casca de arroz no craqueamento catalítico *ex-situ* de vapores de pirólise, realizado em forno de microondas, mostrou que é possível dobrar o rendimento de compostos fenólicos de alta pureza no bio-óleo produzido a partir da pirólise de espigas de milho [137]. Para a produção do catalisador, as nanopartículas de Fe foram inseridas na matriz do hidrocarvão via carbonização hidrotérmica (HTC), utilizando uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a 200 °C seguida de pirólise a 800 °C sob atmosfera de N_2 . Este material catalítico foi denominado FeHC@hydrochar, e a distribuição uniforme das nanopartículas de Fe foi atribuída principalmente à forte interação entre o Fe e vários grupos funcionais oxigenados do hydrochar durante a HTC. Além disso, o FeHC@hydrochar apresentou o menor tamanho de partícula (7,27nm) em relação aos demais catalisadores sintetizados por impregnação úmida, a saber FeHC+Wl@hydrochar com tamanho de partícula de 12,49nm, e FeWl@biochar com tamanho de partícula 13,50nm; Wl significa impregnação úmida (*wet impregnation*). As nanopartículas de menor tamanho possuem maior área de superfície específica de contato com os grupos funcionais dos suportes carbonáceos e, assim, promovem uma melhor distribuição do Fe na superfície do suporte. No entanto, como resultado do aumento da incorporação de espécies de nano-Fe, a área de superfície BET de FeHC@hydrochar (206,62 m^2/g) foi a menor em comparação com FeWl@biochar (244,56 m^2/g) e FeHC+Wl@hydrochar (248,64 m^2/g). No entanto, a redução na área superficial não parece ter influenciado a seletividade do fenol no craqueamento catalítico de vapores de pirólise. A seletividade dos compostos fenólicos apresentou uma tendência

crescente com FeHC@hidrochar quando a razão catalisador/material bruto foi aumentada de 1:10 para 7:10 durante o processo de pirólise. Além disso, o objetivo de produzir um bio-óleo com alta concentração de compostos fenólicos foi às custas de uma redução (de 23,2 para 20,8 wt.%) na produção de bio-óleo [137].

Em resumo, tem vindo a observar-se um avanço significativo no desenvolvimento de nanomateriais para serem utilizados como catalisadores em processos de pirólise para diversos fins. No entanto, várias desvantagens no desenvolvimento desses materiais foram notadas e precisam de mais pesquisa e desenvolvimento.

3.3.2 Catalisadores a base de Fe

Os catalisadores de metais de transição, incluindo Ga, Cu, Fe, Ni e Zn, etc., foram considerados eficazes para promover a produção ou seletividade de aromáticos na pirólise catalítica de biomassa [138], [139]. No âmbito de catalisadores à base de Fe, vários trabalhos, incluindo estudos em escala laboratorial sobre pirólise rápida catalítica [140], craqueamento catalítico de vapores de pirólise [141], [142], indicam esses materiais de baixo custo como uma boa alternativa para desoxigenação/conversão de compostos oxigenados sob temperaturas intermediárias.

Moud et al. [140] aplicaram um catalisador à base de Fe sem suporte para craqueamento dos vapores de pirólise de biomassa (copas e galhos de árvores estilhados) a 450 °C. Seus resultados mostraram que houve craqueamento significativo de compostos oxigenados / reforma de vapor do gás de pirólise, com redução de 70 a 80 wt.% de ácido acético, metoxifenóis e redução de 55 a 65 wt.% de cetonas não aromáticas, benzeno, tolueno, xileno e compostos heterocíclicos; o rendimento de todos os outros compostos também foi influenciado pelo uso de Fe como catalisador.

A cerca dos catalisadores bifuncionais com Fe, catalisadores ZSM-5 e Fe/ZSM-5 foram preparados por Sun et al. [102] e aplicados na pirólise rápida catalítica de serragem de madeira. Os resultados do experimento indicaram que, em comparação com a pirólise rápida de serragem de madeira sem catalisadores, tanto os catalisadores ZSM-5 quanto Fe/ZSM-5 apresentaram melhor desempenho no aumento dos rendimentos de hidrocarbonetos aromáticos, e o catalisador Fe/ZSM-5

demonstrou melhor atividade do que o catalisador ZSM-5 para aumentar os rendimentos de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos (HAMS) e diminuir os rendimentos hidrocarbonetos aromáticos policíclico (HAPs), esses últimos, componentes tóxicos que podem levar ao câncer e poluir o meio ambiente. Além disso, os rendimentos de hidrocarbonetos aromáticos aumentaram quando a temperatura variou de 500 °C a 600 °C, e depois diminuiu com o aumento da temperatura de 600 °C para 800 °C.

De acordo com Persson et al. [139], foi observado que a dopagem das zeólitas (ZSM-5) com Fe e Ni aumentou a concentração de hidrocarbonetos de 59,0 para 82,8% de GC/MS área de pico. Os autores observaram que o Fe/ZSM-5 apresentou uma maior seletividade para os hidrocarbonetos aromático monocíclicos (HAMS) e a dopagem com Ni promoveu mais produção de naftalenos.

Ademais, Atanda et. al. [8] utilizaram uma estrutura de zeólitas ZSM-5 funcionalizada com $MgFe_4O_2$ para o craqueamento catalítico dos gases libertados na pirólise de biomassa e observaram uma boa atividade na redução no teor de água no bio-óleo. Para além da propriedade catalítica observados por Atanda et. al., a $MgFe_4O_2$ desperta interesse por apresentar propriedades distintas como estabilidade térmica e química [11], que fazem dela um material com potencial para ser mais explorado nos processos de craqueamento dos gases de pirólise.

Diferentes materiais, além das estruturas zeólitas, têm sido estudados para suportar o Fe em reações catalíticas, como Al_2O_3 [143], [144], CaO [145]. A alumina é o suporte muito utilizado para catálise heterogênea em diversos processos industriais [146], incluindo a reforma catalítica dos vapores de pirólise. A aplicação recorrente desse material está relacionada ao aspecto dos óxidos ácidos resultarem numa menor formação de coque e num maior rendimento de alcatrão (bio-óleo), quando comparados aos óxidos básicos [147].

Dessa forma, as seguintes seções tratarão, especificamente, sobre as característica e síntese da $MgFe_4O_2$ e características da Al_2O_3 , materiais com propriedades relevantes e objetos específicos desta pesquisa, como catalisador e suporte do catalisador, respectivamente.

3.4 Ferrita de magnésio

A ferrita de magnésio (MgFe_2O_4) é um óxido duplo, ferro e magnésio, do tipo espinélio cúbico, que pode ser eficaz para a oxidação catalítica e reações de desidrogenação oxidativa, como a combustão catalítica de metano [11]. Ferritas do tipo espinélio com a fórmula geral AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$ ou Zn) são materiais magnéticos muito importantes devido às suas interessantes propriedades magnéticas e elétricas com estabilidade química e térmica [9]. Particularmente, a ferrita de magnésio (MgFe_2O_4) é uma das ferritas mais importantes, tem uma estrutura cúbica do tipo espinélio normal e é um material semicondutor magnético macio do tipo n, que encontra uma série de aplicações em catálise heterogênea [148], adsorção, sensores e em tecnologias magnéticas. A ferrita de magnésio (MgFe_2O_4) além de apresentar propriedades fotoelétricas é utilizada nas mais diversas aplicações, p.e. pigmentos marrons, sensores de umidade e de oxigênio [149].

A estrutura do espinélio pertence ao grupo espacial $Fd3m$ (Figura 8). A célula unitária cúbica é formada por 56 átomos, 32 ânions de oxigênio distribuídos em uma estrutura compactada cúbica e 24 cátions ocupando 8 dos 64 sítios tetraédricos disponíveis (sítios A) e 16 dos 32 sítios octaédricos disponíveis (sítios B) [150].

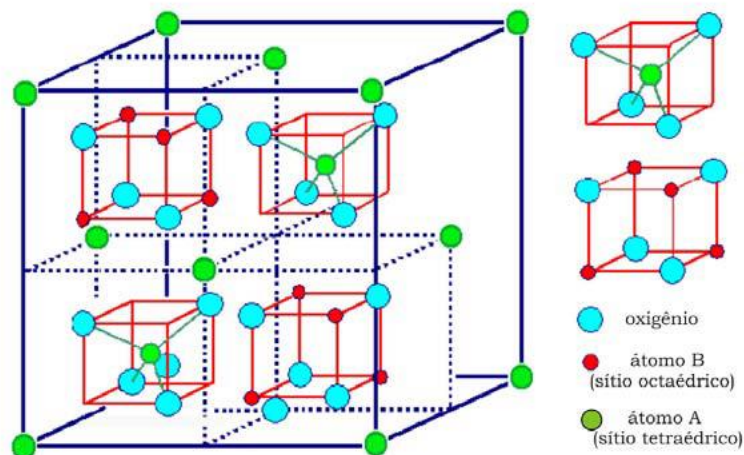


Figura 8 - Representação estrutural do espinélio clássico (reimpresso de [150].).

As propriedades características das ferritas estão estritamente relacionadas à distribuição dos cátions entre os sítios octaédricos e tetraédricos na estrutura do

espinélio, o controle da distribuição dos cátions fornece um meio de ajustar suas propriedades [150].

Neste contexto, insere-se a ferrita de magnésio, que em função de sua estrutura de espinélio apresenta interessantes propriedades físicas e químicas. [151]

O tamanho de cristalito é uma das variáveis que influencia diretamente nas propriedades da $MgFe_2O_4$. Se o tamanho do cristalito de $MgFe_2O_4$ estiver abaixo de 30nm, ela poderá apresentar propriedades superparamagnéticas exclusivas em temperatura ambiente e com potencial para aplicações de biotecnologia, como separação magnética, imagem por ressonância magnética e tratamento de hipertermia magnética[152].

De um modo geral, as ferritas tem potencial para uma ampla gama de aplicações, como sistemas de armazenamento de informações, sensores de gás, dispositivos de micro-ondas, registro magnético e indústrias eletrônicas. Esses materiais são caracterizados por alta resistividade elétrica e propriedades magnéticas e elétricas únicas [153].

3.4.1 Métodos de síntese

As ferritas são sintetizadas, em geral, pela reação química entre óxidos, hidróxidos ou carbonatos mistos em uma faixa de temperatura entre 600 – 1100 °C, onde os produtos da reação são formados pela difusão térmica de cátions através do filme de ferrita formado entre os óxidos de partida [154].

No tocante a temperatura de combustão, a faixa é bastante alargada, encontra-se na literatura dados relativos a SCS para obtenção de ferrita de magnésio em intervalos entre 300 e 1200 °C [155], [156]. Quanto mais elevada for a temperatura de síntese ou de tratamento térmico, maior será o tamanho de grão e de cristalito do material obtido [157] o que, de maneira geral, promove uma diminuição da área superficial específica [158].

Ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$) podem ser preparadas usando diferentes métodos de síntese, como combustão [159], rota hidrotermal [160], sol-gel [161], [162] e co-precipitação [163], [164]. A síntese por combustão (SC) ou síntese de auto-propagação de alta temperatura (SHS) tem sido referida por diversos autores como um método de síntese de nanomateriais mais barato e com obtenção de materiais homogêneos e mais estáveis sob altas temperaturas. Avanços neste campo, foram

feitos, principalmente para o desenvolvimento de novos catalisadores e nanocarreadores com propriedades melhores do que os de materiais tradicionais semelhantes [159].

A síntese de combustão de estado sólido convencional, por ser um processo de combustão sem gás, normalmente produz partículas muito mais grossas e de menor área superficial do que as partículas obtidas pelo método de combustão em solução [159]. Por outro lado, a síntese de combustão em solução (SCS) é um método rápido, de baixo custo e com alto rendimento na produção de nanopartículas, e estas apresentam alta pureza e homogeneidade estrutural [165]. Características estas, que levaram a escolha deste método para síntese do catalisador (ferrita de magnésio) a ser utilizado neste trabalho.

3.4.1 Síntese por combustão em solução (SCS)

A síntese por combustão é também conhecida como síntese de auto-propagação à elevada temperatura (*Self-propagating High-temperature Synthesis - SHS*), é uma técnica eficaz para produção de diferentes tipos de nanomateriais, com custo relativamente baixo, os quais podem ser aplicados em diversas áreas da indústria. Conforme a natureza física do meio reacional inicial, a mesma pode ser dividida em três tipos de processos, a saber. i) Síntese de auto-propagação à elevada temperatura convencional: os reagentes estão em estado sólido (combustão em fase condensada); ii) Síntese por combustão em solução: o meio reacional é uma solução aquosa e iii) Síntese de partículas em chama: a combustão ocorre em fase gasosa [166].

Para produção do catalisador a ser utilizado neste estudo, será realizada a síntese por combustão em solução (SCS). No âmbito da produção de nanoestruturas de ferrita a mesma tem se mostrado bastante promissora, visto a facilidade de ajuste dos parâmetros do processo, permitindo desta forma o controle da microestrutura e de características como pureza, homogeneidade química, forma e tamanho de partículas [155]. Em síntese, possibilita a produção de materiais nanométricos de alta qualidade a partir do controle das propriedades finais dos mesmos.

A SCS fundamenta-se nos conceitos termodinâmicos, aplicados nas áreas de conhecimento dos propelentes e explosivos. Resultante, basicamente da combinação entre seus reagentes em meio aquoso, para tanto são utilizados agentes oxidantes,

em geral nitratos metálicos, aos quais é acrescido um agente complexante(combustível) como por exemplo anidrido maleico, ácido cítrico, ácido oxálico, tetraformol de trisazina, glicina, ureia, entre outros, sendo os íons dos nitratos responsáveis pela oxidação do combustível [165].

A composição estequiométrica da mistura redox para reações de combustão é calculada a partir do total de valências das espécies presentes na estrutura do combustível e do sal metálico, o que está relacionado com a energia máxima liberada pela reação [167]. A solução aquosa obtida a partir da mistura dos nitratos metálicos e adição do combustível é submetida ao aquecimento até a ignição e auto-sustentação da reação. A reação de combustão ocorre rapidamente, resultando em um material seco, fino, desaglomerado e geralmente cristalino [167].

A entalpia e temperatura de chama gerada durante a combustão interferem diretamente nas propriedades como tamanho de cristalito, área superficial específica e natureza de aglomeração (forte ou fraca) dos pós sintetizados pela SCS. Por sua vez, as características da chama dependerão diretamente da natureza do combustível e da razão combustível/oxidante empregada[168].

Da Dalt [155] sintetizou ferrita de magnésio através da SCS a partir de nitratos de ferro e de magnésio, utilizando anidrido maleico como combustível. Trabalhou com reações estequiométricas, com excesso e com deficiência de combustível. A partir das características de interesse do produto obtido, a reação com 30% de deficiência de combustível apresentou as melhores características, sendo desta forma escolhida para variação das temperaturas de síntese. As temperaturas utilizadas para combustão foram: 310, 400, 650, 770, 910 e 1030°C e as mesmas não receberam tratamento térmico subsequente. Foi possível obter ferrita de magnésio para todas as temperaturas de combustão utilizadas. A amostra que apresentou menor tamanho de cristalito (9nm) e maior área superficial (51m²/g) foi a que utilizou a temperatura de combustão de 310°C, seguida pela amostra com combustão em 400°C, tamanho de cristalito (30nm) e área superficial (29,94m²/g). Entretanto, as mesmas apresentaram um baixo grau de cristalinidade. Ou seja, uma maior orientação dos cristais de magnésioferrita ocorre a medida que aumenta a temperatura de síntese [165].

Outro aspecto importante destacado pela autora, Da Dalt (2008) [155], refere-se ao tipo de técnica usada para determinação do tamanho de cristalito, a mesma usou duas técnicas, primeiro foi calculado através da difração de raios X, com base na largura integral dos picos utilizando-se o Programa Win Fit, onde para a amostra

de 310°C, encontrou tamanho de cristalito (59nm) e segundo através da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), onde para a mesma amostra obteve-se tamanho de cristalito de 57,1nm, podendo-se inferir que diferença entre ambas as técnicas não foi muito significativa.

Kaufmann Junior [165] também sintetizou ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$) nanoestruturada por SCS. A síntese foi realizada a partir de uma relação estequiométrica de precursores/combustível. Os precursores utilizados foram os nitratos de ferro e magnésio e glicina como combustível. A solução aquosa com eles preparada foi inserida em um forno elétrico pré-aquecido a 400 °C até a combustão completa (cerca de 15 min). Entretanto, diferentemente de Da Dalt [155], os pós obtidos na combustão em 400°C foram submetidos a tratamentos térmicos a fim de eliminar resíduos orgânicos e desenvolvimento do sistema cristalino. As temperaturas de tratamento térmico variaram de 500 a 1200°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 60min na temperatura em questão. À medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, os picos máximos de difração se tornam mais intensos e nítidos, indicando que ocorre um aumento gradual na cristalinidade e no tamanho do cristalito da $MgFe_2O_4$. O autor afirma ainda que, na medida que a temperatura do processo de tratamento térmico aumenta, maior o grau de desordem, pois aumenta a energia disponível para que elementos presentes na estrutura cristalinas se difundam, e assim, o arranjo cristalino estrutural sofre um processo de ordem-desordem ou transições de espinélio normal para inverso. O tamanho de cristalito e área superficial da amostra sintetizada em 400 °C sem tratamento térmico foram, respectivamente, 22,6 nm e 33,19 m²/g. As amostras que após a combustão em 400 °C, foram submetidas a tratamentos térmicos na faixa de 500 e 1200 °C, apresentaram os seguintes valores de tamanho de cristalito e área superficial, respectivamente: CT500 (26,42nm; 37,81m²/g); CT700 (27,5nm; 42,19 m²/g); CT900 (34,88nm;49,8 m²/g); CT1100 (54,0nm;50,08 m²/g). O aumento da área superficial específica e o aumento do tamanho de cristalito geralmente são fenômenos inversamente proporcionais, porém quando o comportamento é estudado na escala nanométrica, como neste caso, muitas vezes é possível observar o crescimento de ambos na mesma direção, conforme pode ser constatado pelo autor e segundo o mesmo, este fenômeno pode ser explicado pela grande influência que as forças Van der Waals exercem sobre partículas em escala nanométrica. Isto porque nanopartículas apresentam elevada energia ativação em sua superfície, e desta

maneira, tendem a se aglomerar para que suas entropias (desordem estrutural) entrem em equilíbrio.

Ainda segundo o autor, quanto maior a área superficial disponível, maior o rendimento do catalisador, mas nem sempre diminuir o tamanho de um cristalito é a melhor solução para aumentar a área superficial disponível, visto que em escala nanométrica, diversas forças como as de Van der Waals se tornam variáveis a serem consideradas. Por outro lado, quanto maior a partícula, menor a tendência de aglomeração, sendo que até certo ponto, o aumento do cristalito pode ser considerado conveniente para o aumento de área superficial disponível na aplicação do catalisador.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A **Figura 9** apresenta um fluxograma das etapas desenvolvidas no presente trabalho.

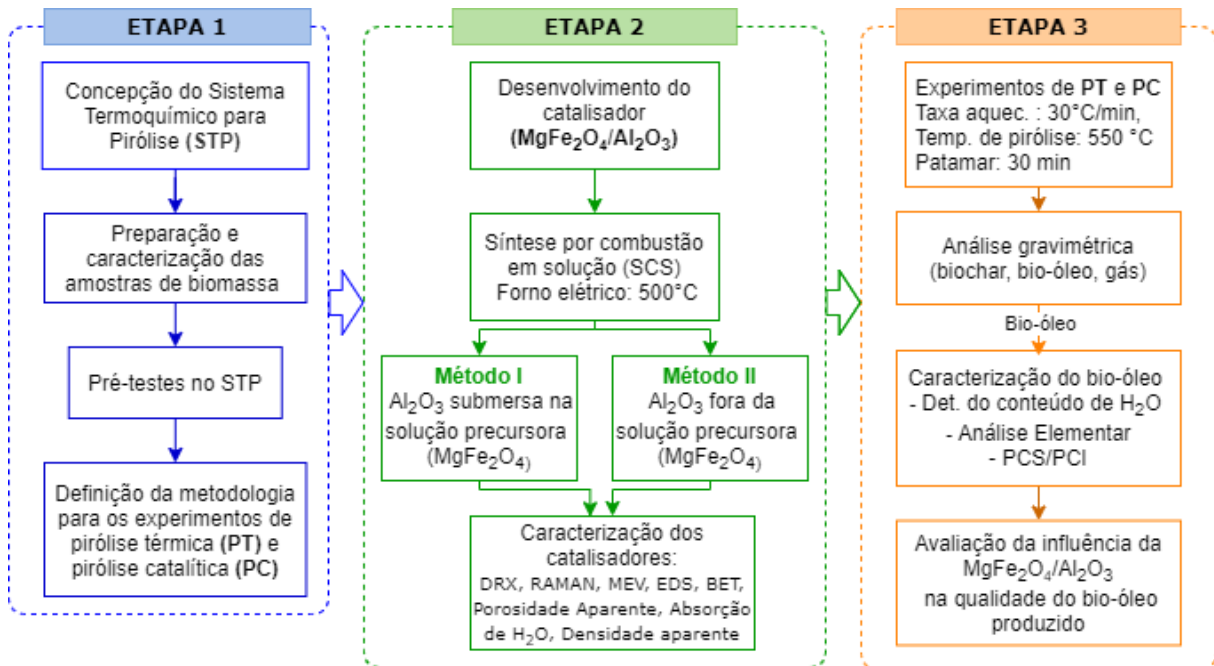


Figura 9 - Fluxograma com as etapas desenvolvidas no presente trabalho

4.1 Sistema experimental de pirólise

A concepção do sistema termoquímico para pirólise (STP) tem por base uma unidade de aquecimento já existente no LACER (Laboratório de Materiais Cerâmicos), onde foi desenvolvido o trabalho. Esta unidade de aquecimento é constituída por um forno com resistência tubular (Figura 10 (e) Figura 11 (e)) e uma unidade de controle de temperatura do forno.

Dentre algumas adequações necessárias, o principal ajuste foi o aumento da zona de aquecimento do forno. O objetivo foi garantir a possibilidade de utilizar um catalisador para testes de craqueamento dos vapores de pirólise aplicando uma metodologia *ex-situ*, mas dentro do próprio reator de quartzo utilizado para pirólise, porém, havendo uma separação física entre a biomassa e o catalisador. Para isso, foi anexado, no forno existente (forno de pirólise (FP)), uma estrutura externa constituída de um forno de cerâmica com resistência tubular (Figura 10 (e) Figura 11(e)). O forno

auxiliar (forno de catálise (FC)) está posicionado na sequência da resistência tubular do forno de pirólise e possui um controlador de temperatura independente.

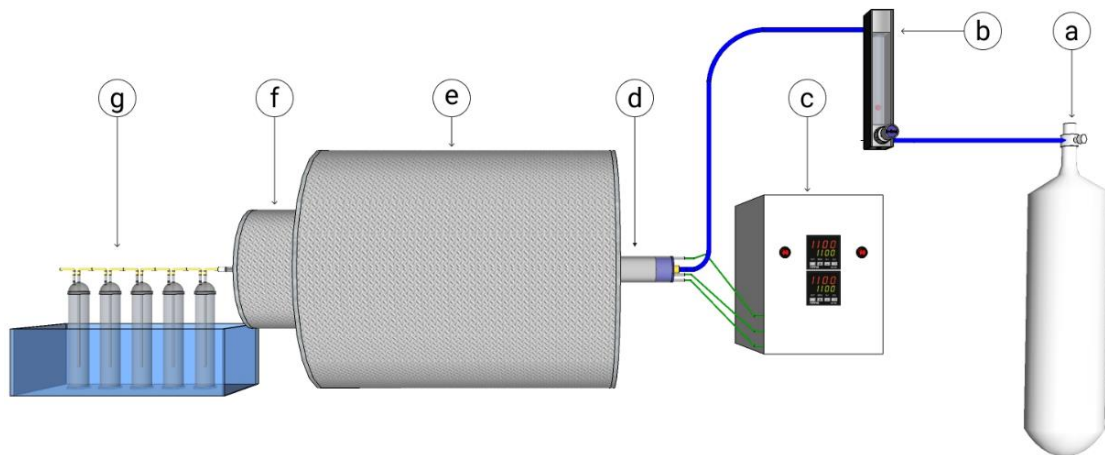


Figura 10 - Esquema do STP: (a) cilindro de N₂; (b) rotômetro para controle de vazão do N₂; (c) unidade de controle de temperatura composta por dois controladores independentes, do forno de pirólise e da mufla catalítica; (d) reator de pirólise; (e) forno de pirólise (FP), (f) forno de catálise (FC); (g) sistema de condensação dos vapores de pirólise e coleta de bio-óleo.

Além do FC, foram adicionados os seguintes componentes para concepção do STP: i) um cilindro de N₂ com controlador de pressão e vazão (Figura 11 (a)); ii) um rotômetro para controle do fluxo de N₂ (Figura 10 (b) e Figura 11 (b)), iii) dois controladores de temperatura para a unidade de controle de temperatura do forno e mufla ((Figura 10 (c) e Figura 11 (c)), três termopares tipo K, e um data-logger para a aquisição dos registros de temperatura, iv) um reator de quartzo para pirólise da biomassa ((Figura 10 (d) e Figura 11 (d)), e v) um sistema de condensação dos vapores de pirólise e coleta do bio-óleo ((Figura 10 (g) e Figura 11 (g)).

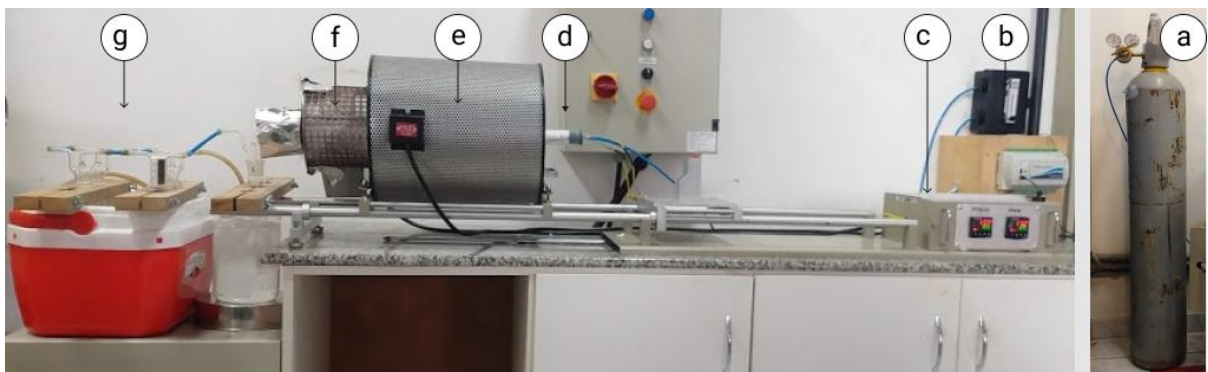


Figura 11 - STP utilizado para os experimentos de pirólise térmica e catalíticas. Referências da figura de acordo com a Figura 10.

De acordo com o projeto solicitado para este trabalho, as resistências elétricas do FP e FC, foram fixados na mesma estrutura cerâmica tubular sem isolamento

térmico entre ambas. Essa configuração do sistema de aquecimento foi determinada após os pré-testes no sistema de pirólise, em que se observou uma zona com temperaturas, até 100 °C, abaixo das temperaturas da zona quente do FP e do FC, como mostram os resultados do primeiro perfil de temperatura e a região do círculo na Figura 12. Após a troca das resistências elétricas do FP e do FC, foi obtido um segundo perfil com temperaturas mais uniformes entre os fornos. Entretanto, somente com a retirada do isolamento térmico entre os dois fornos, foi obtido uma uniformidade da temperatura ao longo do forno, como mostra o terceiro perfil na Figura 12.

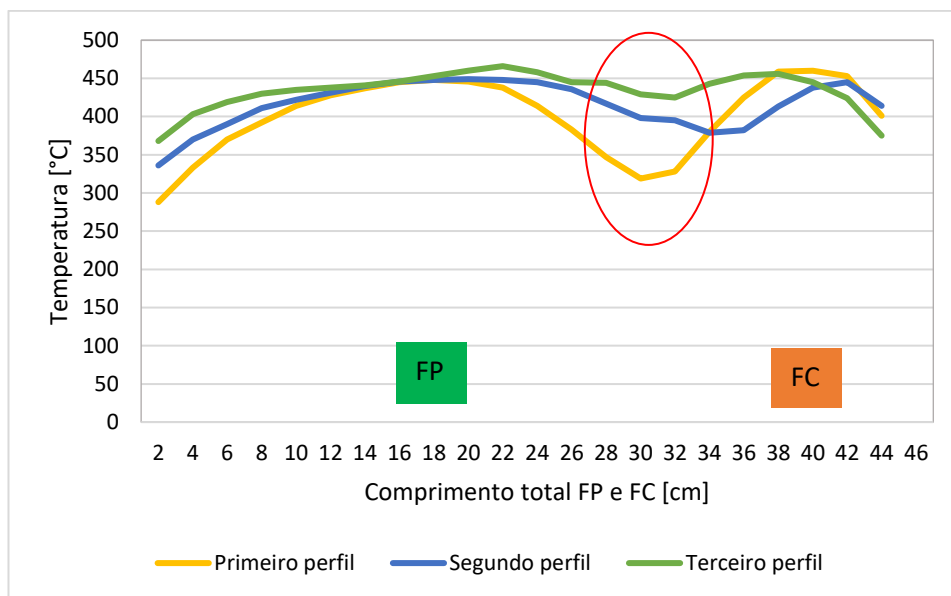


Figura 12 – Perfis de temperatura (450°C) realizados na etapa de pré-testes do FP e FC

A reconfiguração da unidade de aquecimento existente foi realizada pela empresa Fornos Sanchis, e apresentou as seguintes configurações:

- FP - Constituído por uma resistência tubular de 50-mm de diâmetro e comprimento de 350-mm (zona quente), com as seguintes especificações: 2100-W, 220 V – 23,05 ohms, 9,55 A e 3,52 w/cm².
- FC - Constituído por uma resistência tubular de 50-mm de diâmetro e comprimento de 130-mm (zona quente), com as seguintes especificações: 900-W, 220 V, 54,0 ohms, 4,09 A e 3,43 w/cm².

4.1.1 Reator de pirólise térmica e catalítica

O reator de pirólise térmica e catalítica concebido para o presente trabalho é constituído por um conjunto composto por um tubo de quartzo e uma ponteira de quartzo para saída dos vapores de pirólise (Figura 13). O conjunto tem o total de 62cm de comprimento, passando fora a fora no FP e FC, o que possibilita, conectar um sistema para condensação dos vapores.



Figura 13 - Reator em quartzo utilizado nas experiências de pirólise térmica e catalítica

As dimensões do tubo de quartzo utilizado como reator foi definido após pré-testes com dois tubos de diâmetros diferentes, o tubo que está aqui descrito (diâmetro externo de 33,6mm e interno de 29,3 mm) e outro tubo com diâmetro externo de 50 mm e interno de 43,5 mm. Os resultados dos experimentos de pré-testes mostraram que, ao utilizar o tubo de maior diâmetro não foi possível se obter um controle fino da temperatura de aquecimento da biomassa. O gradiente de temperatura no tubo de maior diâmetro chegou a 370°C entre o interior da biomassa e a parede do reator de quartzo, para uma taxa de aquecimento de 30°C/min e temperatura de pirólise de 550 °C. Essa elevada diferença de temperatura pode ser associada ao fato da maior quantidade de biomassa carregada no reator de quartzo de maior diâmetro, o que pode formar uma barreira de isolamento térmico e limitar a transferência de calor entre a parede do reator de quartzo e o centro da amostra de biomassa.

Portanto, no reator de quartzo utilizado (diâmetro externo de 33,6 mm, diâmetro interno de 29,3 mm e 560 mm de comprimento) a amostra de biomassa foi colocada para aquecimento entre os 17 e 41 cm de comprimento do tubo. Ao inserir o tubo no FP, fica mantido um total de 8 cm do tubo para fora do forno e um isolamento térmico com fibra cerâmica (Figura 14 (b)), garante que o calor não se dissipa para fora do reator e essa região do tubo pode ser manuseada sem estar aquecida. Por conseguinte, a biomassa fica posicionada na zona quente (entre 5 e 29 cm do comprimento do forno) (Figura 14).

Para as experiências de pirólise catalítica, após a biomassa ser carregada, o catalisador é introduzido na saída do reator de quartzo, a montante da conexão de vedação com a ponteira, entre os 46 e 49 cm do reator de quartzo (Figura 14 (c)). Quando o reator se encontra inserido no FP, o catalisador fica posicionado na zona quente do FC (entre os 38 e 41 cm do comprimento total do conjunto FP e FC).

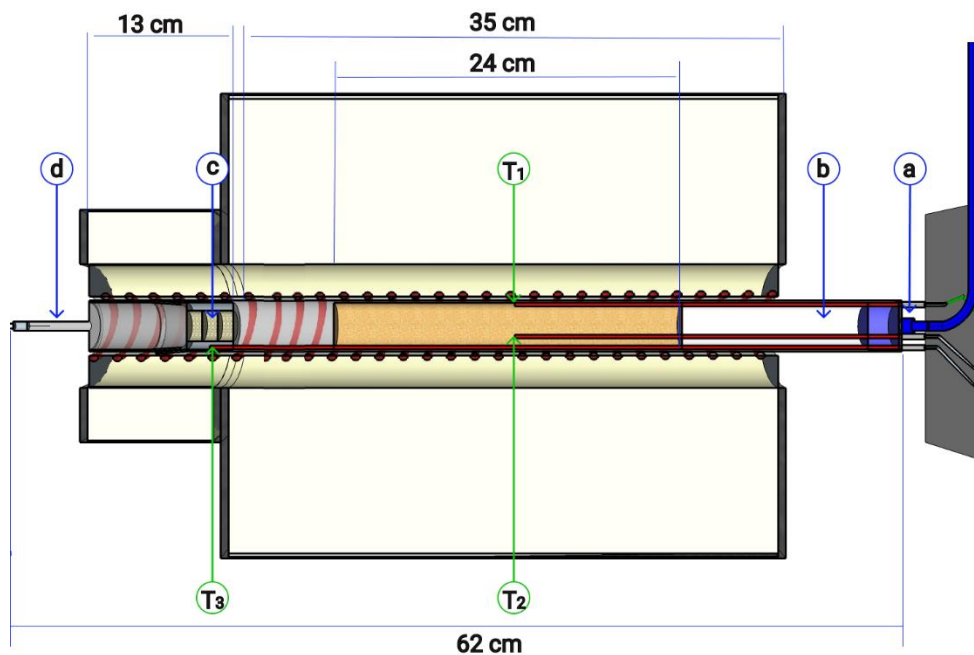


Figura 14 – Corte lateral do reator em quartzo de pirólise térmica e catalítica dentro do FP e FC (a) conexão do tubo de N_2 ; (b) isolamento no interior do tubo de quartzo com fibra cerâmica; (c) catalisadores posicionados na passagem dos vapores de pirólise; (d) tubo de saída dos vapores de pirólise; (T1) termopar tipo K, sensor de controle da temperatura do FP; (T2) termopar tipo K, sensor para registro da temperatura no centro da biomassa; (T3) termopar tipo K, sensor de controle do temperatura do FC.

De forma a conectar o tubo de alimentação de N₂ e os três termopares tipo K, de controle da temperatura do reator de pirólise, foi moldado um flange em borracha vulcanizada em uma das extremidades. O termopar 1 (Figura 14 (T₁)) é o sensor que permite o controle da temperatura no FP, e encontra-se posicionado entre a biomassa e a parede interna do reator de quartzo. O termopar 2 (Figura 14 (T₂)) é o sensor de registro da temperatura no interior da biomassa, e que permite a verificação do gradiente de temperatura entre a parede do reator de quartzo e o interior da amostra de biomassa durante o aquecimento do reator. O termopar 3 (Figura 14 (T₃)) está localizado entre os catalisadores e a parede do reator de quartzo para controle de temperatura na zona quente do FC.

Na extremidade de saída do reator de quartzo é encaixada a ponteira de quartzo, garantindo uma vedação por encaixe esmerilado, e que permite a vazão completa dos vapores de pirólise pelo tubo de saída (10 mm de diâmetro externo e 8 mm de diâmetro interno) (Figura 14 (d)). Este conjunto permite a conexão direta com o sistema de condensação dos vapores, e coleta de bio-óleo.

4.1.2 Sistema de condensação dos vapores de pirólise e coleta do bio-óleo

A condensação de vapores de pirólise e a coleta do bio-óleo foi adaptada do procedimento indicado pelo Comité Européen de Normalisation (CEN) (2004) em sua norma TC BT/TF 143 WI CSC 03002.4:2004 [169]. Utilizou-se para a condensação dos gases de pirólise uma sequência de 5 borbulhadores de 250 ml, conectados por tubos de silicone e teflon, imersos em banho de água líquida em equilíbrio com gelo a 0 °C e à pressão atmosférica. A Figura 15 apresenta a sequência da montagem dos borbulhadores e a conexão da ponteira de quartzo na saída do reator de pirólise com o primeiro borbulhador do conjunto.

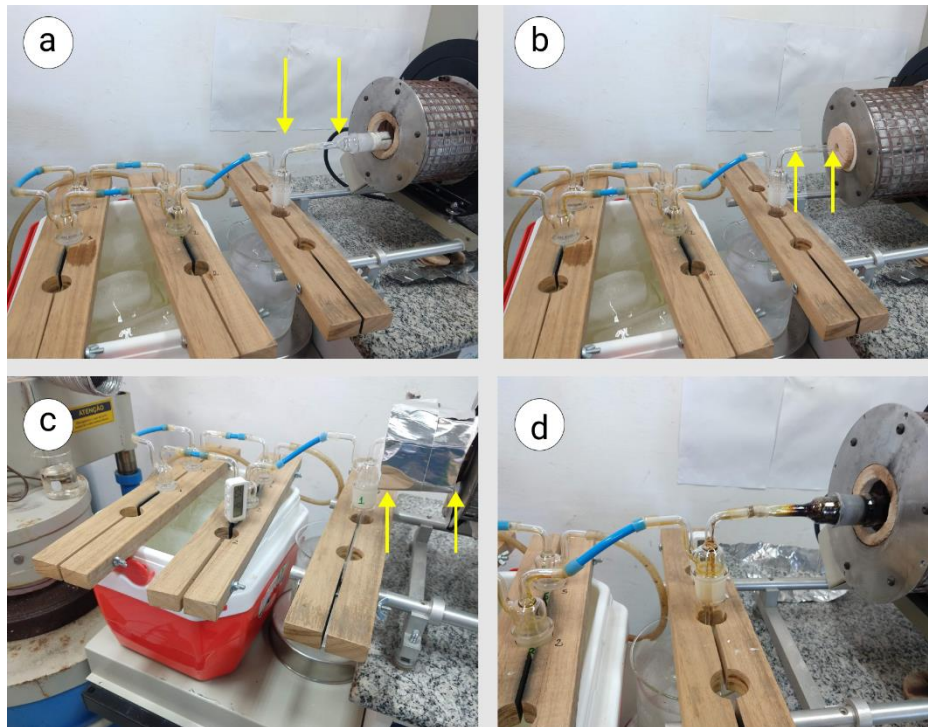


Figura 15 - Sistema de condensação dos vapores de pirólise e coleta de bio-óleo: (a) primeira etapa de conexão dos borbulhadores com o reator de pirólise; (b) borbulhadores conectados e reator de pirólise dentro do forno; (c) tubo da conexão de quartzo isolado termicamente; (d) conexão reator de quartzo e borbulhadores pós-pirólise.

A montagem do sistema de condensação dos vapores de pirólise, consistia em: i) conectar o primeiro borbulhador com o tubo da ponteira do reator de quartzo (Figura 15 (a)), ii) posicionar a estrutura móvel do forno para a esquerda, até que, apenas, o tubo de saída dos vapores estivesse para fora do forno (Figura 15 (b)), iii) isolar com fibra cerâmica e fita metálica em volta do tubo de saída dos vapores de pirólise para manter essa extremidade aquecida até a entrada do primeiro borbulhador (Figura 15 (c)).

Após a pirólise, movia-se o forno para a direita, de modo a deixar a conexão entre reator e a ponteira de quartzo no exterior do forno (Figura 15 (d)). Em seguida, a desconexão do reator e ponteira de quartzo era feita para que o reator de quartzo fosse retirado de dentro do forno. Posteriormente, os borbulhadores eram retirados do banho em água.

A fração condensada dos vapores de pirólise ficava coletada nos borbulhadores na forma de bio-óleo, e era posteriormente contabilizada gravimetricamente e coletada para posterior análise.

4.1.3 Preparação e caracterização das amostras de biomassa

A biomassa utilizada como matéria-prima para a produção de bio-óleo por pirólise foi serragem de pinus (SP), resíduo provenientes da indústria madeireira. A SP foi coletada na empresa Neimar de Menezes em Paraíso do Sul, RS. Por ser um material com elevada heterogeneidade de tamanhos de partículas, contendo alta fração de finos, foi realizado uma separação granulométrica em peneiras de malhas com aberturas de 8 mm, 4,75 mm e 1,75 mm, como mostra a Figura 16.



Figura 16 – Segregação da serragem de pinus por diferentes tamanhos de partículas: (a) serragem não passante em peneira com malha de 8 mm, (b) serragem passante em malha de 8 mm e retida em malha de 4,75 mm (c) serragem passante em malha de 4,75 mm e retida em malha de 1,75 mm (d) serragem passante em malha de 1,75 mm.

Foram realizados pré-testes de pirólise nas condições de 30°C/min e temperatura de 550 °C, com as amostras (a), (b) e (c), apresentadas na Figura 16. A partir do resultado de melhor controle da taxa de aquecimento nos pré-testes, foi determinado a amostra (b), serragem de pinus passante em peneira de 8 mm e retida em malha de 4,75 mm, como matéria-prima para a produção do bio-óleo.

Em seguida, a amostra (b) foi submetida a secagem em estufa por 4 horas, sob a temperatura de 105 °C. Após a secagem, a SP foi acondicionada em sacos plásticos dentro de um dessecador, para, posteriormente, ser utilizada nos experimentos de

pirólise livre de umidade extrínseca, ou seja, a SP apresentava-se em base seca (bs). Ademais, para caracterizar a SP foram utilizados os seguintes métodos:

- i) O conteúdo em umidade (M) (wt. % btq) foi determinado de acordo com a norma CEN/TS 14774-2: 2004: Solid biofuels - methods for the determination of moisture content - oven dry methods [170]
- iii) A concentração de matéria volátil (MV) (wt. % bs) foi determinada de acordo com a norma CEN/TS 15148 - Method for the determination of the content of volatile matter [171].
- iv) A concentração de cinzas (CZ) (wt. % bs) foi determinada de acordo com a norma CEN-TS 14775 - Method for the determination of ash content [172].
- v) A concentração de carbono fixo (CF) foi determinada pela diferença entre as somas das concentrações (wt. %) em base seca (bs) de matéria volátil e cinzas e 100%, conforme a Equação 2.

$$CF [wt. \% bs] = 100 - (MV + CZ) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

CF é a concentração de carbono fixo [wt. % bs]

MV é a concentração de matéria volátil [wt. % bs]

CZ é a concentração de cinzas [wt. % bs]

- vi) Análise da composição elementar (C, N, H, O)

A análise elementar fornece a composição em percentagem mássica em base seca (wt. % bs) de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) presentes em uma determinada amostra. No caso deste estudo, foi desconsiderado o enxofre. O total dos elementos presentes em uma amostra pode ser expresso de acordo com a Equação 3, em que o oxigênio (O) é estimado por diferença de acordo com a norma DIN 51733 [173].

$$\text{Composição elementar [wt. \% bs]} = C + H + O + N + CZ = 100\% \quad (\text{Equação 3})$$

A análise elementar da amostra de SP foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química (IQ) da UFRGS. Através da técnica utilizada no IQ/UFRGS, pode-se determinar a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio em compostos orgânicos e inorgânicos, em amostras sólidas ou líquidas. O equipamento utilizado foi o Analisador Elementar CHN SO PE 2400 series II marca PerkinElmer.

A partir dos resultados da análise elementar, foi calculado o poder calorífico superior PCS (MJ/kg) da biomassa da biomassa por meio da Equação 4, descrita por Channivala e Parikh [174].

$$PCS = 0,3491 \times w_C + 1,1783 \times w_H + 0,1005 \times w_S - 0,10340 \times w_O - 0,0151 \times w_N - 0,0211 \times w_{CZ} \quad (\text{Equação 4})$$

onde, w_C , w_H , w_O , w_N e w_{CZ} representam a concentração (wt.%) de C, H, O, N e cinzas na biomassa (sem água).

Os resultados das caracterizações da biomassa utilizada como matéria prima para a produção de bio-óleo, que estão apresentadas na Tabela 4, corroboram com resultados referidos em outros estudos [20]. Além disso, essa matéria prima possui características adequadas para a produção de bio-óleo, p.e., elevada concentração de voláteis e pouco conteúdo de umidade.

Tabela 4 - Análise aproximada, análise elementar e poder calorífico superior da serragem de pinus utilizada como matéria prima para a produção de bio-óleo

Composição e propriedades		
Análise aproximada	wt.% btq	wt.% bs
Conteúdo de umidade	10,37	
Concentração de cinzas	0,39	0,43
Concentração de matéria volátil	64,23	71,66
Concentração de carbono fixo	25,02	27,91
Análise elementar	wt.% btq	wt.% bs
Carbono (C)	45,15	50,37
Hidrogênio (H)	6,66	7,43
Nitrogênio (N)	0,20	0,22
Oxigênio (O)*	37,23	41,54
Poder calorífico	MJ/kg SP_{btq}	MJ/kg SP_{bs}
Poder calorífico superior (PCU)	19,75	22,03

* calculado por balanço

4.1.4 Procedimento para as experiências de pirólise

O procedimento para realização de uma experiência de pirólise incluía as seguintes etapas: i) pesar a amostra de biomassa seca (cerca de 14g em cada

experimento), ii) carregá-la no reator de quartzo, no caso da pirólise catalítica, após carregar com biomassa era colocado o catalisador, iii) inserir o reator carregado dentro do FP, iv) conectar o reator de quartzo na ponteira de quartzo, v) conectar o tubo de saída dos vapores de pirólise no sistema de condensação, vi) isolar termicamente o tubo de saída dos vapores de pirólise, v) iniciar o controlador do forno e executar o respectivo programa de aquecimento, vi) arrefecimento do forno e do reator, vii) recolha do biochar e do bio-óleo.

Importa referir que antes de efetuar a inserção do reator de quartzo no FP, era necessário esperar que este estivesse a uma temperatura abaixo de 50°C, no caso de se estar trabalhando em regime de experiências de pirólise sucessivas. Além disso, sempre que colocado o reator no FP, era aguardado até se verificar a estabilização da temperatura na amostra de biomassa, até cessar a troca de calor entre reator e parede do forno.

Para assegurar uma atmosfera inerte no reator de pirólise, foi mantido durante todo o ensaio uma vazão de 100 ml_{NPT}/min de N₂, passando por dentro do reator. A purga de gás evita a entrada de O₂ e faz o arraste dos vapores de pirólise, libertados no processo, para fora do reator.

Antes de dar início aos ensaios, conferia-se nos programadores de temperatura se os parâmetros de aquecimento e tempo de residência determinados para o ensaio estavam corretamente configurados.

Estando garantidas as condições de ensaio, era dado início a operação acionando os dois controladores de temperatura e ligando o FP e FC; importa referir que, mesmo nas experiências de pirólise térmica, apesar de não se estar a utilizar catalisador, era necessário manter ligado o FC de modo a garantir a temperatura dos vapores de pirólise. Em simultâneo era iniciada a gravação dos registos de temperatura no data-logger.

No caso deste trabalho, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 30°C/min e uma temperatura de processo de 550 °C. Além disso, após atingir a temperatura de processo, o reator era mantido a 550 °C durante 30 minutos (tempo de patamar). Estes parâmetros operatórios aplicavam-se a ambos o FP e FC. Para essa condição, foram realizados três ensaios de pirólise térmica, e três ensaios com o suporte de alumina pura, que serviram como condição de referência para, posteriormente, avaliar o efeito do catalisador sobre os produtos de pirólise.

O procedimento para os experimentos de pirólise catalítica foi análogo ao utilizado para a pirólise térmica, com a diferença da introdução do catalisador no reator de quartzo (ver Figura 14 e Figura 17).

Para cada experimento de pirólise catalítica, foram utilizadas três unidades da estrutura de alumina porosa impregnadas com a ferrita de magnésio ($\text{MgFe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). De modo a fixar o catalisador (estruturas de $\text{MgFe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) dentro do reator de quartzo, este foi envolto em uma tira de fibra cerâmica, como mostra a Figura 17. Ambos os materiais, catalisador e fibra cerâmica, passavam por determinação da massa antes e após a aplicação nos experimentos de pirólise.

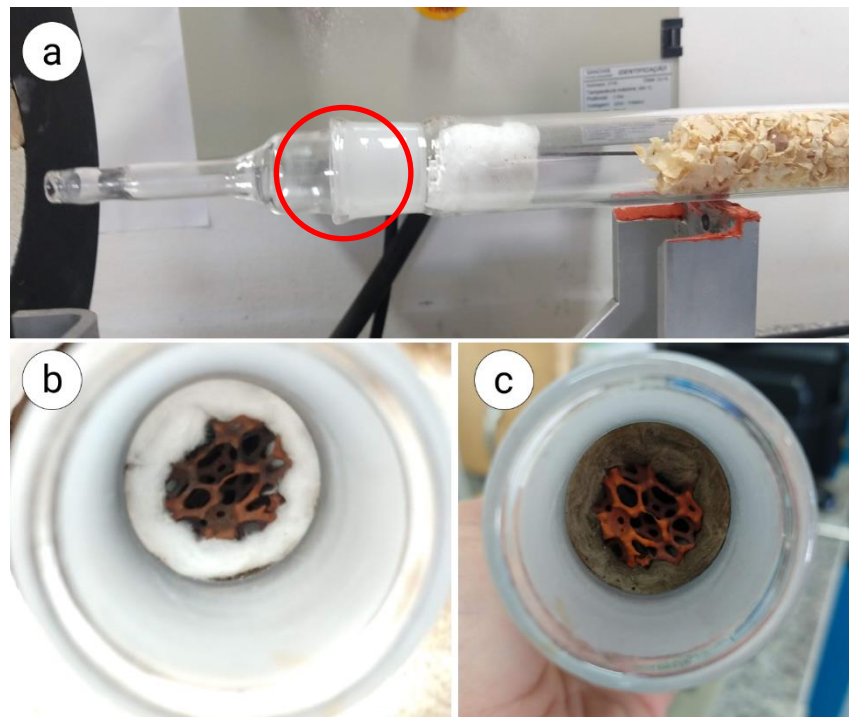


Figura 17 – Inserção do catalisador no reator de quartzo: (a) catalisador posicionado entre a biomassa e a saída dos vapores de pirólise, (b) interior do reator de quartzo com catalisador $\text{MgFe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ antes do experimento de pirólise, (c) interior do reator de quartzo com catalisador $\text{MgFe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ após o experimento de pirólise.

A **Tabela 5** apresenta as condições operatórias utilizadas nas experiências de pirólise, e as referências dos experimentos de pirólise térmica (PT) e pirólise catalítica (PC) realizados.

Tabela 5 - Condições operatórias utilizadas nas experiências de pirólise, e identificação dos experimentos.

Condições operatórias pirólise térmica e catalítica	Referências	Experimento de pirólise
30 °C/min	PT ₁ , PT ₂ , PT ₃ , PA ₁ , PA ₂ , PA ₃	Térmica Catalítica: Al ₂ O ₃ pura
550 °C	PFA _{cfs1} , PFA _{cfs2} , PFA _{cfs3}	Catalítica: catalisador FA (MgFe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , com combustão fora da solução de formação)
30 min patamar	PFA _{cds1} , PFA _{cds2} , PFA _{cds3}	Catalítica: catalisador FA (MgFe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , com combustão dentro da solução de formação)

O reator de quartzo é mantido dentro do FP até o término da experiência, o qual compreende a rampa de aquecimento mais o tempo de patamar. Quando terminado o processo, o reator é puxado parcialmente para fora de acordo com a Figura 18, mantendo-se dentro do forno somente a parte do tubo sem material até arrefecer por volta dos 40°C.



Figura 18 – Reator de quartzo arrefecendo após experimento de pirólise, sendo mantido o fluxo de N₂ para o biochar não entrar em ignição no caso de haver entrada de ar no reator de quartzo, e prevenir também a absorção de umidade do ar.

Os produtos resultantes do processo de pirólise conduzido sob as diferentes condições experimentais definidas, nomeadamente o biochar e o bio-óleo, foram quantificados gravimetricamente em cada experimento de pirólise, de modo a

quantificar o rendimento de geração de cada produto e para avaliar a influência do catalisador (sob as variadas condições técnicas de síntese utilizadas) no rendimento do bio-óleo. O rendimento de geração de vapores não condensáveis (à pressão e temperatura ambiente), normalmente designados de gases permanentes, foi estimada por diferença, utilizando o rendimento de biochar e de bio-óleo determinados previamente.

A fração de biochar era recolhida de dentro do reator de pirólise, e era posteriormente contabilizada gravimetricamente. A Figura 19 apresenta como a biomassa e o biochar eram preparados nos cadinhos cerâmicos para determinação das massas em balança analítica.



Figura 19 – Preparação para quantificação gravimétrica: Serragem de pinus e biochar produzido a partir da serragem de pinus a 30 °C/min, temperatura de pirólise de 550 °C e 30 min de tempo de patamar.

A produção de bio-óleo foi quantificada a partir da determinação das massas coletadas no conjunto de borbulhadores. Para isso, em todos os experimentos, realizou-se a determinação das massas de cada borbulhador e da ponteira de quartzo, visto que o material residual condensado na ponteira de quartzo foi contabilizado com bio-óleo. As determinações das massas foram realizadas em balança analítica, antes e após os experimentos de pirólise (Figura 20). A diferença entre as massas final e inicial do conjunto de coleta (borbulhadores e ponteira de quartzo) representava a fração de bio-óleo produzida. Importa referir que para efeitos de caracterização química do bio-óleo só foi utilizada a fração recolhida no primeiro borbulhador.

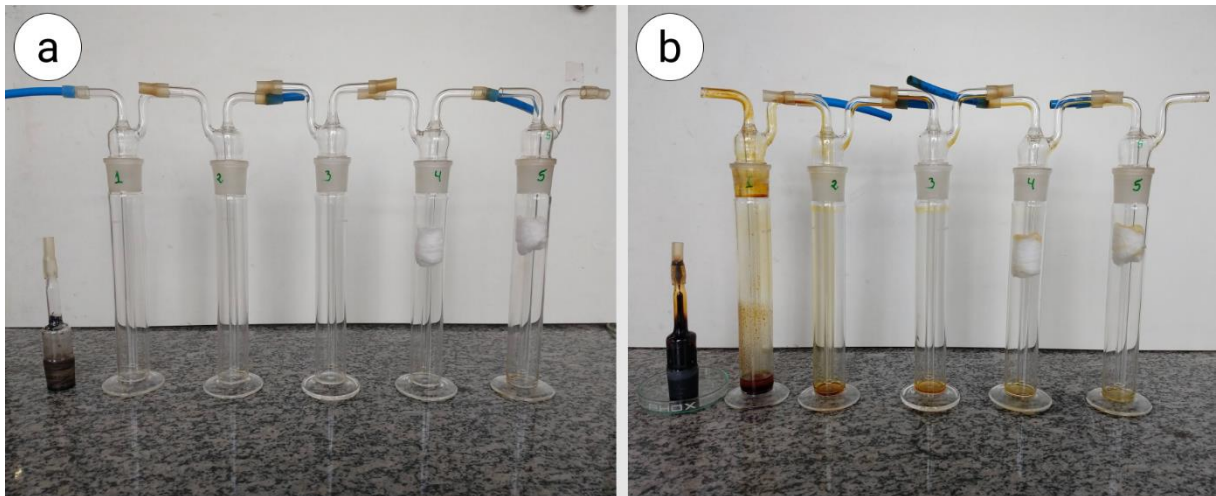


Figura 20 – Conjunto para Coleta do bio-óleo: (a) ponteira de quartzo e borbulhadores para determinação mássica antes do experimento de pirólise, (b) ponteira de quartzo e borbulhadores para determinação mássica da coleta de bio-óleo

Ao final da quantificação mássica, o conteúdo líquido do primeiro borbulhadores foi coletado e armazenado em um tubo cônico de plástico no refrigerador para, posteriormente, ser realizada a separação física das frações aquosa e pesada. As frações líquidas contidas nos demais borbulhadores não foram coletadas porque representavam pequenas massas de difícil recolha sem a utilização de solventes.

O rendimento (R) do biochar e do bio-óleo, em percentual de massa, em base seca, foi determinado pelas Equações 4 e 5, respectivamente.

$$R_{biochar} [wt. \% bs] = \frac{m_{biochar(bs)}}{m_{SP(bs)}} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 4})$$

$$R_{bio\acute{o}leo} [wt. \% bs] = \frac{m_{bio\acute{o}leo(bs)}}{m_{SP(bs)}} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 5})$$

E o rendimento do gás permanente (GP), foi determinado por diferença, de acordo com a Equação 5:

$$R_{GP} [wt. \% bs] = (100 - R_{bio\acute{o}leo(bs)} - R_{biochar(bs)}) \quad (\text{Equação 6})$$

sendo,

$m_{biochar(bs)}$ é a massa, em gramas, de *biochar* em base seca obtida no final do experimento de pirólise;

$m_{SP(bs)}$ é a massa, em gramas, de serragem de pinus em base seca, carregadas no reator de pirólise;

$m_{biooleo(bs)}$ é a massa, em gramas, de bio-óleo em base seca, coletado no final do experimento de pirólise.

Em seguida aos experimentos de pirólise e quantificações gravimétricas dos produtos de pirólise, preparou-se as amostras de bio-óleo para posterior caracterização. A metodologia adota foi a separação física das frações aquosa e pesada. O procedimento consistiu em carregar a centrífuga com quatro tubos cônicos contendo as amostras de bio-óleo, e proceder a centrifugação na rotação máxima por 30 minutos. Este procedimento facilitou a separação das frações, como mostra a Figura 21, antes de passar na centrífuga não havia uma sedimentação completa da fração pesada, mesmo no tubo cônico.

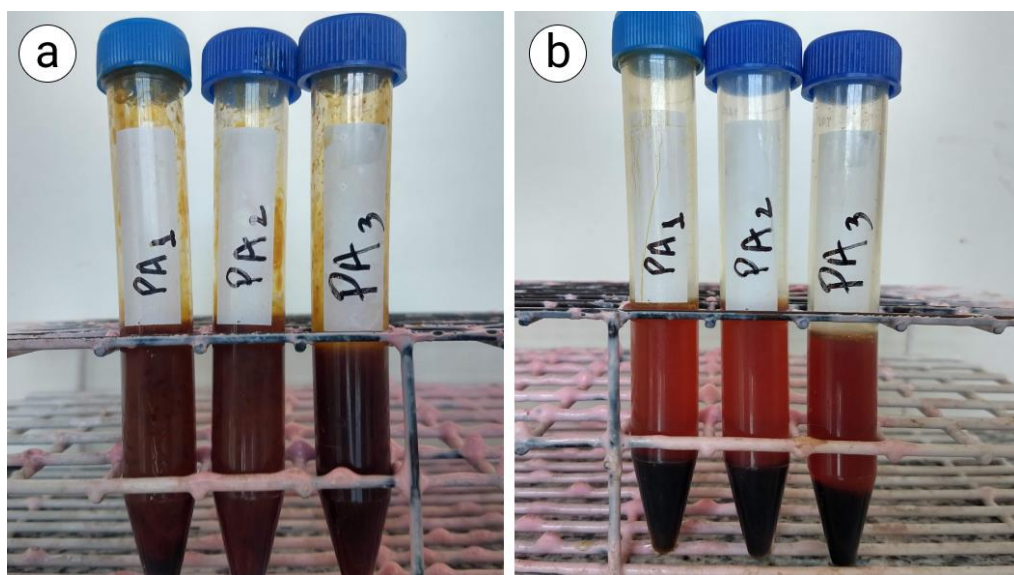


Figura 21 – Separação física das frações aquosa e pesada: (a) amostra de bio-óleo como coletada após o experimento de pirólise, (b) amostra de bio-óleo submetida a centrifugação por 30min.

Em seguida, a fração aquosa era retirada com auxílio de uma pipeta pasteur (foi utilizada uma pipeta para cada amostra) e transferida para outro tubo cônico e a fração pesada era armazenada em um eppendorf (Figura 22).

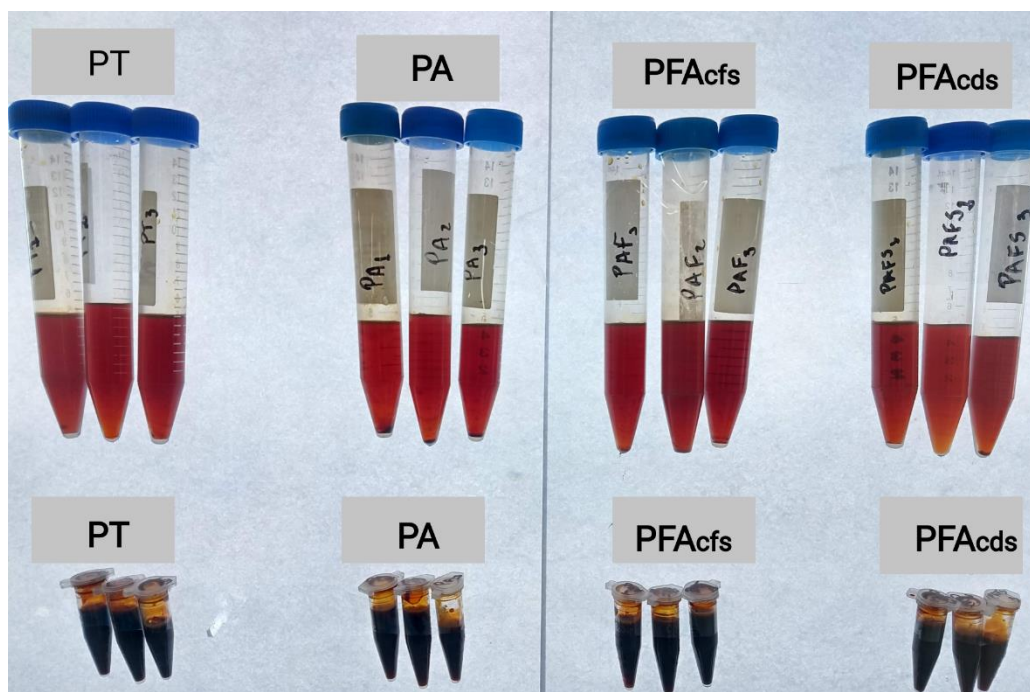


Figura 22 – Frações aquosas (acima) e fração pesada (abaixo) das amostras de bio-óleo produzidas a partir da pirólise térmica e catalítica de serragem de pinus. Referência das amostras de acordo com a Tabela 5.

4.1.5 Metodologia para caracterização do bio-óleo

A fração pesada do bio-óleo produzido nos experimentos de pirólise térmica e catalítica foi caracterizada quanto a concentração de água e composição elementar. Em virtude de a fração aquosa das amostras de bio-óleo apresentarem uma concentração de água acima de 50 wt.%, somente a fração pesada do bio-óleo foi caracterizada quanto a composição elementar. O local e equipamento que foram realizados a análise elementar são os mesmos descritos na secção de caracterização da biomassa (Seção 4.1.3).

A determinação da concentração de água do bio-óleo foi realizada pelo método Karl Fisher volumétrico. A análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química - DEQUI/UFRGS, utilizando um titulador semiautomático modelo Karl Fischer – Q349, da marca Quimis. Instrumentação Analítica, com referência à norma ABNT NBR 14136.

A concentração de água do bio-óleo, em fração mássica, foi calculada usando a Equação 7.

$$H_2O \text{ do Bio\acute{o}leo [wt. \%]} = \frac{V \times F}{10 \times P} \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o 7})$$

onde,

V é volume gasto, em mL, de Karl Fischer

F é o fator de correção (valor obtido na calibração do equipamento)

P é a massa, em gramas, da amostra de bio-óleo

A partir dos resultados da análise elementar também foi estimado o Poder Calorífico Superior PCS (MJ/kg) da fração pesada do bio-óleo, utilizando a Equação 8 [Channivala e Parikh, 2002] [174]. Porém, sem considerar a concentração de enxofre (w_S) e de cinzas (w_{CZ}) no bio-óleo.

$$PCS = 0,3491 \times w_C + 1,1783 \times w_H + 0,1005 \times w_S - 0,10340 \times w_O - 0,0151 \times w_N - 0,0211 \times w_{CZ} \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o 8})$$

Onde w_C , w_H , w_O , w_N e w_{CZ} representam a concentração (wt.%) de C, H, O e N no bio-óleo (sem água).

4.2 Síntese do catalisador

Dentre as possíveis rotas de síntese da ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$), o método de síntese por combustão em solução (SCS) foi a rota de síntese selecionada como base para o trabalho, pois, é considerada a rota de síntese de nanomateriais mais barata e com obtenção de materiais homogêneos e mais estáveis sob altas temperaturas [175].

Outra vantagem associada a esta rota, é o fato de a reação inicialmente ocorrer em meio aquoso, o que favorece a mistura e homogeneização dos reagentes. Dessa forma, foi possível testar a metodologia para formação de nanopartículas de $MgFe_2O_4$ diretamente no suporte de alumina, estruturas altamente porosas a base de Al_2O_3 .

4.2.1 Materiais utilizados

No processo de síntese da ferrita de magnésio, foram utilizados como precursores o nitrato de ferro nonahidratado p.a., $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, nitrato de magnésio hexahidratado p.a., $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e anidrido maleico p.a., $C_4H_2O_3$, com as purezas de 98%, 98% e 99%, respectivamente. Os precursores nitrato de ferro e anidrido

maleico foram produzidos pela Dinâmica - Química Contemporânea Ltda, e o nitrato de ferro foi adquirido na empresa Synth, Brasil.

Como material de suporte foram utilizadas estruturas cilíndricas porosas comerciais a base de alumina. O material foi importado pela empresa Pyrotek Tecnologia Ltda -SP/Brasil de uma de suas plantas na República Checa. De acordo a ficha técnica da Pyrotek, as principais características dos cilindros de alumina compreende a composição química (Al_2O_3 , SiO_2), dimensões de 20-mm de diâmetro e 10-mm de altura (**Figura 23** – Cilindros porosos comerciais a base de Al_2O_3 utilizados como suporte da MgFe_2O_4 Figura 23), porosidade de 10-ppi, e temperatura máxima de aplicação (1350°C).

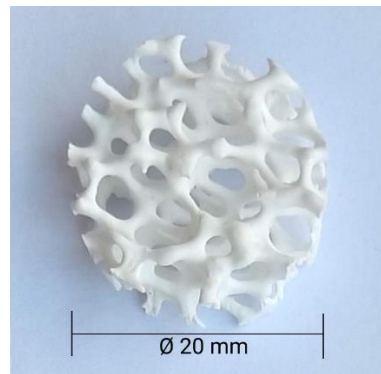


Figura 23 – Cilindros porosos comerciais a base de Al_2O_3 utilizados como suporte da MgFe_2O_4

4.2.2 Síntese por combustão em solução da MgFe_2O_4 suportada em cilindros porosos a base de alumina

A Figura 24 apresenta o método de síntese ferrita de magnésio suportado em estrutura porosa de alumina ($\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$), utilizado neste trabalho.

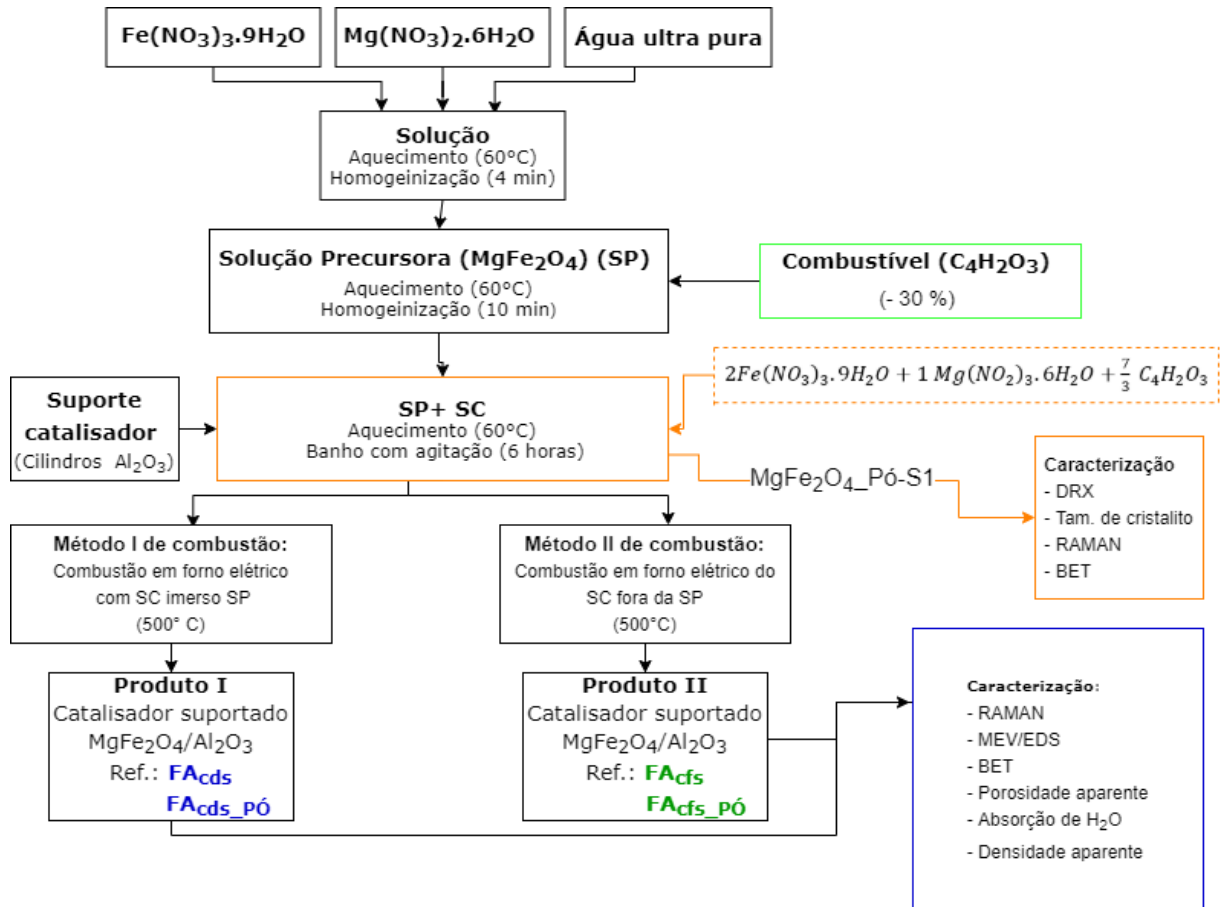
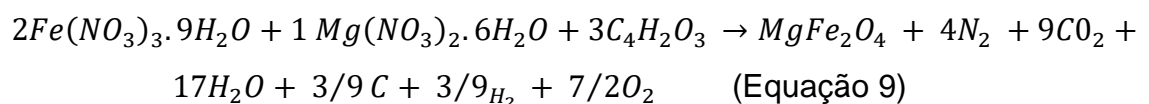


Figura 24- Fluxograma do método de síntese usado neste trabalho para a síntese do catalisador de ferrita de magnésio suportado em estrutura porosa a base de alumina ($\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$).

O método de síntese foi realizado com base em trabalhos similares [155], [156]. Para a formação da solução precursora, os nitratos de ferro e de magnésio foram utilizados na proporção de 2:1. Os nitratos foram misturados em um Becker com uma pequena quantidade água de alta pureza, apenas o suficiente para realizar a dissolução e homogeneização. Em seguida, a solução era submetida a aquecimento até atingir a temperatura de 60°C (em torno de 4 minutos), para, então, adicionar-se o combustível.

A solução precursora foi preparada com uma deficiência de 30% na quantidade molar de combustível de acordo com a reação da Equação 9:



Esse valor molar de combustível foi determinado com base no trabalho de Da Dalt, Silvana [155], onde a autora utilizou diferentes quantidades molares de combustível. Os resultados obtidos de maior área superficial, menor tamanho de cristalito, e fase mais pura da $MgFe_2O_4$ foram produzidos para a síntese por combustão em solução com -30% de combustível (anidrido maleico).

Após adicionar o combustível, a solução permanecia sob aquecimento e agitação por mais 10 minutos, de forma a garantir uma perfeita homogeneização. Posteriormente a formação da solução, os cilindros de a base de alumina foram submersos na solução formada (Figura 25 (a) e (b)) que foi mantida aquecida em 60°C e com agitação durante um período de 6 horas (tempo definido por meio de pré-testes). Com seis horas de banho térmico a solução precursora apresentava-se mais viscosa (Figura 25 (c)).

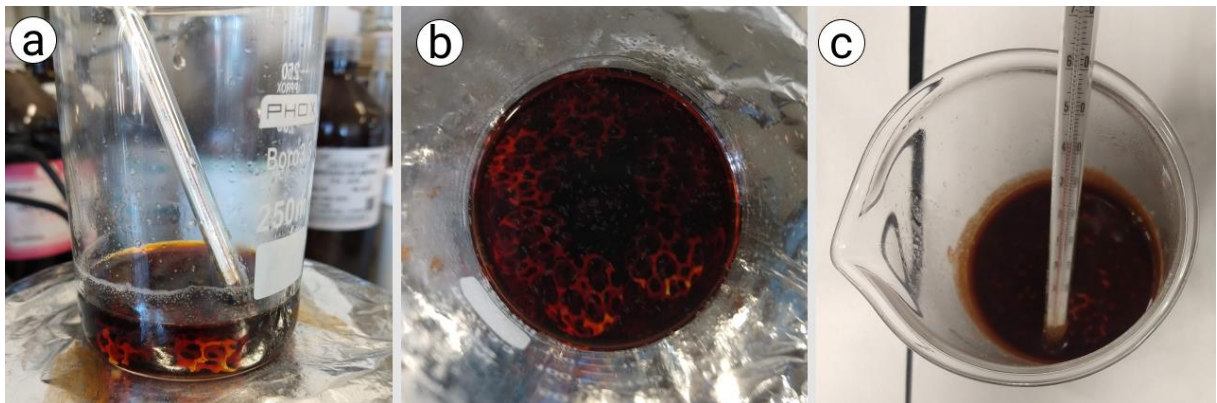


Figura 25 – Banho térmico dos suportes de alumina na solução precursora da $MgFe_2O_4$: (a) controle da temperatura 60°C , (b) vista superior do Becker com os suportes de alumina submersos na solução, (c) solução precursora e suportes a base de alumina com 6 horas de aquecimento com agitação.

Concluído o período estipulado para o banho térmico dos suportes de alumina na solução precursora da ferrita de magnésio, dava-se início aos procedimentos para a combustão em forno elétrico (tipo mufla) da marca Sanchis. Seguindo metodologias similares de produção de ferritas tipo espinélio [155], [176], o forno era pré-aquecido a 500°C . Foram dois os métodos de combustão aplicados neste trabalho:

i) No Método I de combustão, a solução precursora e os suportes porosos foram transferidos para uma caneca metálica (em aço inox), e em seguida a caneca foi

inserida no forno aquecido (Figura 26 (a)). A autoignição da solução iniciava por volta dos 2 minutos e terminava entre 4 e 5 min. O controle do término da combustão foi feito visualmente, assim que terminava a saída de gases, retirava-se a caneca do forno. Após os produtos da combustão (Figura 26 (b)) arrefecerem, os cilindros de alumina foram retirados de dentro do produto de combustão (Figura 27 (a)). O catalisador produzido por este método foi referido como **FA_{cds}**.

ii) No Método II de combustão, o suporte a base de alumina foi retirado de dentro da solução precursora e foi colocado dentro da caneca para a combustão fora da solução (Figura 26 (c)). O início e o término da autoignição ocorreram de acordo com os períodos observados no Método I. Os catalisadores suportados produzidos por este método apresentaram menor aglomeração de partículas em sua superfície (Figura 26 (b)). O catalisador produzido por este método foi referido como **FA_{cfs}**.

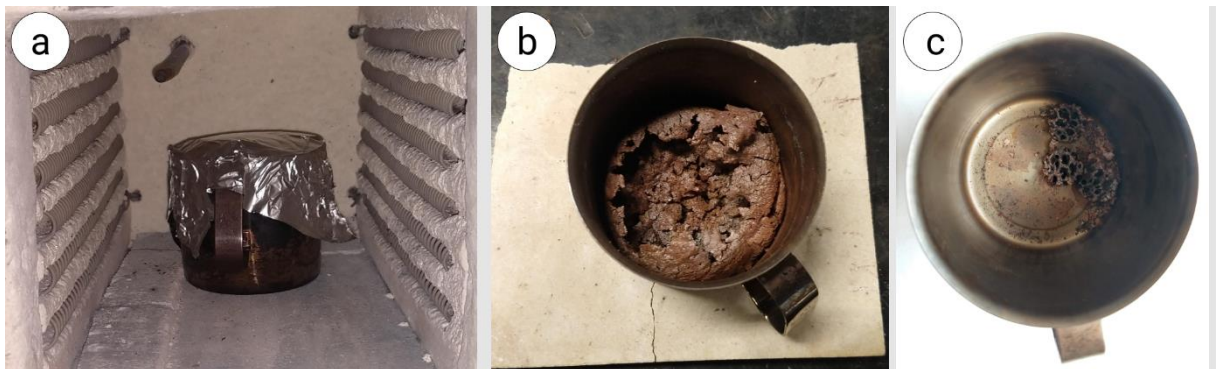


Figura 26 – Métodos de síntese por combustão: (a) caneca dentro do forno a 500°C, (b) produtos da combustão pelo Método I (catalisador **FA_{cds}**), (c) produtos de combustão pelo Método II (catalisador **FA_{cfs}**).

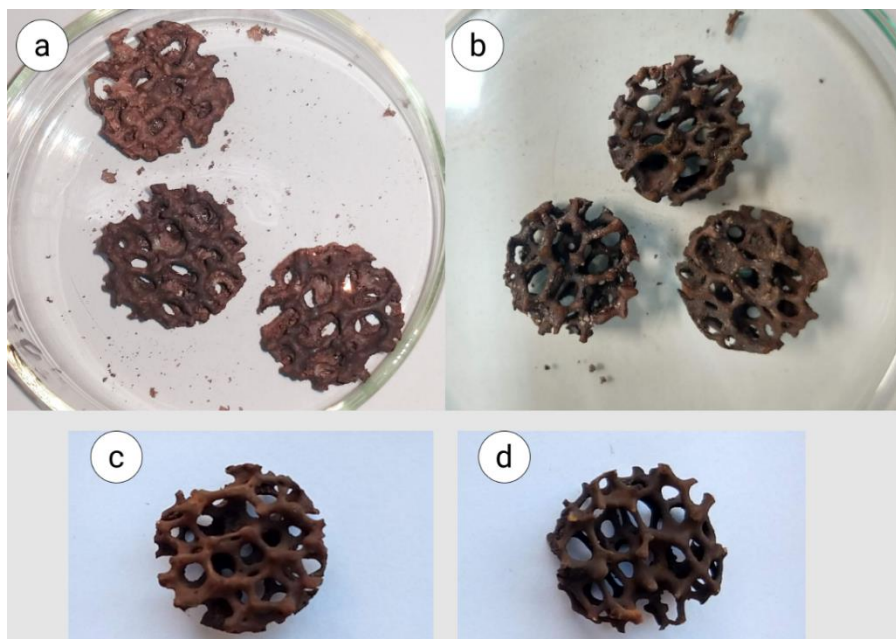


Figura 27 – Suportes a base de alumina após combustão a 500°C. (a) catalisador suportado FA_{cds} produzido por combustão seguindo o Método I, (b) catalisador suportado FA_{cFs} produzido por combustão seguindo o Método II, (c) catalisador (FA_{cds}) após remoção do excesso de depósito da superfície, (d) catalisador (FA_{cFs}) após remoção do excesso de depósito da superfície

O excesso de depósito de pó que ficava na superfície dos suportes de alumina foi removido com pincel macio (ver Figura 27 (c) e (d)). Então, prosseguia-se com as amostras de alumina impregnados com a $MgFe_2O_4$ para as respectivas caracterizações quanto as fases cristalinas formadas, morfologia, propriedades físicas e químicas.

O excesso de pós formados em resultado do processo de combustão, e que ficou na caneca, também foram caracterizados para diversas propriedades físico-químicas, incluindo as fases cristalinas formadas, morfologia, porosidade e área superficial específica. Os resultados das caracterizações dos pós serviram como referência para a análise dos resultados das caracterizações obtidas nas estruturas sólidas de alumina com deposição de ferrita de magnésio.

4.2.3 Metodologias utilizadas para caracterização do catalisador

As amostras dos catalisadores sintetizados e caracterizados foram:

- i) Pó da solução sem imersão do suporte do catalisador (MgFe₂O₄_Pó-S1), considerada com referência para a síntese de ferrita neste trabalho
- ii) Pó no caso da síntese com combustão com suporte fora da solução (FA_{cfs}_Pó) e combustão com suporte na solução (FA_{cds}_Pó).
- iii) Suporte da MgFe₂O₄ (Al₂O₃ (cilindros))
- iv) Catalisadores suportados produzidos (FA_{cfs}, FA_{cds})

Para as caracterizações desses catalisadores foram utilizadas as seguintes análises:

- i) Espectroscopia Raman: as análises foram realizadas em um micro Raman modelo RENISHAW inVia Spectrometer com potência de 50mW. Para as análises das quatro amostras (MgFe₂O₄_Pó-S1, FA_{cfs}_Pó, FA_{cds}_Pó, FA_{cfs}, FA_{cds}), foi utilizado um laser de comprimento de onda de 532 nm, focalizado na amostra por uma lente objetiva de 50x, em temperatura ambiente. O intervalo de medida foi de 200 a 900 cm⁻¹.
- i) Difração de raios X (DRX): Para determinar as fases cristalinas e os tamanhos de cristalitos das amostras obtidas na forma de pó (MgFe₂O₄_Pó-S1, FA_{cfs}_Pó, FA_{cds}_Pó, FA_{cfs}, FA_{cds}), foi utilizado um difratômetro da marca Philips, modelo X'pert MPD, com radiação de CuK α ($\lambda = 0,1541$ nm), operando a 40·kV e 40·mA. As medidas de DRX foram realizadas a um passo de 0,05°/3s e fendas de 1/2° na faixa de $\Delta 2\theta$ de 5° a 80°. Os tamanhos de cristalitos das amostras foram determinados através do programa X-pert HighScore Plus (versão 2.0) com base na largura integral dos picos (B). A equação de Scherrer (Equação 9) foi utilizada para relacionar os alargamentos dos picos na difração com o tamanho de cristalito:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 9})$$

onde D representa o diâmetro médio de cristalito, K é uma constante dependente do formato das partículas (utilizada a $K=1,540598$), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração e β representa a largura total a

meia-altura da intensidade máxima (*fullwidth at half maximum* – FWHM) da linha de difração observada.

- ii) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Detector de Energia Dispersiva (EDS): A morfologia das amostras e a composição química elementar qualitativa das amostras do suporte de alumina e dos catalisadores suportados (Al_2O_3 (cilindro), FA_{cfs} , FA_{cds}) foram analisadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA10 do Centro de Microscopia e Microanálise – CMM/UFRGS. Para aquisição de imagens a tensão de operação foi de 20 kV, com a distância de trabalho (*work distance* – WD) de 8 mm e corrente da sonda (*Probe Current*) de 10pA. Enquanto, para a microanálise química elementar o equipamento foi operado a 20KV, WD de 8.5mm e Pobre Current próximo de 1000 pA (ajustado de forma que o *deadtime* ficasse em torno de 30%). A amostra foi depositada sobre *stub* (*porta amostra*) contendo uma fita dupla face de carbono. Uma fina camada de carbonos foi depositada sobre a amostra para melhorar a condução do material.
- iii) Método Brunauer-Emmet-Teller (BET): Para determinar a área superficial específica (S_{BET}) das amostras MgFe_2O_4 _Pó-S1, FA_{cfs} , FA_{cds} , pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi utilizado um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000e. No pré-tratamento das amostras, estas foram mantidas a 300°C por aproximadamente 2h, sob vácuo.
- iv) Porosidade Aparente (PA) Absorção de Água (AA) (ASTM C - 133/94) e Densidade Aparente (DA) realizadas no suporte de alumina (Al_2O_3 (cilindros)) e nos catalisadores suportados (FA_{cfs} , FA_{cds}). O procedimento para a obtenção da porosidade aparente e absorção de água baseia-se na determinação do peso da amostra seca, do peso da amostra úmida (P_u) e do peso imerso (P_i). Os cilindros de alumina foram pesados (P_s) e colocados imersos em água por 24h. O peso úmido é determinado após a retirada da água superficial da amostra. Para a determinação do peso imerso, a amostra é imersa em água suspensa por um fio fino (princípio de Arquimedes de deslocamento de fluido). A porosidade aparente, a absorção de água e a densidade aparente são determinadas através das Equações 10, 11 e 12, respectivamente.

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (\text{Equação 10})$$

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \times d_{H_2O} \quad (\text{Equação 12})$$

sendo,

P_{ap} = porosidade aparente, em %;

AA = absorção de água, em %;

P_s = massa da amostra seca, em g;

P_u = massa da amostra úmida, em g;

P_i = massa da amostra suspensa e imersa em água, em g.

d_{H_2O} = densidade da água na temperatura de 20°C

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da caracterização do catalisador

Na **Figura 28** são apresentadas imagens obtidas por lupa (3-5x) com detalhe da superfície das amostras do suporte (cilíndrico a base de alumina) e do catalisador suportado (suporte com material catalítico) nas condições de síntese FA_{cfs} e FA_{cfs} . É possível observar a presença de macroporos e a irregularidade na estrutura dos cilindros de alumina. Essa morfologia do material favorece à uma maior deposição de catalisador em sua superfície e, no caso deste estudo, garante uma menor perda de carga na passagem dos vapores de pirólise pelos catalisadores. Entretanto, as diferentes formações nas estruturas dos cilindros dificultam a análise exata da área superficial específica deste material. Sendo este um aspecto importante a ser investigado em trabalhos futuros.

Relativamente as imagens dos catalisadores produzidos (**Figura 28**), verifica-se uma maior deposição de $MgFe_2O_4$ na condição de síntese do catalisador FA_{cfs} , inclusive com aglomeração de partículas em alguns pontos do suporte. Por outro lado, a condição de síntese do catalisador FA_{cfs} parece apresentar uma camada fina com baixa incidência de partículas aglomeradas na superfície do suporte. Contudo, alguns pontos mais claros na superfície do catalisador FA_{cfs} podem ser indicativos de que a deposição de $MgFe_2O_4$, não foi uniforme. Essa diferença na deposição da ferrita de magnésio entre as duas condições de síntese foi confirmada com os resultados das frações mássicas de $MgFe_2O_4/(suporte(Al_2O_3) + MgFe_2O_4)$, determinadas por gravimetria, e de acordo com os quais o catalisadores FA_{cfs} e FA_{cfs} apresentaram 7,19 ($\pm 1,83$) e 9,11 ($\pm 1,34$) wt.% $MgFe_2O_4$, respectivamente.

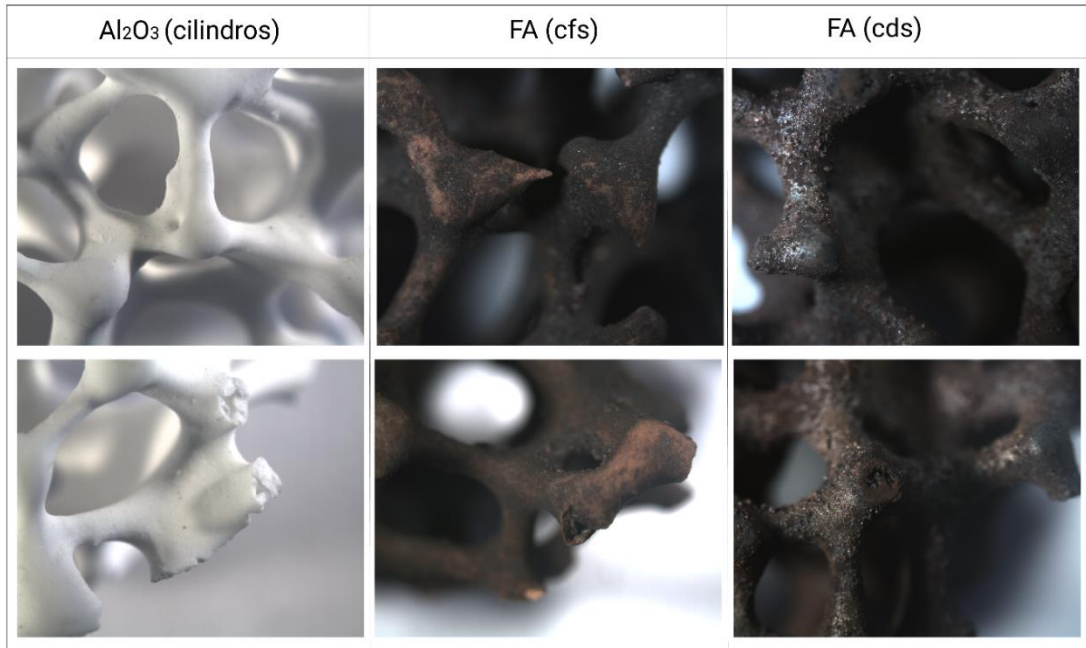


Figura 28 - Imagem obtida por lupa (3-5X) com detalhe da superfície das amostras do suporte a base de Al₂O₃ (cilindros), e dos catalisadores FA_{cfs} e FA_{cds}

Na Figura 29 são apresentados exemplos da morfologia de superfície determinada por MEV para amostras do suporte (cilindro a base de alumina), e do catalisador (suporte com material catalítico) nas condições de síntese FA_{cfs} e FA_{cds}. Com base nas micrografias apresentada pode-se referir que a alumina apresenta alguns macroporos, como era esperado para essa tipologia de estrutura cerâmica. Além disso, é possível observar que existe diferença microestruturais entres os catalisadores suportados preparados, uma maior uniformidade na morfologia da superfície do catalisador FA_{cfs} quando comparado com o obtido para o catalisador FA_{cds}, em que se detecta a presença de partículas primárias aglomeradas com formas irregulares.

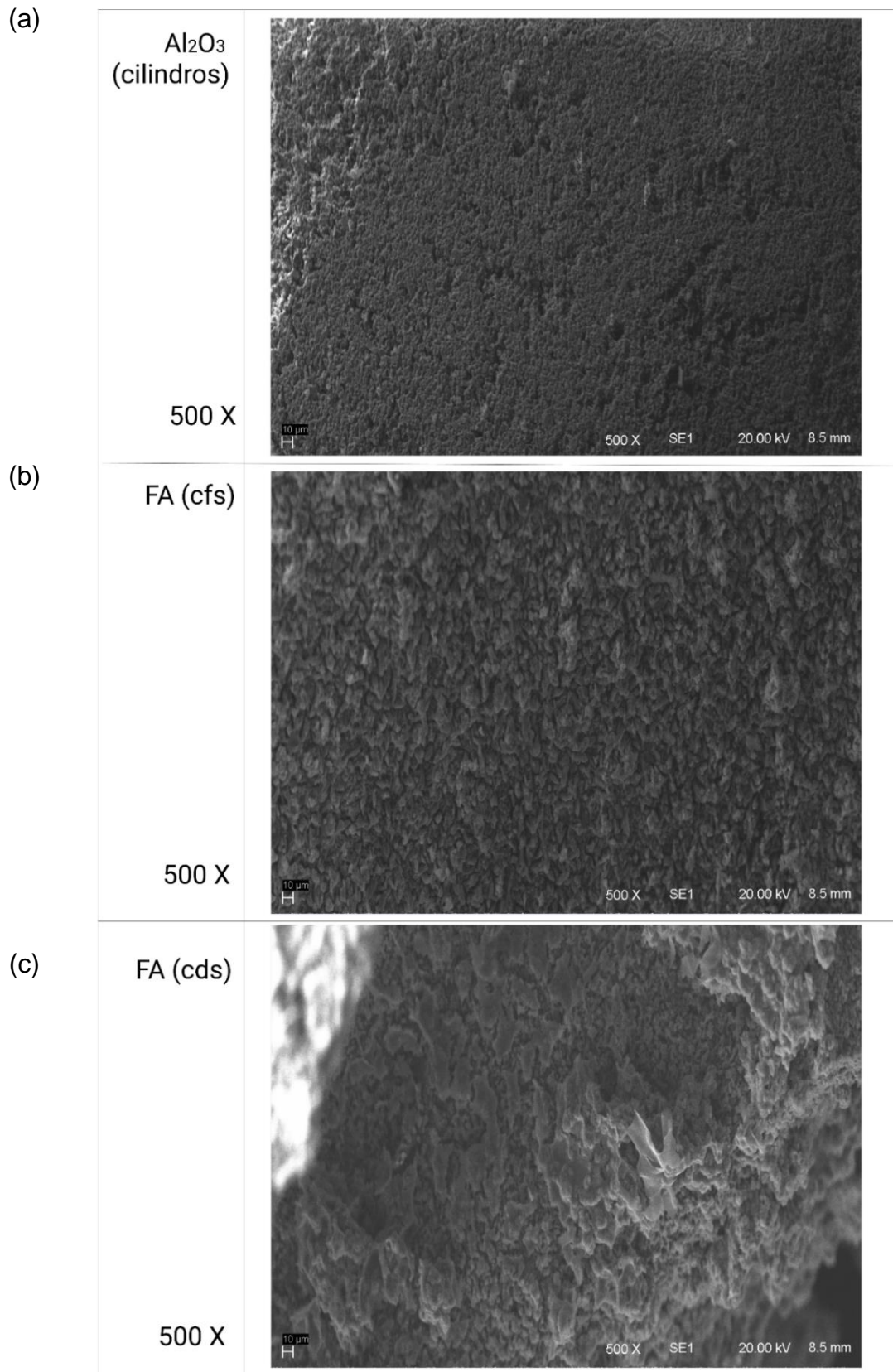


Figura 29 - Exemplo de morfologia da superfície determinada por MEV para amostras do (a) suporte (cilindro a base de alumina), e do catalisador suportado (a) FA_{cfs} e (b) FA_{cds}

A distribuição de elementos químicos, identificados pela microsonda EDS, na superfície de amostras do suporte (cilindro de alumina), e dos catalisadores (suporte com material catalítico) FA_{cfs} e FA_{cds} são apresentados na Figura 30. A Tabela 6 mostra as estimativas dos respectivos valores de concentração de elementos químicos relativos as áreas em que foram realizados o mapeamento. A amostra do suporte de alumina é composta essencialmente por Al e O, com uma distribuição uniforme na superfície do material, o que reflete a composição indicada pelo fabricante para este material (alumina), embora seja possível observar vestígios de Si e Mg, estes se apresentam em concentrações muito baixas (Tabela 6). Em relação, aos catalisadores produzidos, verifica-se que o FA_{cfs} parece apresentar uma distribuição mais uniforme do Fe e do Mg na superfície do suporte de alumina; a menor homogeneidade do FA_{cfs} pode ser também observada pela heterogeneidade de distribuição do Al na superfície deste material. Este resultado reflete também a maior uniformidade morfológica da superfície do FA_{cfs} conseguido utilizando o método de síntese com combustão fora da solução (Método II, seção 4.2.2). A predominância da concentração de Fe na superfície dos catalisadores FA_{cfs} e FA_{cds} , em detrimento da concentração de Al, e o aumento de concentração de Mg, relativamente ao observado para o suporte (cilindro de alumina), conforme se pode observar na Tabela 6, mostra que foi possível suportar o material catalítico na superfície do suporte.

Tabela 6 – Concentração estimada de elementos no suporte a base de alumina (Al_2O_3) e nos catalisadores suportados FA_{cfs} e FA_{cds} , determinadas por EDS.

Elemento	Al_2O_3 (cilindros puros)		$MgFe_2O_4/Al_2O_3$ FA_{cfs}		$MgFe_2O_4/Al_2O_3$ FA_{cds}	
	% massa	% atômica	% massa	% atômica	% massa	% atômica
O	62,21	73,58	47,93	69,24	43,21	63,40
Al	32,65	22,90	13,64	11,68	18,37	15,98
Si	4,58	3,09	1,62	1,33	1,96	1,64
Mg	0,55	0,43	4,69	4,46	6,69	6,46
Fe			32,12	13,29	29,76	12,51

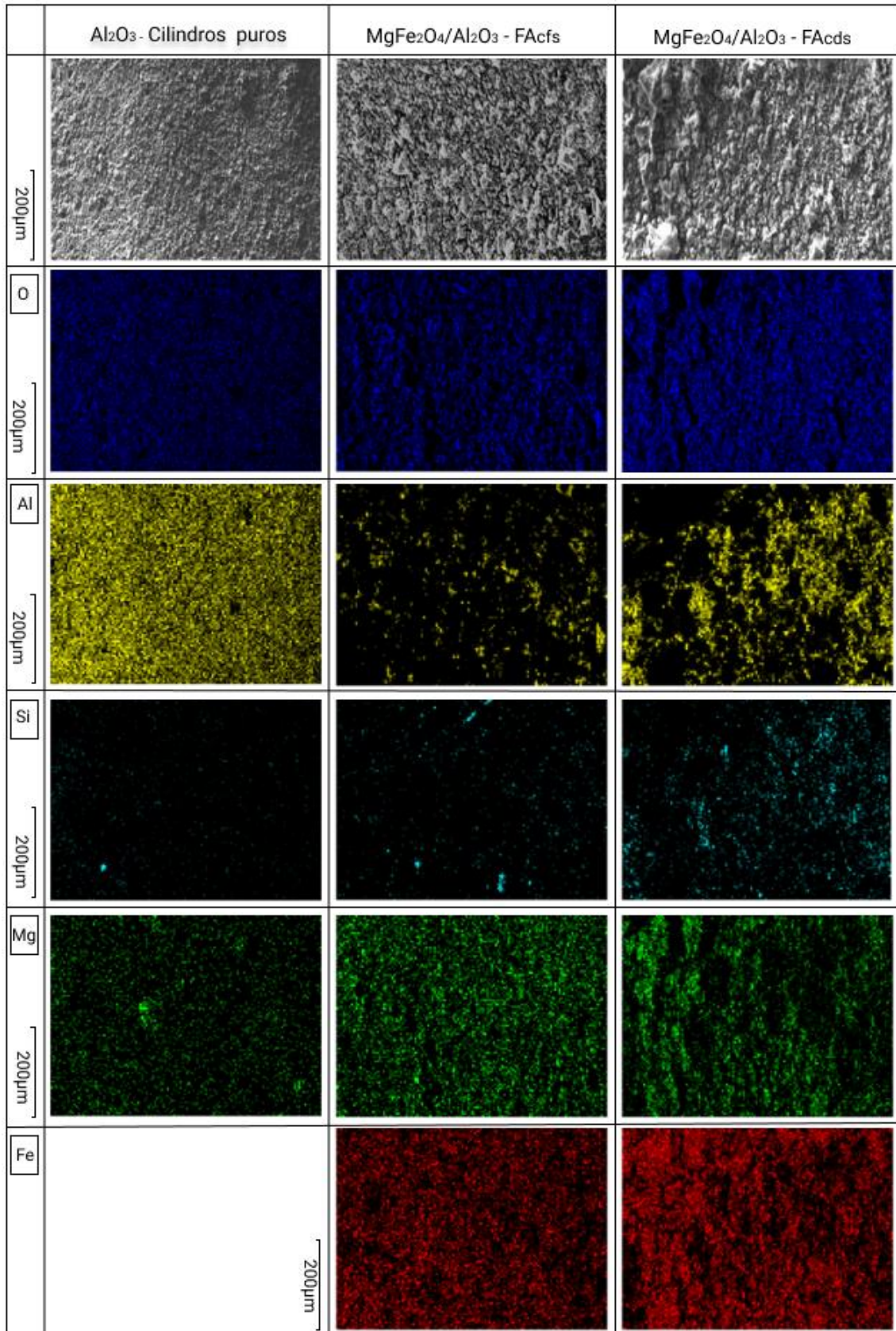


Figura 30 – Mapeamento por Imagem dos elementos identificados pela microsonda EDS das amostras do suporte (cilindro de alumina), e dos catalisadores suportados (suporte com material catalítico) FA_{cfs} e FA_{cds}

A espectroscopia Raman das amostras de pós da síntese e dos catalisadores, produzidos nas diferentes condições utilizadas neste trabalho são apresentadas na Figura 31. Verifica-se que o espectro Raman é relacionado à ferrita de magnésio (MgFe_2O_4), caracterizado pelos cinco modos Raman ativos, sem sinais remanescentes indicando fases secundárias para as amostras na forma de pó. Naaz *et al.* [177] descreveram cinco modos Raman ativos: $F_{2g}(1)$, $F_{2g}(2)$ e F_{2g} localizados em 217, 329, 480, 548 e 704 cm^{-1} , respectivamente. No caso do pó da solução sem imersão do suporte do catalisador (MgFe_2O_4 _Pó-S1), considerada com referência para a síntese de ferrita neste trabalho, esses modos são identificados em 217, 319, 468, 537 e 681 cm^{-1} . De acordo com a literatura essas bandas podem ser atribuídas a ferrita de magnésio [178], [179]].

Verifica-se que para os pós no caso da síntese com combustão com suporte fora da solução (FA_{cfs} _Pó) e combustão com suporte na solução (FA_{cds} _Pó), assim como para os catalisadores produzidos (FA_{cfs} , FA_{cds}), existe um ligeiro deslocamento dos modos de Raman relativamente ao observado para a condição de síntese da ferrita de magnésio considerada de referência neste trabalho (MgFe_2O_4 _Pó-S1). Além de que os espectros FA_{cfs} , FA_{cds} , indicaram o modo ativo de baixa intensidade a 537 cm^{-1} e entre 350 e 400 cm^{-1} é possível verificar um sinal de segunda fase (Figura 31). No caso do catalisador FA_{cds} , verifica-se ainda que a intensidade do modo de deslocamento de Raman na região de 700 cm^{-1} é muito inferior ao observado para os restantes materiais.

Os deslocamentos na posição dos modos das ferritas podem ocorrer devido a ordem e desordem do sistema cristalino, a uma transição do espinélio normal para inverso (inversão no espinélio) e também por causa do átomo que está ocupando o sítio tetraédrico (ligação/interação Metal-O) [150]. Porém, na Figura 32. mostra que os há o surgimento de modos ativos entre 350 e 500 cm^{-1} do catalisadores suportados (FA_{cfs} e FA_{cds}). Esses modos podem ser relacionados à alumina [180], [181].

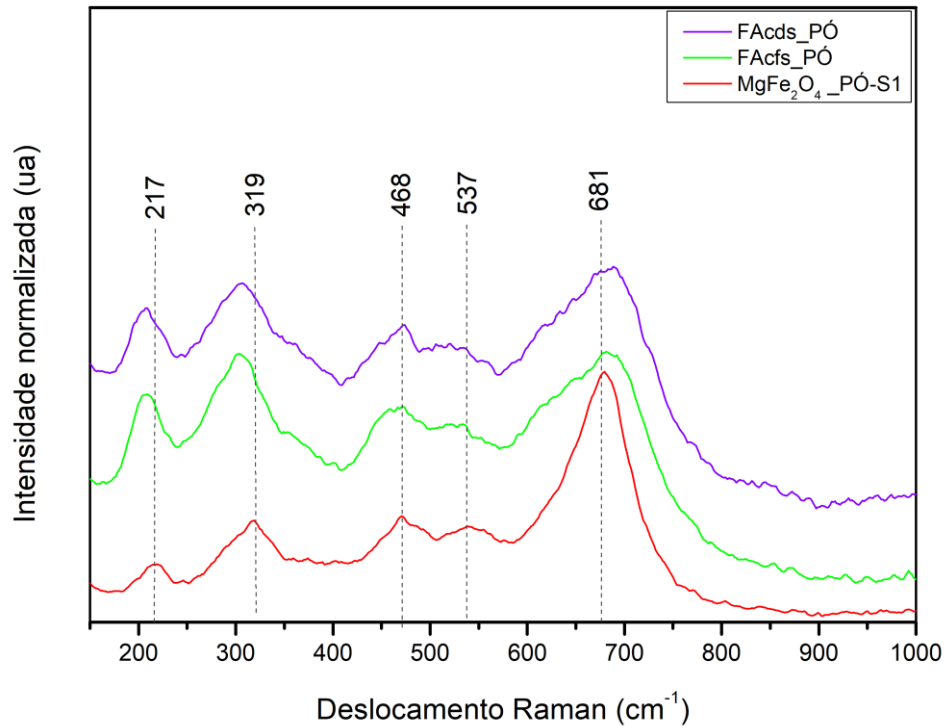


Figura 31 - Espectroscopia Raman das amostras de pó na condição de síntese sem imersão do suporte do catalisador na solução precursora (MgFe₂O₄_Pó-S1), pó da síntese da solução precursora com imersão do suporte do catalisador para o caso de combustão com suporte fora da solução (FA_{cfs}_Pó) e combustão com suporte na solução (FA_{cds}_Pó).

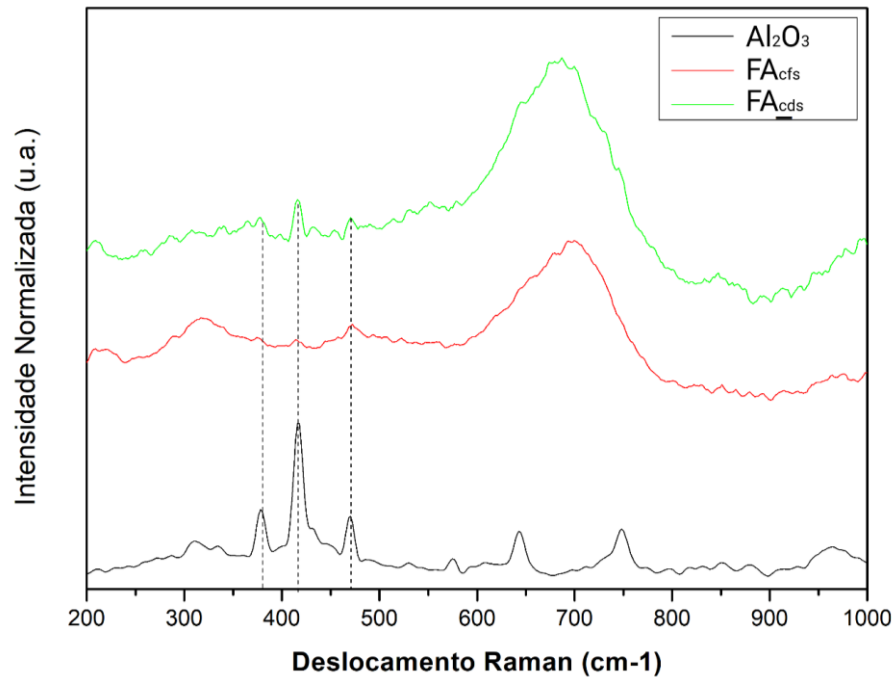


Figura 32 - Espectroscopia Raman das amostras do suporte de alumina (Al_2O_3 (cilindros)) e catalisadores (FA_{cfs} , FA_{cds}).

Os resultados de DRX das amostras de pó da síntese sem imersão do suporte do catalisador na solução precursora (MgFe_2O_4 _Pó-S1), pó da síntese com imersão do suporte do catalisador para o caso de combustão com suporte fora da solução (FA_{cfs} _Pó) e combustão com suporte na solução (FA_{cds} _Pó) são apresentados na Figura 33. Para os três difratogramas é possível observar a presença de uma única fase, que é corresponde a ferrita de magnésio, corroborando com os resultados dos pós analisados por espectroscopia Raman. A fase presente nas três amostras em forma de pó como sintetizado (MgFe_2O_4 _Pó-S1, FA_{cfs} _Pó, FA_{cds} _Pó) encontram-se em concordância com outros estudos que investigaram temperaturas similares de

síntese por combustão em solução da $MgFe_2O_4$ e também analisaram o pó sem tratamento térmico [155], [182].

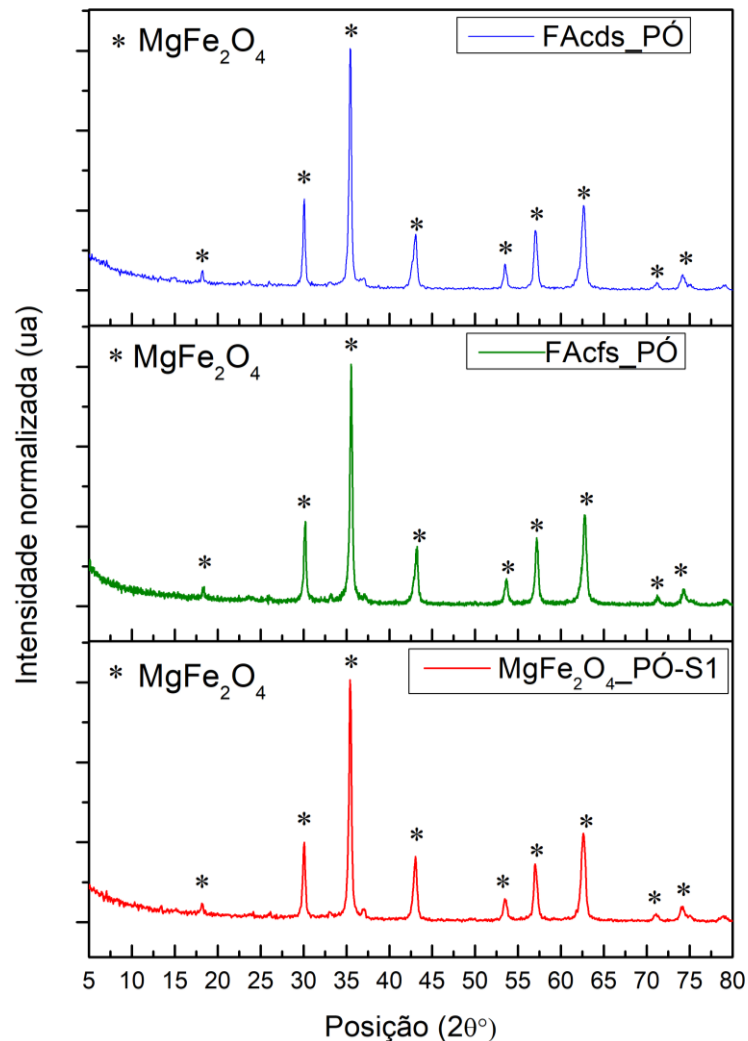


Figura 33 - Espectro de DRX das amostras de pó na condição de síntese da solução sem imersão do suporte do catalisador ($MgFe_2O_4_Pó-S1$), pó da síntese da solução com imersão do suporte do catalisador para o caso de combustão com suporte fora da solução ($FA_{cfs_Pó}$) e combustão com suporte na solução ($FA_{cds_Pó}$)

Os tamanhos dos cristalitos calculados a partir dos dados de difração apresentaram-se análogos para as três amostras de pós. Os valores calculados foram 28nm, 29nm e 29nm para as amostras $MgFe_2O_4_Pó-S1$, $FA_{cfs_Pó}$ e $FA_{cds_Pó}$, respectivamente. Demonstra-se que, mesmo no caso dos tempos mais elevados de aquecimento e agitação da solução de formação da $MgFe_2O_4$, os cristalitos permaneceram em escala nanométrica. De forma geral, a presença de partículas menores na formação dos cristalitos leva a elevadas superficiais. Por outro lado, uma redução do tamanho de cristalito, pode aumentar a coesão do pó, ou seja, uma

aglomeração é causada pela aumento das forças intermoleculares [165] [183],. O resultado deste fenômeno pode ser a explicação para a baixa área superficial específica do pó $MgFe_2O_4$ _Pó-S1.

Na Tabela 7 são apresentados valores de área superficial específica (BET) da $MgFe_2O_4$ na forma de pó da solução de síntese do catalisador, dos cilindros de Al_2O_3 e dos catalisadores FA_{cfs} e FA_{cds} . Observa-se que o pó da solução de síntese apresenta uma área superficial específica ($15,04 \text{ m}^2/\text{g}$) superior à observada para os suportes de alumina ($4,45 \text{ m}^2/\text{g}$) e conseqüentemente também para os dois catalisadores suportados nos cilindros a base de alumina ($5,34$ e $5,68 \text{ m}^2/\text{g}$, para o FA_{cfs} e FA_{cds} , respectivamente). Importa referir que a deposição da ferrita de magnésio aumentou ligeiramente a área superficial específica dos catalisadores face ao observado para o suporte de alumina, o que se pode justificar pela maior área superficial específica dos pós da ferrita de magnésio, então depositados na superfície do suporte. Nesse sentido, visto que diversas forças como as de Van der Waals se tornam variáveis a serem consideradas e podem estabelecer uma relação entre a área de superfície específica da partícula e o tamanho de cristalito [183], o tamanho cristalito da ferrita de magnésio no suporte também deve ser melhor investigado.

Tabela 7 – Área superficial específica (BET) da $MgFe_2O_4$ na forma de pó, dos cilindros de Al_2O_3 e dos catalisadores suportados FA_{cfs} e FA_{cds} .

	$MgFe_2O_4$ (pó)	Al_2O_3 (cilindros)	FA_{cfs}	FA_{cds}
Área superficial específica m^2/g	15,04	4,45	5,34	5,68

Os valores de porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente do suporte de alumina (Al_2O_3) e dos catalisadores FA_{cfs} e FA_{cds} estão descritos na Tabela 8. A porosidade aberta ou aparente descreve os poros que têm acesso à superfície. Essa medida é importante uma vez que esses poros são condutores de material entre o interior e o exterior da estrutura e sua presença está associada propriedades como permeabilidade e área superficial. Os valores médios de porosidade aparente variaram entre 38,89% e 41,41%, sendo os valores mais baixos observados para o catalisador FA_{cfs} e o mais elevado para o catalisador FA_{cds} . Para a absorção de água os valores ficaram na gama de 20,37 a 22,27%, sendo o menor valor referente aos cilindros de alumina e o maior valor obtido para o catalisador FA_{cds} . O ligeiro aumento na porcentagem de absorção de água para o catalisador FA_{cds} pode

ter relação com a maior porosidade aparente e uma explicação possível para estas relações se dá pela maior deposição de pós na superfície deste catalisador. Conseqüentemente, o menor valor de densidade aparente ($1,87 \text{ g/cm}^3$) é verificado para o catalisador FA_{cds} . Contudo, se for levado em consideração os valores de desvio padrão, pode-se concluir que os valores de porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente estão na mesma gama para os três tipos de materiais (suporte de alumina e os dois catalisadores). Ou seja, a impregnação dos suportes de alumina com ferrita de magnésio parece não ter influência quer na porosidade aparente, quer na absorção de água e densidade aparente dos catalisadores desenvolvidos.

Tabela 8 – Porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente do cilindro de Al_2O_3 e dos catalisadores suportados FA_{cfs} e FA_{cds} .

	Al_2O_3 (cilindros)	FA_{cfs}	FA_{cds}
Porosidade aparente (%)	$39,27 \pm 0,50$	$38,89 \pm 1,77$	$41,41 \pm 2,78$
Absorção de água (%)	$20,72 \pm 0,73$	$20,37 \pm 1,31$	$22,27 \pm 2,57$
Densidade aparente (g/cm^3)	$1,89 \pm 0,01$	$1,91 \pm 0,04$	$1,87 \pm 0,1$

Na Figura 34 são apresentadas imagens do aspecto macroscópico de amostras dos suportes de Al_2O_3 (cilindros), catalisadores suportados FA_{cds} e FA_{cfs} , e respectivos suportes e catalisadores suportados após exposição aos vapores do processo de pirólise de biomassa.

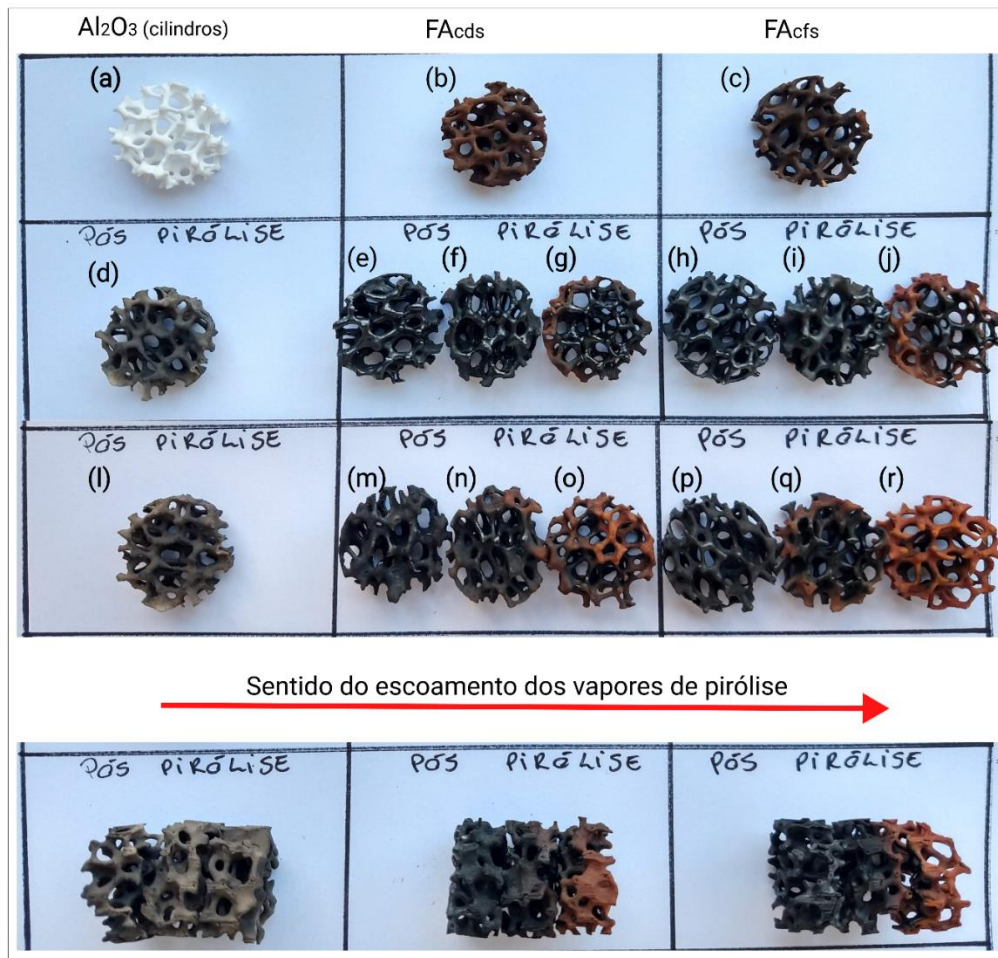


Figura 34 – Aspecto macroscópico de amostras dos suportes de Al_2O_3 (cilindros) (a), catalisadores FA_{cds} e FA_{cfs} produzidos (b,c), e respectivos suporte sem catalisador e catalisador suportado após exposição aos vapores do processo de pirólise de biomassa, respectivamente com a face voltada para o sentido do escoamento dos vapores de pirólise (d para o suporte de alumina, e,f,g para o catalisador FA_{cds} , h,i,j para o catalisador FA_{cfs}) e com a face oposta ao sentido do escoamento dos vapores de pirólise (l para o suporte de alumina, m,n,o para o catalisador FA_{cds} , p,q,r para o catalisador FA_{cfs})

Em cada experimento de pirólise foram utilizados três suportes de alumina ou três cilindros de catalisador suportado colocados em série. Porém, no caso dos suportes de alumina sem catalisador, os três suportes apresentaram o mesmo aspecto macroscópico, e como tal só é apresentado um exemplo de suporte, sendo o primeiro da série com a face exposta no sentido do escoamento dos vapores de pirólise (Figura 34d) e com a face exposta no sentido oposto ao escoamento dos vapores de pirólise (Figura 34l). Observa-se que parece não existir uma diferença significativa entre as duas faces do suporte de alumina exposto aos vapores de

pirólise. Por outro lado, no caso dos catalisadores FA_{cds} e FA_{cfs} foi possível observar diferenças entre cada um dos três cilindros da série, e também para cada cilindro, entre as faces expostas no sentido do escoamento dos vapores de pirólise e nas faces opostas ao sentido do escoamento dos vapores de pirólise.

Por exemplo, para o catalisador FA_{cds} , no primeiro e segundo cilindros (**Figura 35**Figura 34e,f) a face exposta no sentido do escoamento dos vapores de pirólise apresenta uma coloração preta, que pode ser indicativa de deposição de carbono na superfície do catalisador. Porém, a face do terceiro cilindro (Figura 34g) de catalisador já não se encontra completamente recoberta desse material de cor preta. Relativamente às faces opostas ao sentido do escoamento de vapores de pirólise, verifica-se que no caso do primeiro e segundo cilindros (Figura 34m,n) a superfície não se encontra totalmente recoberta de material de cor preta, ou pelo menos não tão recoberta, como o observado para a face exposta no sentido dos vapores de pirólise, e a face do terceiro cilindro (Figura 34o) encontra-se ainda menos recoberta. Além disso, a coloração preta das faces expostas no sentido do escoamento dos vapores de pirólise apresenta um tom mais brilhante quando comparado com a coloração das faces opostas. O aspecto macroscópico das superfícies do catalisador FA_{cfs} segue o padrão observado para o catalisador FA_{cds} , respectivamente, a cor preta brilhante do primeiro e segundo cilindros (Figura 34h,i) na face exposta no sentido do escoamento dos vapores de pirólise, e um menor recobrimento de cor preta na face do terceiro cilindro (Figura 34j) de catalisador. Também para as faces opostas ao sentido do escoamento de vapores de pirólise, verifica-se que no caso do primeiro e segundo cilindros (Figura 34p,q) a superfície não se encontra totalmente recoberta de cor preta, ou pelo menos não tão recoberta, como o observado para a face exposta no sentido dos vapores de pirólise, e a face do terceiro cilindro (Figura 34r) encontra-se somente ligeiramente recoberta. Também a coloração preta das faces expostas no sentido do escoamento dos vapores de pirólise apresenta um tom mais brilhante quando comparado com a coloração das faces opostas. Além disso, verifica-se que para os dois catalisadores FA_{cds} e FA_{cfs} , para o terceiro cilindro, a face oposta ao escoamento dos vapores apresentou uma coloração avermelhada, distinta da cor marrom do catalisador original, sugerindo que pode ter ocorrido a oxidação do catalisador.

Para complementar a Figura 34, na Figura 35 são apresentados as imagens obtidas por lupa (ampliação de 3 a 5x) com detalhe da superfície de algumas das amostras apresentadas na Figura 34.

Conforme referido, a coloração preta observada na superfície dos catalisadores pode ser indicativa da deposição de carbono, tal como é referido na literatura sobre processos de craking de macromoléculas de vapores de pirólise [99], e outros processos de craking catalítico de hidrocarbonetos [101] e está também associado a desativação do catalisador. Este assunto, e a caracterização deste material que se encontra recobrindo a superfície de catalisador será objeto de trabalho futuro, assim como a regeneração do catalisador.

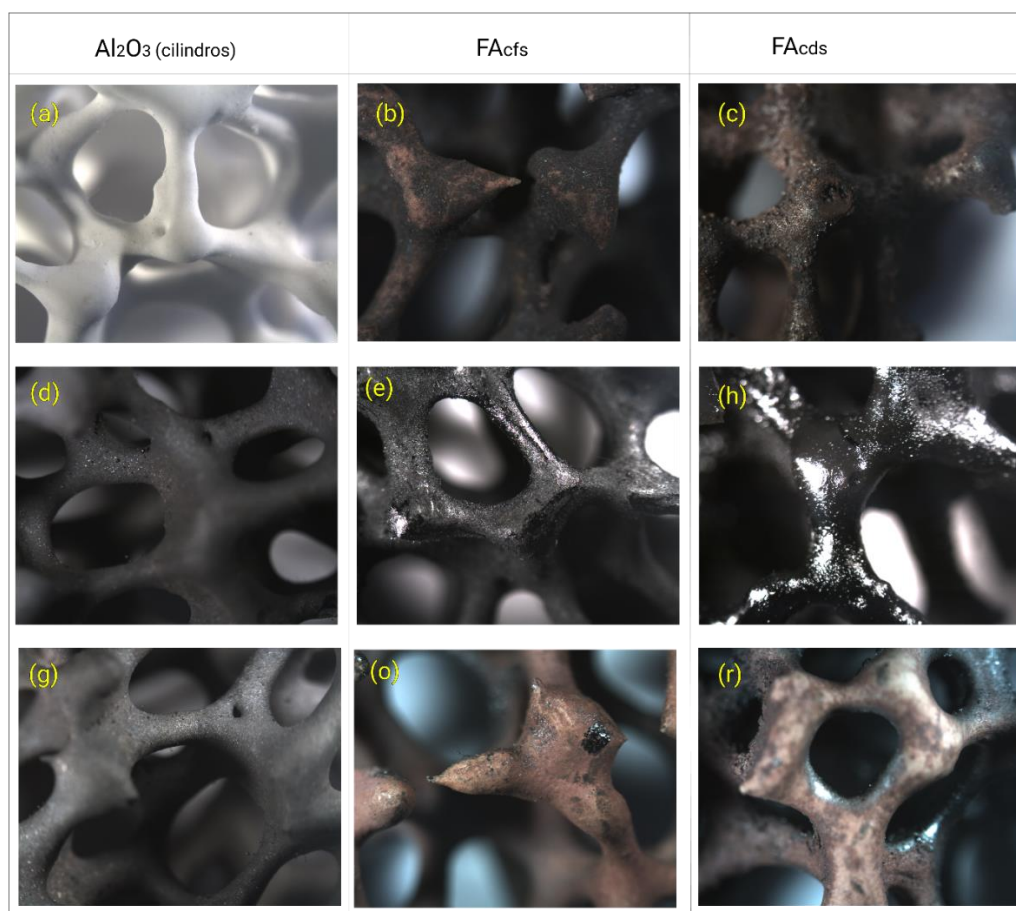


Figura 35 - Imagem obtida por lupa (ampliação de 3 a 5x) com detalhe da superfície das amostras dos suportes de Al₂O₃ (cilindros), catalisadores suportados produzidos, e respectivos suportes e catalisadores suportados após utilização no processo de pirólise. Identificação das imagens de acordo com a Figura 34.

5.2 Resultados das experiências de pirólise térmica e catalítica

Na Figura 36 é apresentado um perfil de temperatura típico registrado durante um experimento de pirólise de biomassa, incluindo a fase de aquecimento a uma taxa de 30 °C/min e a temperatura (patamar) de processo (550 °C). Verifica-se que na fase

inicial do processo ocorre alguma diferença de temperatura entre o interior da biomassa e a parede do reator de quartzo (reator pirólise), e em menor extensão também entre a localização onde se encontra o material catalítico (reator catalítico). Este comportamento, em particular a diferença entre a parede do reator e o interior da biomassa pode ser explicado como resultado de limitações de transferência de calor através das partículas de biomassa. Porém, para temperaturas superiores a cerca de 275 °C observa-se que a temperatura nas três localizações é análoga, o que permite concluir que para temperaturas típicas de pirólise usadas, a biomassa se encontra a uma temperatura uniforme. Além disso, a existência de temperaturas análogas entre a localização da biomassa e a localização do material catalítico permite concluir que o sistema de aquecimento independente, permitiu controlar de forma rigorosa a temperatura de processo pré-definida para a condição de operação de pirólise.

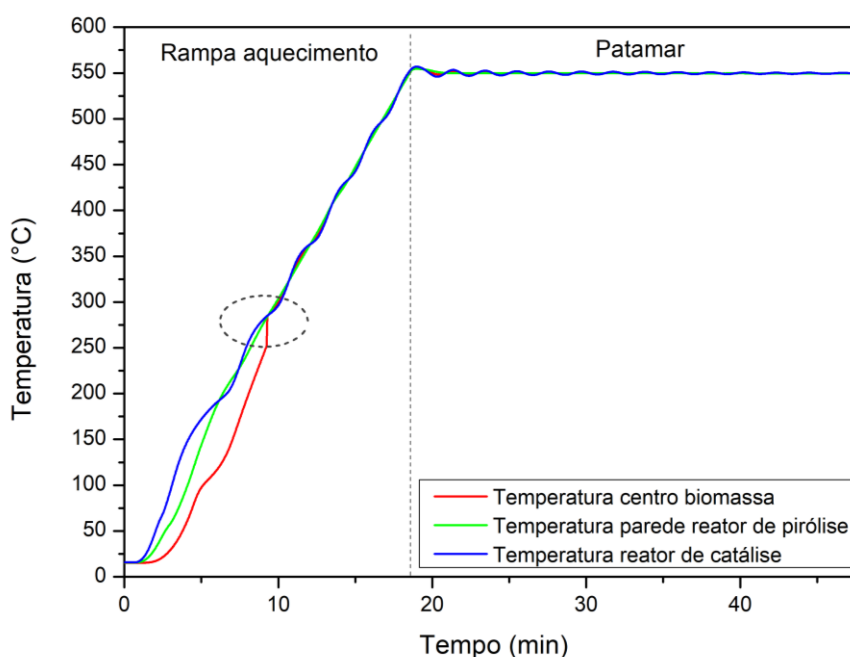


Figura 36 – Perfil de temperatura ao longo tempo durante um experimento de pirólise de biomassa, incluindo a taxa de aquecimento e temperatura (patamar) de processo

Um resumo dos resultados obtidos a partir das análises dos produtos de pirólise térmica e catalítica está apresentado na Tabela 9. Os valores dos resultados da análise gravimétrica dos produtos de pirólise, composição elementar do bio-óleo e conteúdo de água do bio-óleo, representam as médias das três réplicas para cada condição de experimento realizada. Os valores do PCS e PCI são os valores médios

calculados a partir dos resultados das análises elementares e conteúdo de água do bio-óleo, para cada condição de experimento realizada.

Tabela 9 – Valores médios dos resultados de rendimento dos produtos de pirólise, e análises da composição elementar, conteúdo de água e poder calorífico do bio-óleo, para os experimentos de pirólise térmica e catalítica.

	PT	PA	PFA(cds)	PFA(cfs)
Rendimentos (wt.%, base seca)				
Biochar	23,78 ±0,25	23,98 ±0,06	23,67 ±0,17	23,76 ±0,10
Bio-óleo	60,46 ±0,96	59,28 ±0,69	58,50 ±0,50	58,64 ±2,58
Gás	15,76 ±1,06	16,42 ±0,50	17,83 ±0,41	17,61 ±2,65
Composição elementar (wt.%, bio-óleo_{base_seca})				
Carbono (C)	77,29 ±3,08	68,32 ±4,95	77,71 ±1,94	71,29 ±3,52
Hidrogenio (H)	8,64 ±0,31	9,25 ±0,47	9,18 ±0,21	9,25 ±0,16
Nitrogenio (N))	2,17 ±0,41	1,37 ±0,40	1,54 ±0,82	2,4 ±0,39
Oxigênio (O)	11,9 ±2,95	21,07 ±4,88	11,57 ±1,95	17,07 ±3,72
Conteúdo de H₂O (wt.% no bio-óleo)				
Fração pesada	13,04 ±0,06	11,67 ±0,49	13,58 ±0,55	13,53 ±0,58
Fração aquosa	49,18 ±4,28	46,76 ±0,97	49,7 ±0,87	51,27 ±2,16
Poder calorífico da fração pesada do bio-óleo				
PCS MJ/kg bio-óleo (base seca)	36,9 ±1,45	35,21 ±1,12	37,75 ±0,68	35,5 ±1,11
PCI MJ/kg bio-óleo (base tal e qual)	29,93 ±0,79	28,81 ±1,05	30,06 ±0,36	28,19 ±1,13

Os resultados dos rendimentos mássicos do biochar, bio-óleo e gases permanentes dos quatro conjuntos operatórios (PT, PA, PFA_(cds) e PFA_(cdf)) de pirólise são apresentados na Figura 37a e Figura 37b. Os valores são expressos em percentagem de massa relativos à amostra de biomassa em base seca utilizada. Em virtude de a massa dos gases permanente ter sido estimada por diferença, para todos os balanços as somas das frações dos produtos fecham em 100 %, como mostra a Figura 37a.

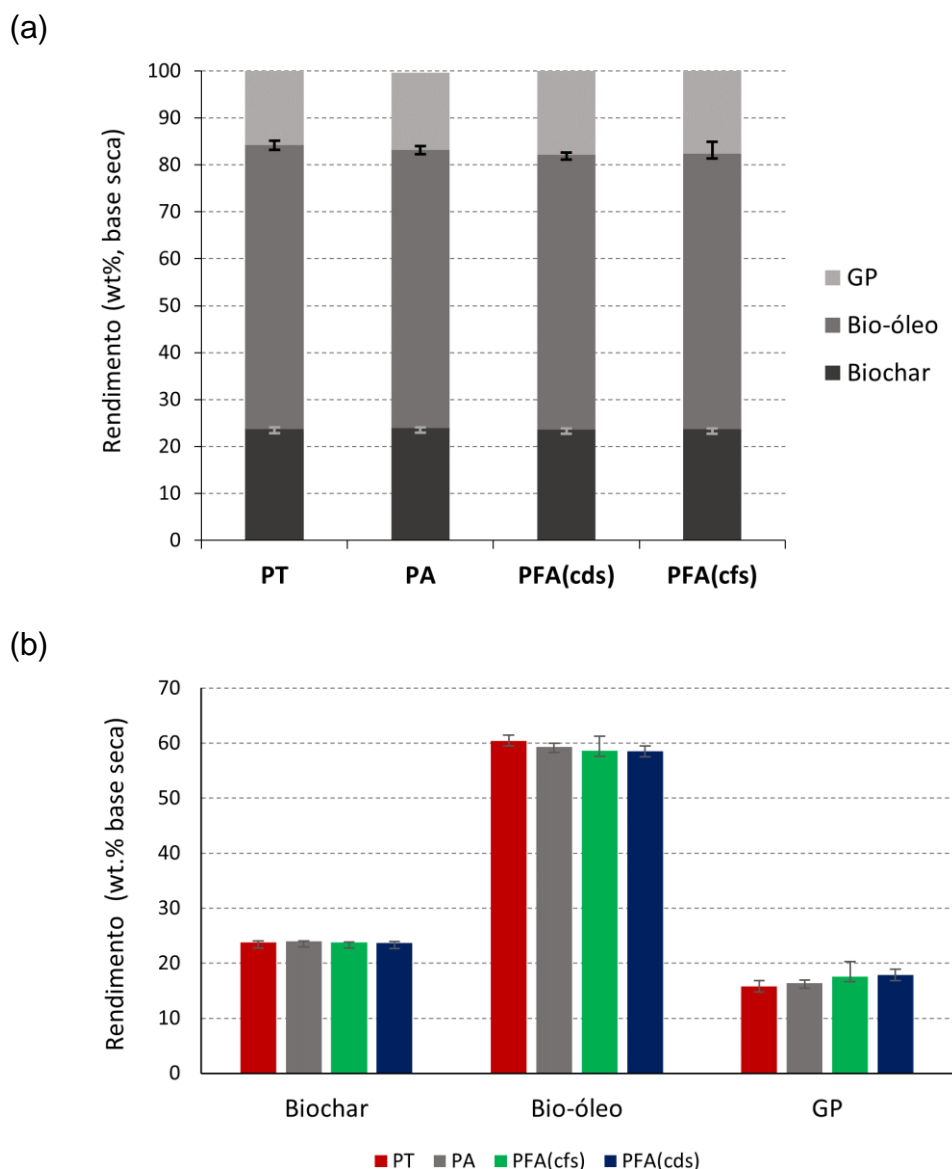


Figura 37 - Análise gravimétrica: rendimentos médios dos produtos de pirólise, biochar, bio-óleo e gases permanentes (GP) da pirólise térmica (PT), pirólise catalítica com alumina (PA), e pirólise catalítica PFA_(cds) e PFA_(cfs). Os valores são expressos em percentagem de massa relativos à biomassa em base seca (wt%, base seca).

Relativamente a produção de bio-óleo, observou-se um decréscimo de aproximadamente 2 wt.% do valor mais elevado para o menor valor de rendimento, entre a pirólise térmica e as duas condições de pirólise catalítica (PFA_(cfs) e PFA_(cds)), respectivamente. Os rendimentos médios de bio-óleo para a pirólise com aplicação dos catalisadores desenvolvidos foram análogos, com valores de 58,5 e 58,6 wt.% para a PFA_(cfs) e PFA_(cds), respectivamente. Isso mostra que os dois catalisadores podem ter influenciado da mesma forma quanto ao rendimento mássico de bio-óleo

produzido. O rendimento de bio-óleo produzido por pirólise catalítica com a aplicação da alumina (PA) foi de 59,3wt.%, valor intermédio quando comparado com os experimentos de PT e PFAs.

O decréscimo na produção de bio-óleo durante a pirólise catalítica (ver Figura 37b), face ao observado na pirólise térmica pode ser interpretado como indicativo de que os catalisadores, na pirólise PA, PFA_(cfs) e PFA_(cds), podem ter promovido a quebra das macromoléculas dos vapores de pirólise em moléculas menores, e conseqüente favoreceu a geração de produtos como H₂O, CO₂, CO, H₂, CH₄, outros hidrocarbonetos leves (C_xH_y). De fato, observa-se que a geração de compostos gasosos designados gases permanentes (CO₂, CO, H₂, CH₄, outros hidrocarbonetos leves (C_xH_y)), por estarem na fase gasosa à temperatura e pressão ambiente, foi superior durante a pirólise catalítica em comparação com a pirólise térmica (ver Figura 37b).

Além disso, na Figura 38, confirma-se uma geração mais elevada de H₂O, tanto nas frações pesadas quanto nas frações aquosas do bio-óleo produzido a partir dos experimentos de pirólise catalítica PAF_(cds) e PAF_(cfs), face a pirólise térmica e a pirólise catalítica PA. De fato, um dos efeitos observados no craqueamento catalítico dos vapores de pirólise é a desoxigenação com formação de H₂O como subproduto no bio-óleo.

No entanto, é curioso observar que, no caso da pirólise catalítica com a aplicação da alumina pura (PA), houve uma redução de 1,9 wt.% do conteúdo de H₂O no bio-óleo face à pirólise térmica e catalíticas (PFA_(cfs) e PFA_(cds)). Tendo em vista os resultados reportados em outros estudos de pirólise catalítica de biomassa [5], [94], em que a Al₂O₃ promoveu a desoxigenação com o aumento da formação de H₂O no bio-óleo, este comportamento aqui observado, terá que ser mais bem investigado em trabalhos futuros.

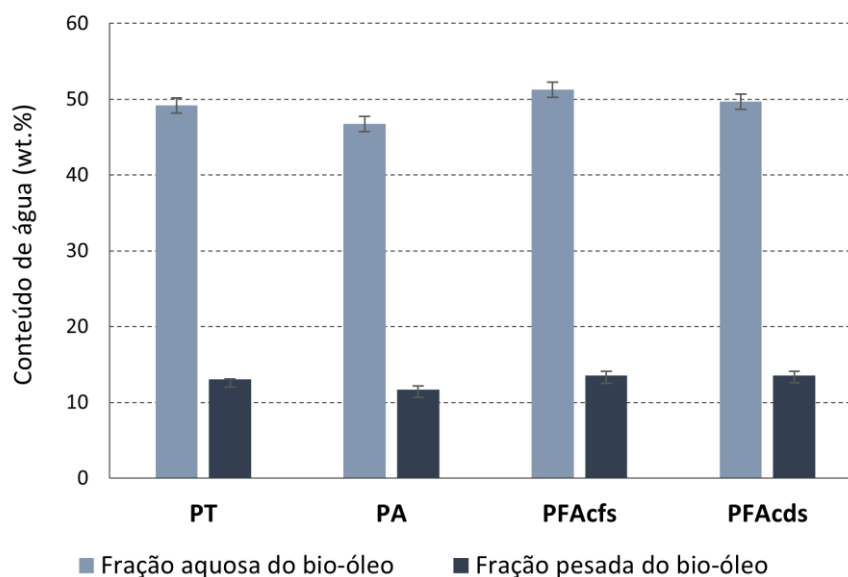


Figura 38 - Conteúdo de água (wt.%) nas frações aquosa e pesada do bio-óleo produzido por pirólise térmica e catalítica.

Comparando o conteúdo de água da fração pesada de bio-óleo produzida por PT com as produzidas pela $PFA_{(cfs)}$ e $PFA_{(cds)}$, não se observa uma variação clara, sendo os valores médios de 13,04, 13,53 e 13,58 (wt.%), respectivamente. No entanto, a fração aquosa da $PFA_{(cfs)}$ apresentou o maior conteúdo de água (51,27 wt. %), enquanto a PT apresentou o menor conteúdo de água (49,18%). De forma geral, os mecanismos de produção de H_2O para as pirólises catalíticas ($PFA_{(cfs)}$ e $PFA_{(cds)}$) parecem ter sido análogos entre elas, com conteúdo de água semelhantes nas duas frações do bio-óleo. Por outro lado, na pirólise catalítica ($PFA_{(cfs)}$ e $PFA_{(cds)}$), ocorreu uma produção de H_2O ligeiramente superior do que na PT e PA.

Foi ainda, analisada a composição elementar da fração pesada do bio-óleo, como mostra a Figura 39, não sendo possível realizar a análise da composição elementar na fração aquosa devido ao conteúdo de H_2O ser superior a 45wt.%. De acordo a informação do técnico responsável pela metodologia, elevados conteúdos de H_2O no óleo não permitem a obtenção de resultados de qualidade e confiáveis.

Relativamente a fração pesada, verifica-se que o conteúdo de carbono (C) no bio-óleo produzido por pirólise térmica (PT) é superior ao conteúdo de carbono produzido na pirólise catalítica PA e $PFA_{(cfs)}$. Por outro lado, verifica-se um aumento da contração de carbono (C) na pirólise catalítica $PFA_{(cds)}$ face a pirólise catalítica PA e $PFA_{(cfs)}$.

Relativamente à concentração de hidrogênio (H) nesta fração do bio-óleo, não se observa uma influência clara dos catalisadores.

Conseqüentemente, em razão da concentração do oxigênio (O) ser determinada por diferença, o seu comportamento é complementar ao comportamento observado para o carbono. Isto é, a concentração de oxigênio durante a pirólise catalítica PA e PFA_(cfs) é superior a concentração observada na pirólise térmica. Para os diferentes catalisadores a concentração de oxigênio diminui do PA para PFA_(cfs) e deste para o PFA_(cds).

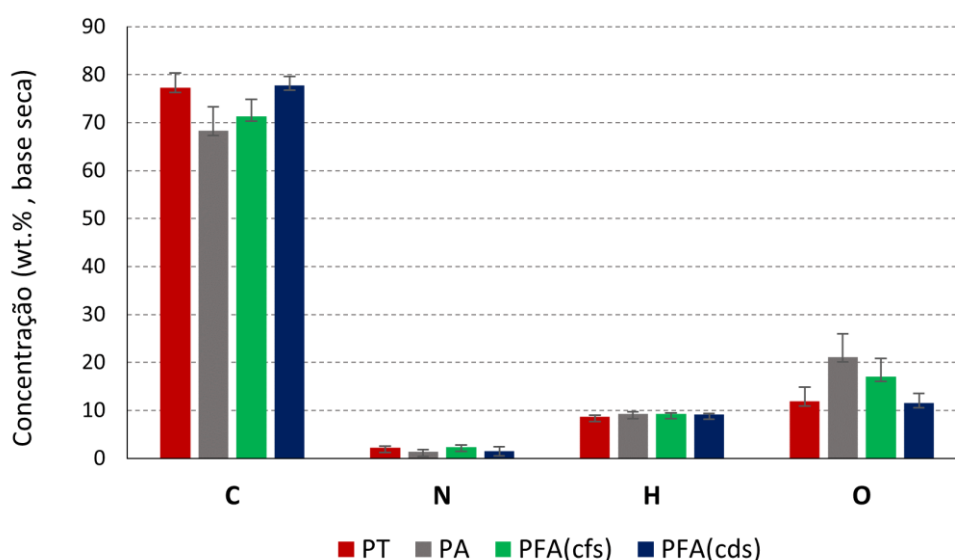


Figura 39 - Concentração elementar CNHO (expresso em wt.%, base seca) na fração pesada do bio-óleo produzido por pirólise térmica e catalítica.

Para uma interpretação adequada de quais os mecanismos que poderiam estar na origem deste efeito dos catalisadores sobre a composição do bio-óleo seria necessário obter-se também a composição elementar da fração aquosa, de forma a compreender em que medida a concentração de C se encontra distribuída pela totalidade da fase líquida e a sua relação com a geração de gases permanentes. No entanto, como não foi possível obter essa informação neste momento, este assunto terá que ser explorado em trabalhos futuros.

Porém, com base na composição elementar foi possível determinar o poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI) da fração pesada do bio-óleo, conforme apresentado na Figura 40.

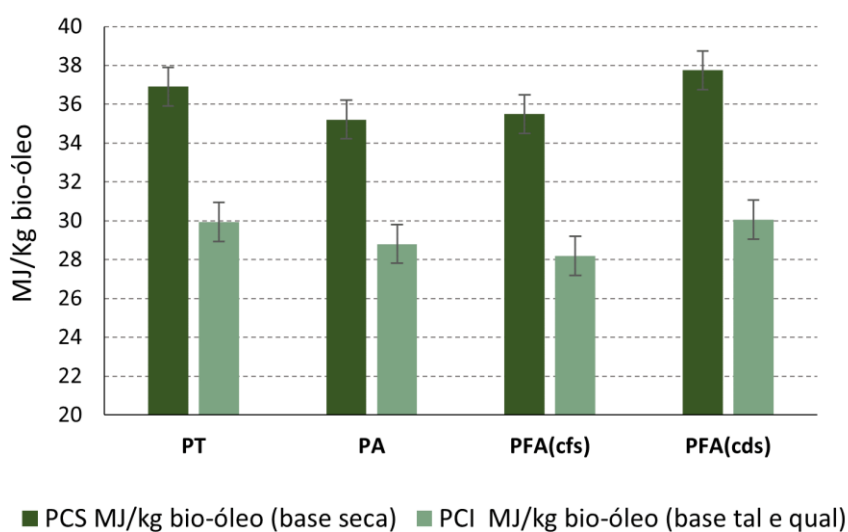


Figura 40 – Poder calorífico superior PCS (expresso em MJ/kg bio-óleo, em base seca) e poder calorífico inferior PCI (expresso em MJ/kg bio-óleo, em base tal e qual) do bio-óleo produzido por pirólise térmica e catalítica.

Verificou-se que o PCS da fração pesada do bio-óleo variou entre 35,21 e 37,75 MJ/kg_{bio-óleo(bs)}, os dois valores menores obtidos para PA e PFA_(cfs), estão relacionados com a menor concentração de carbono no bio-óleo produzido para essas condições de pirólise. Análogo aos resultados do PCS, o PCI das frações pesadas do bio-óleo obtido para PA e PFA_(cfs) apresentaram os menores valores 28,81 e 28,18 MJ/kg_{bio-óleo(btq)}, respectivamente. No caso dos valores de PCS (37,75 MJ/kg_{bio-óleo(bs)}) e PCI (30,06 MJ/kg_{bio-óleo(btq)}) da fração pesada do bio-óleo da pirólise catalítica PFA_(cds), verificou-se um ligeiro aumento em relação aos valores de PCS (36,90 MJ/kg_{bio-óleo(bs)}) e PCI (29,93 MJ/kg_{bio-óleo(bs)}) da PT. Este acréscimo do poder calorífico superior e inferior para a fração pesada do bio-óleo obtido a partir da PFA_(cds) está relacionado com o ligeiro aumento nas concentrações de H e C, uma menor concentração de O, e uma menor concentração de H₂O, para o bio-óleo produzido durante este experimento de pirólise.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho experimental, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- i) A concepção, montagem e operacionalização de um sistema termoquímico para o estudo de pirólise térmica e catalítica de biomassa foi realizada com sucesso. Certamente será possível trabalhar nesse reator com uma vasta gama de matérias primas, tanto para produção de bio-óleo como de biochar.
- ii) O sistema de conversão termoquímica desenvolvido alcançou o objetivo pretendido para produção e coleta de bio-óleo. Visto que, foi possível refinar o processo e obter-se um controle no regime de aquecimento do forno de pirólise.
- iii) Foi possível obter o catalisador ferrita de magnésio (MgFe_2O_4) em escala nanométrica (28nm) e elevada cristalinidade através da síntese por combustão em solução (SCS), utilizando-se ácido maleico como combustível e sem tratamentos térmicos subsequentes a síntese.
- iv) Foi possível sintetizar o catalisador ferrita de magnésio (MgFe_2O_4) diretamente no suporte poroso a base de alumina (cilindros de Al_2O_3), tanto por combustão dos suportes imersos na solução precursora, quanto por combustão fora da solução precursora.
- v) O catalisador MgFe_2O_4 suportado em cilindro poroso a base de Al_2O_3 obtido neste trabalho é um candidato potencial a material catalítico para a produção de bio-óleo, particularmente por apresentar uma estrutura que garante baixa perda de carga no escoamento dos vapores de pirólise.
- vi) Relativamente a produção de bio-óleo, os resultados indicam a influência tanto dos catalisadores suportados como do próprio suporte de alumina. Contudo, para uma interpretação mais adequada dos resultados observados, as atividades catalíticas que podem estar na origem dos efeitos dos catalisadores sobre a composição do bio-óleo, terão que ser melhor analisados em trabalhos futuros.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos na realização do trabalho experimental é possível indicar as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- i) Determinar o tamanho de cristalito das amostras obtidas utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- ii) Investigar a síntese de ferrita de magnésio por combustão em solução utilizando outras razões combustível/oxidante, além de outros combustíveis;
- iii) Analisar o suporte de alumina adquirido da empresa Pyrotek, quanto a composição química/fases presentes, bem como proceder análise de TG/DTA dos mesmos, visando obter subsídios para definição de temperaturas para tratamento térmico do catalisador no suporte.
- iv) Avaliar a influência de tratamento térmico nas características microestruturais da ferrita de magnésio
- v) Investigar outros métodos de síntese do catalisador (ferrita de magnésio) visando aumentar a camada de catalisador no suporte.
- vi) Investigar outras metodologias para obter-se também a composição elementar da fração aquosa do bio-óleo
- vii) Realizar ensaios de pirólise catalítica com outras biomassas.

REFERÊNCIAS

- [1] P. Roy e G. Dias, “Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 77, p. 59–69, set. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.136.
- [2] F.-X. Collard e J. Blin, “A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, p. 594–608, out. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.06.013.
- [3] A. Imran, E. A. Bramer, K. Seshan, e G. Brem, “An overview of catalysts in biomass pyrolysis for production of biofuels”, *Biofuel Research Journal*, vol. 5, nº 4, p. 872–885, dez. 2018, doi: 10.18331/BRJ2018.5.4.2.
- [4] X. Zhang, H. Lei, S. Chen, e J. Wu, “Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review”, *Green Chem.*, vol. 18, nº 15, p. 4145–4169, jul. 2016, doi: 10.1039/C6GC00911E.
- [5] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, A. A. Lappas, e P. A. Pilavachi, “In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor”, *Bioresource Technology*, vol. 102, nº 17, p. 8261–8267, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.06.032.
- [6] X. Lin, Z. Zhang, Z. Zhang, J. Sun, Q. Wang, e C. U. Pittman, “Catalytic fast pyrolysis of a wood-plastic composite with metal oxides as catalysts”, *Waste Management*, vol. 79, p. 38–47, set. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.07.021.
- [7] M. Ibáñez *et al.*, “Identification of the coke deposited on an HZSM-5 zeolite catalyst during the sequenced pyrolysis–cracking of HDPE”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 148–149, p. 436–445.
- [8] L. Atanda *et al.*, “Hybridization of ZSM-5 with Spinel Oxides for Biomass Vapour Upgrading”, *ChemCatChem*, vol. 12, nº 5, p. 1403–1412, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201902023>.
- [9] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press, 2005.
- [10] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass”, *Bioresource Technology*, vol. 83, nº 1, p. 37–46, maio 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.
- [11] R. Spretz, S. G. Marchetti, M. A. Ulla, e E. A. Lombardo, “Fe/MgO Formulations for the Catalytic Combustion of Methane”, *Journal of Catalysis*, vol. 194, nº 2, p. 167–174, set. 2000, doi: 10.1006/jcat.2000.2921.
- [12] J. Recari, C. Berrueco, S. Abelló, D. Montané, e X. Farriol, “Effect of temperature and pressure on characteristics and reactivity of biomass-derived chars”, *Bioresource Technology*, vol. 170, p. 204–210, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.07.080.
- [13] “BEN2020_sp.pdf”. Acessado: jan. 20, 2021. [Online]. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-479/topico-528/BEN2020_sp.pdf
- [14] “Primary energy | Energy economics | Home”, *bp global*. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/primary-energy.html> (acessado jan. 12, 2021).
- [15] “legislacao.anp.gov.br.pdf”. Acessado: jan. 21, 2021. [Online]. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/despachos/2019/agosto&item=desp-621-2019&export=pdf>

- [16] “Gasification of Biomass to Second Generation Biofuels: A Review”, *SINTEF*. <https://www.sintef.no/en/publications/publication/?pubid=946591> (acessado jan. 27, 2021).
- [17] “Good-Practice-Guideines-Bioenergy-Project-Development-and-Biomass-Supply.pdf”. Acessado: jan. 21, 2021. [Online]. Disponível em: <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Good-Practice-Guideines-Bioenergy-Project-Development-and-Biomass-Supply.pdf>
- [18] A. Avelin, J. Skvaril, R. Aulin, M. Odlare, e E. Dahlquist, “Forest Biomass for Bioenergy production – Comparison of Different Forest Species”, *Energy Procedia*, vol. 61, p. 1820–1823, dez. 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.12.221.
- [19] “iba-relatorioanual2019.pdf”. Acessado: dez. 23, 2020. [Online]. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>
- [20] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, e C. G. Vassileva, “An overview of the chemical composition of biomass”, *Fuel*, vol. 89, n° 5, p. 913–933, maio 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [21] A. V. Bridgwater, “Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 51, n° 1, p. 3–22, 1999, doi: 10.1016/S0165-2370(99)00005-4.
- [22] A. Sharma, V. Pareek, e D. Zhang, “Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, p. 1081–1096, out. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.04.193.
- [23] D. Shen, W. Jin, J. Hu, R. Xiao, e K. Luo, “An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 51, p. 761–774, nov. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.06.054.
- [24] D. Mohan, C. U. Pittman, e P. H. Steele, “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review”, *Energy Fuels*, vol. 20, n° 3, p. 848–889, maio 2006, doi: 10.1021/ef0502397.
- [25] H. C. Fitz *et al.*, “Development of a general ecosystem model for a range of scales and ecosystems”, *Ecological Modelling*, vol. 88, n° 1, p. 263–295, jul. 1996, doi: 10.1016/0304-3800(95)00112-3.
- [26] S. Yaman, “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks”, *Energy Conversion and Management*, vol. 45, n° 5, p. 651–671, mar. 2004, doi: 10.1016/S0196-8904(03)00177-8.
- [27] W.-H. Chen, J. Peng, e X. T. Bi, “A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 44, p. 847–866, abr. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.12.039.
- [28] A. K. Hossain e P. A. Davies, “Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 21, p. 165–189, maio 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.12.031.
- [29] A. Demirbas, “Combustion characteristics of different biomass fuels”, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 30, n° 2, p. 219–230, jan. 2004, doi: 10.1016/j.pecs.2003.10.004.
- [30] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, e J. L. Bueno, “Biomass proximate analysis using thermogravimetry”, *Bioresour Technol*, vol. 139, p. 1–4, jul. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.197.
- [31] A. Sanlisoy, H. Melez, e M. O. Carpinlioglu, “Characteristics of the Solid Fuels for the Plasma Gasification”, *Energy Procedia*, vol. 141, p. 282–286, dez. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.11.106.

- [32] Y. D. Singh, P. Mahanta, e U. Bora, “Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production”, *Renewable Energy*, vol. 103, p. 490–500, abr. 2017, doi: 10.1016/j.renene.2016.11.039.
- [33] A. Demirbaş, “Calculation of higher heating values of biomass fuels”, *Fuel*, vol. 76, n° 5, p. 431–434, abr. 1997, doi: 10.1016/S0016-2361(97)85520-2.
- [34] S. A. Channiwala e P. P. Parikh, “A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels”, *Fuel*, vol. 81, n° 8, p. 1051–1063, maio 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(01)00131-4.
- [35] J. Parikh, S. A. Channiwala, e G. K. Ghosal, “A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels”, *Fuel*, vol. 84, n° 5, p. 487–494, mar. 2005, doi: 10.1016/j.fuel.2004.10.010.
- [36] M. Theis, B.-J. Skrifvars, M. Zevenhoven, M. Hupa, e H. Tran, “Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 2: Deposit chemistry”, *Fuel*, vol. 85, n° 14, p. 1992–2001, out. 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2006.03.015.
- [37] M. Zevenhoven-Onderwater, J.-P. Blomquist, B.-J. Skrifvars, R. Backman, e M. Hupa, “The prediction of behaviour of ashes from five different solid fuels in fluidised bed combustion”, *Fuel*, vol. 79, n° 11, p. 1353–1361, set. 2000, doi: 10.1016/S0016-2361(99)00280-X.
- [38] R. J. M. Westerhof, H. S. Nygård, W. P. M. van Swaaij, S. R. A. Kersten, e D. W. F. Brilman, “Effect of Particle Geometry and Microstructure on Fast Pyrolysis of Beech Wood”, *Energy Fuels*, vol. 26, n° 4, p. 2274–2280, abr. 2012, doi: 10.1021/ef201688n.
- [39] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, e A. Gómez-Barea, “Characterization and prediction of biomass pyrolysis products”, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, n° 5, p. 611–630, set. 2011, doi: 10.1016/j.pecs.2011.01.001.
- [40] V. Dhyani e T. Bhaskar, “A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass”, *Renewable Energy*, vol. 129, p. 695–716, dez. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.04.035.
- [41] “2423World_Energy_Assessment_2000.pdf”. Acessado: jan. 26, 2021. [Online]. Disponível em: https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/2423World_Energy_Assessment_2000.pdf
- [42] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 2): conversion technologies”, *Bioresource Technology*, vol. 83, n° 1, p. 47–54, maio 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00119-5.
- [43] E. Lora *et al.*, “Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis”, 2012, p. 411–498.
- [44] Y. Niu, H. Tan, e S. Hui, “Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures”, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 52, p. 1–61, fev. 2016, doi: 10.1016/j.pecs.2015.09.003.
- [45] M. M. Pedroza, J. F. Sousa, G. E. G. Vieira, e M. B. D. Bezerra, “Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1kg/h rotating cylinder reactor”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 105, p. 108–115, jan. 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2013.10.009.
- [46] J. D. Rocha, J. M. Mesa Pérez, e L. A. B. Cortez, “Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa”, *Energia na Indústria de Açúcar e Alcool*, p. 22, 2004.

- [47] O. Masek, F. Ronsse, e D. Dickinson, “Biochar production and feedstock”, in *Biochar in European Soils And Agriculture - Science And Practice*, 2016, p. 17–40.
- [48] A. V. Bridgwater, “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, p. 68–94, mar. 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- [49] X. Hu e M. Gholizadeh, “Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage”, *Journal of Energy Chemistry*, vol. 39, p. 109–143, dez. 2019, doi: 10.1016/j.jechem.2019.01.024.
- [50] E. Silva, R. Vieira, J. Martinez, M. Haikal, M. Rocha, e C. VilasBoas, “Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis”, *Biocombustíveis - Volume 1*, p. 1200, 2012.
- [51] A. V. Bridgwater, “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, p. 68–94, 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- [52] K. B. Cantrell, P. G. Hunt, M. Uchimiya, J. M. Novak, e K. S. Ro, “Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar”, *Bioresource Technology*, vol. 107, p. 419–428, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.084.
- [53] K. M. Qureshi, A. N. Kay Lup, S. Khan, F. Abnisa, e W. M. A. Wan Daud, “A technical review on semi-continuous and continuous pyrolysis process of biomass to bio-oil”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 131, p. 52–75, maio 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.02.010.
- [54] A. V. Bridgwater, “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 91, n° 2, p. 87–102, mar. 2003, doi: 10.1016/S1385-8947(02)00142-0.
- [55] W. N. R. W. Isahak, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo, e T.-Y. Yun Hin, “A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n° 8, p. 5910–5923, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.05.039.
- [56] X. Chen *et al.*, “Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield”, *Fuel Processing Technology*, vol. 196, p. 106180, dez. 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106180.
- [57] G. Özsin e A. E. Pütün, “A comparative study on co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene terephthalate, polystyrene, and polyvinyl chloride: Synergistic effects and product characteristics”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 205, p. 1127–1138, dez. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.09.134.
- [58] D. Meier, B. van de Beld, A. V. Bridgwater, D. C. Elliott, A. Oasmaa, e F. Preto, “State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 20, p. 619–641, abr. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.11.061.
- [59] S.-Y. No, “Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation—A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 40, p. 1108–1125, dez. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.127.
- [60] Z. Yang, A. Kumar, e R. L. Huhnke, “Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, p. 859–870, out. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.05.025.
- [61] P. S. Rezaei, H. Shafaghat, e W. M. A. W. Daud, “Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass

- pyrolysis: A review”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 469, p. 490–511, jan. 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2013.09.036.
- [62] Q. Lu, W.-Z. Li, e X.-F. Zhu, “Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils”, *Energy Conversion and Management*, vol. 50, n° 5, p. 1376–1383, maio 2009, doi: 10.1016/j.enconman.2009.01.001.
- [63] S. Czernik e A. V. Bridgwater, “Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil”, *Energy Fuels*, vol. 18, n° 2, p. 590–598, mar. 2004, doi: 10.1021/ef034067u.
- [64] J. Montoya, B. Pecha, D. Roman, F. C. Janna, e M. Garcia-Perez, “Effect of temperature and heating rate on product distribution from the pyrolysis of sugarcane bagasse in a hot plate reactor”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 123, p. 347–363, jan. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2016.11.008.
- [65] R. J. M. Westerhof *et al.*, “The interplay between chemistry and heat/mass transfer during the fast pyrolysis of cellulose”, *React. Chem. Eng.*, vol. 1, n° 5, p. 555–566, set. 2016, doi: 10.1039/C6RE00100A.
- [66] A. V. Bridgwater, “Catalysis in thermal biomass conversion”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 116, n° 1, p. 5–47, set. 1994, doi: 10.1016/0926-860X(94)80278-5.
- [67] D. Meier e O. Faix, “State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials — a review”, *Bioresource Technology*, vol. 68, n° 1, p. 71–77, abr. 1999, doi: 10.1016/S0960-8524(98)00086-8.
- [68] “Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor | Elsevier Enhanced Reader”. <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0960852408007141?token=82886D07B10AB10B7B7BDAB2EFDCA75D19B5FEC91EE73D939B64B1B1942EFB3775A4CDA9C1426BADF947EAB4C6D6E2E3> (acessado fev. 09, 2021).
- [69] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, e A. D. Jensen, “A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 407, n° 1, p. 1–19, nov. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.08.046.
- [70] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, e Y. Xu, “Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research”, *Energy Conversion and Management*, vol. 48, n° 1, p. 87–92, jan. 2007, doi: 10.1016/j.enconman.2006.05.010.
- [71] B. Scholze e D. Meier, “Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY–GC/MS, FTIR, and functional groups”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 60, n° 1, p. 41–54, jun. 2001, doi: 10.1016/S0165-2370(00)00110-8.
- [72] A. Shihadeh e S. Hochgreb, “Impact of Biomass Pyrolysis Oil Process Conditions on Ignition Delay in Compression Ignition Engines”, *Energy Fuels*, vol. 16, n° 3, p. 552–561, maio 2002, doi: 10.1021/ef010094d.
- [73] H. Zhang *et al.*, “Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres”, *Bioresource Technology*, vol. 102, n° 5, p. 4258–4264, mar. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.12.075.
- [74] A. Oasmaa e E. Kuoppala, “Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 3. Storage Stability of Liquid Fuel”, *Energy Fuels*, vol. 17, n° 4, p. 1075–1084, jul. 2003, doi: 10.1021/ef030011o.
- [75] J.-J. Wang, J. Chang, e J. Fan, “Upgrading of Bio-oil by Catalytic Esterification and Determination of Acid Number for Evaluating Esterification Degree”, *Energy Fuels*, vol. 24, n° 5, p. 3251–3255, maio 2010, doi: 10.1021/ef1000634.
- [76] M. J. Mendes, O. A. A. Santos, E. Jordão, e A. M. Silva, “Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 217, n° 1, p. 253–262, set. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00613-5.

- [77] E. Furimsky, "Catalytic hydrodeoxygenation", *Applied Catalysis A: General*, vol. 199, n° 2, p. 147–190, jun. 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(99)00555-4.
- [78] R. C. Vieira, J. C. Pinto, Biscaia Evaristo C., C. M. L. A. Baptista, e H. S. Cerqueira, "Simulation of Catalytic Cracking in a Fixed-Fluidized-Bed Unit", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, n° 19, p. 6027–6034, set. 2004, doi: 10.1021/ie049781t.
- [79] G. W. Huber e A. Corma, "Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, n° 38, p. 7184–7201, 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200604504>.
- [80] G. Fogassy, N. Thegarid, G. Toussaint, A. C. van Veen, Y. Schuurman, e C. Mirodatos, "Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 96, n° 3, p. 476–485, jun. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.03.008.
- [81] I. Graça, F. R. Ribeiro, H. S. Cerqueira, Y. L. Lam, e M. B. B. de Almeida, "Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 90, n° 3, p. 556–563, ago. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.04.010.
- [82] A. A. Lappas, S. Bezergianni, e I. A. Vasalos, "Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes", *Catalysis Today*, vol. 145, n° 1, p. 55–62, jul. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.07.001.
- [83] F. Frusteri, D. Aranda, e G. Bonura, *Sustainable Catalysis for Biorefineries*. Royal Society of Chemistry, 2018.
- [84] A. de R. Pinho *et al.*, "Fast pyrolysis oil from pinewood chips co-processing with vacuum gas oil in an FCC unit for second generation fuel production", *Fuel*, vol. 188, p. 462–473, jan. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.10.032.
- [85] K. Wang, D. C. Dayton, J. E. Peters, e O. D. Mante, "Reactive catalytic fast pyrolysis of biomass to produce high-quality bio-crude", *Green Chem.*, vol. 19, n° 14, p. 3243–3251, jul. 2017, doi: 10.1039/C7GC01088E.
- [86] F. Jamil, M. M. Ahmad, S. Yusup, e B. Abdullah, "Upgrading of bio-oil from palm kernel shell by catalytic cracking in the presence of HZSM-5", *International Journal of Green Energy*, vol. 13, n° 4, p. 424–429, mar. 2016, doi: 10.1080/15435075.2014.966370.
- [87] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, e A. A. Lappas, "Co-processing bio-oil in the refinery for drop-in biofuels via fluid catalytic cracking", *WIREs Energy and Environment*, vol. 7, n° 3, p. e281, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/wene.281>.
- [88] Y.-T. Cheng, Z. Wang, C. J. Gilbert, W. Fan, e G. W. Huber, "Production of p-Xylene from Biomass by Catalytic Fast Pyrolysis Using ZSM-5 Catalysts with Reduced Pore Openings", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, n° 44, p. 11097–11100, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201205230>.
- [89] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, e M. Olazar, "Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process", *Chemical Engineering Journal*, vol. 207–208, p. 27–34, out. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.06.105.
- [90] J. Aguado, D. P. Serrano, G. San Miguel, M. C. Castro, e S. Madrid, "Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 79, n° 1, p. 415–423, maio 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.11.008.
- [91] F. A. Bezerra, A. L. Figueiredo, A. S. de Araujo, e A. P. de M. A. Guedes, "Pirólise catalítica do PEBD usando como catalisador a vermiculita modificada TT -

- Catalytic pyrolysis of LDPE using modified vermiculite as a catalyst”, *Polímeros*, vol. 26, nº spe, p. 55–59, 2016, doi: 10.1590/0104-1428.1761.
- [92] Y. Wang e J. Wang, “Multifaceted effects of HZSM-5 (Proton-exchanged Zeolite Socony Mobil-5) on catalytic cracking of pinewood pyrolysis vapor in a two-stage fixed bed reactor”, *Bioresource Technology*, vol. 214, p. 700–710, ago. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.05.027.
- [93] J. Li *et al.*, “Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 470, p. 115–122, jan. 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2013.10.040.
- [94] E. F. Iliopoulou, E. V. Antonakou, S. A. Karakoulia, I. A. Vasalos, A. A. Lappas, e K. S. Triantafyllidis, “Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 134, nº 1, p. 51–57, nov. 2007, doi: 10.1016/j.cej.2007.03.066.
- [95] P. R. Bhoi, A. S. Ouedraogo, V. Soloiu, e R. Quirino, “Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 121, p. 109676, abr. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109676.
- [96] J. Jae *et al.*, “Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion”, *Journal of Catalysis*, vol. 279, nº 2, p. 257–268, abr. 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.01.019.
- [97] S. Tan, Z. Zhang, J. Sun, e Q. Wang, “Recent progress of catalytic pyrolysis of biomass by HZSM-5”, *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 34, nº 4, p. 641–650, abr. 2013, doi: 10.1016/S1872-2067(12)60531-2.
- [98] A. Zheng *et al.*, “Effect of crystal size of ZSM-5 on the aromatic yield and selectivity from catalytic fast pyrolysis of biomass”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 383–384, p. 23–30, mar. 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2013.11.005.
- [99] G. Dai, S. Wang, Q. Zou, e S. Huang, “Improvement of aromatics production from catalytic pyrolysis of cellulose over metal-modified hierarchical HZSM-5”, *Fuel Processing Technology*, vol. 179, p. 319–323, out. 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.07.023.
- [100] C. Liu, H. Wang, A. M. Karim, J. Sun, e Y. Wang, “Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, nº 22, p. 7594–7623, out. 2014, doi: 10.1039/C3CS60414D.
- [101] K. Wang, K. Ho Kim, e R. C. Brown, “Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass”, *Green Chemistry*, vol. 16, nº 2, p. 727–735, 2014, doi: 10.1039/C3GC41288A.
- [102] L. Sun, X. Zhang, L. Chen, B. Zhao, S. Yang, e X. Xie, “Comparison of catalytic fast pyrolysis of biomass to aromatic hydrocarbons over ZSM-5 and Fe/ZSM-5 catalysts”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 121, p. 342–346, set. 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.08.015.
- [103] Y. Zhang, P. Chen, e H. Lou, “In situ catalytic conversion of biomass fast pyrolysis vapors on HZSM-5”, *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, nº 3, p. 427–433, maio 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2016.03.014.
- [104] C. Hu, R. Xiao, e H. Zhang, “Ex-situ catalytic fast pyrolysis of biomass over HZSM-5 in a two-stage fluidized-bed/fixed-bed combination reactor”, *Bioresource Technology*, vol. 243, p. 1133–1140, nov. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.011.

- [105] S. D. Stefanidis *et al.*, “Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 196, p. 155–173, nov. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.05.031.
- [106] X. Chen, Y. Chen, H. Yang, W. Chen, X. Wang, e H. Chen, “Fast pyrolysis of cotton stalk biomass using calcium oxide”, *Bioresource Technology*, vol. 233, p. 15–20, jun. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.02.070.
- [107] “Deoxygenation of Bio-oil during Pyrolysis of Biomass in the Presence of CaO in a Fluidized-Bed Reactor | Energy & Fuels”. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef1009605> (acessado maio 21, 2021).
- [108] E. Pütün, “Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst”, *Energy*, vol. 35, n° 7, p. 2761–2766, jul. 2010, doi: 10.1016/j.energy.2010.02.024.
- [109] L. Sun, X. Zhang, L. Chen, B. Zhao, S. Yang, e X. Xie, “Effects of Fe contents on fast pyrolysis of biomass with Fe/CaO catalysts”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 119, p. 133–138, maio 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.03.008.
- [110] X. Zhang *et al.*, “Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors over CaO and Fe(III)/CaO catalysts”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 108, p. 35–40, jul. 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.05.020.
- [111] N. Ozbay, A. S. Yargic, e R. Z. Yarbay Sahin, “Tailoring Cu/Al₂O₃ catalysts for the catalytic pyrolysis of tomato waste”, *Journal of the Energy Institute*, vol. 91, n° 3, p. 424–433, jun. 2018, doi: 10.1016/j.joei.2017.01.010.
- [112] C. Torri, M. Reinikainen, C. Lindfors, D. Fabbri, A. Oasmaa, e E. Kuoppala, “Investigation on catalytic pyrolysis of pine sawdust: Catalyst screening by Py-GC-MIP-AED”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 88, n° 1, p. 7–13, maio 2010, doi: 10.1016/j.jaap.2010.02.005.
- [113] A. Oasmaa e S. Czernik, “Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users”, *Energy Fuels*, vol. 13, n° 4, p. 914–921, jul. 1999, doi: 10.1021/ef980272b.
- [114] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, e A. A. Romero, “Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis”, *ChemSusChem*, vol. 2, n° 1, p. 18–45, 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.200800227>.
- [115] Y. Wang, S. De, e N. Yan, “Rational control of nano-scale metal-catalysts for biomass conversion”, *Chem. Commun.*, vol. 52, n° 37, p. 6210–6224, abr. 2016, doi: 10.1039/C6CC00336B.
- [116] S. Mintova, M. Jaber, e V. Valtchev, “Nanosized microporous crystals: emerging applications”, *Chemical Society reviews*, vol. 44, maio 2015, doi: 10.1039/c5cs00210a.
- [117] Y. Li *et al.*, “Pyrolysis of *Aesculus chinensis* Bunge Seed with Fe₂O₃/NiO as nanocatalysts for the production of bio-oil material”, *Journal of Hazardous Materials*, p. 126012, maio 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126012.
- [118] S. Balasubramanian, P. Wang, R. D. Schaller, T. Rajh, e E. A. Rozhkova, “High-Performance Bioassisted Nanophotocatalyst for Hydrogen Production”, *Nano Lett.*, vol. 13, n° 7, p. 3365–3371, jul. 2013, doi: 10.1021/nl4016655.
- [119] S. Carenco *et al.*, “Nickel phosphide nanocatalysts for the chemoselective hydrogenation of alkynes”, *Nano Today*, vol. 7, n° 1, p. 21–28, fev. 2012, doi: 10.1016/j.nantod.2011.12.003.

- [120] P. Sudarsanam, E. Peeters, E. V. Makshina, V. I. Parvulescu, e B. F. Sels, “Advances in porous and nanoscale catalysts for viable biomass conversion”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, n° 8, p. 2366–2421, abr. 2019, doi: 10.1039/C8CS00452H.
- [121] Z. Gökdai, A. Sinağ, e T. Yumak, “Comparison of the catalytic efficiency of synthesized nano tin oxide particles and various catalysts for the pyrolysis of hazelnut shell”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, n° 3, p. 402–410, mar. 2010, doi: 10.1016/j.biombioe.2009.12.003.
- [122] H. L. Ngo, A. Nuñez, W. Lin, e T. A. Foglia, “Zeolite-catalyzed isomerization of oleic acid to branched-chain isomers”, *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 109, n° 3, p. 214–224, 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/ejlt.200600246>.
- [123] J. Li, B. Xiao, L. Du, R. Yan, e T. D. Liang, “Preparation of nano-NiO particles and evaluation of their catalytic activity in pyrolyzing cellulose”, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 36, n° 1, p. 42–47, fev. 2008, doi: 10.1016/S1872-5813(08)60010-9.
- [124] D. Wang, P. Yang, Q. Ma, Y. Cao, A. Zhang, e B. Huang, “Micro- and nano-structures of iron oxide with tunable morphologies fabricated via solvothermal process”, *CrystEngComm*, vol. 15, n° 44, p. 8959–8965, out. 2013, doi: 10.1039/C3CE41085D.
- [125] S. Tosoni, H.-Y. T. Chen, A. Ruiz Puigdollers, e G. Pacchioni, “TiO₂ and ZrO₂ in biomass conversion: why catalyst reduction helps”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 376, n° 2110, p. 20170056, jan. 2018, doi: 10.1098/rsta.2017.0056.
- [126] K. A. Rogers e Y. Zheng, “Selective Deoxygenation of Biomass-Derived Bio-oils within Hydrogen-Modest Environments: A Review and New Insights”, *ChemSusChem*, vol. 9, n° 14, p. 1750–1772, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201600144>.
- [127] M. Decostanzi, R. Auvergne, B. Boutevin, e S. Caillol, “Biobased phenol and furan derivative coupling for the synthesis of functional monomers”, *Green Chem.*, vol. 21, n° 4, p. 724–747, fev. 2019, doi: 10.1039/C8GC03541E.
- [128] Q. Lu, C. Dong, X. Zhang, H. Tian, Y. Yang, e X. Zhu, “Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 90, n° 2, p. 204–212, mar. 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2010.12.007.
- [129] M. M. Mian e G. Liu, “Sewage sludge-derived TiO₂/Fe/Fe₃C-biochar composite as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of methylene blue”, *Chemosphere*, vol. 215, p. 101–114, jan. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.027.
- [130] X. Bai *et al.*, “Preparation of furfural by catalytic pyrolysis of cellulose based on nano Na/Fe-solid acid”, *Fuel*, vol. 258, p. 116089, dez. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116089.
- [131] F. Guo, X. Jia, S. Liang, N. Zhou, P. Chen, e R. Ruan, “Development of biochar-based nanocatalysts for tar cracking/reforming during biomass pyrolysis and gasification”, *Bioresour. Technol.*, vol. 298, p. 122263, fev. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122263.
- [132] J. C. Védrine, “Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides”, *Catalysts*, vol. 7, n° 11, Art. n° 11, nov. 2017, doi: 10.3390/catal7110341.

- [133] Y. Dong *et al.*, “Application of low-cost Fe-based catalysts in the microwave-assisted pyrolysis of macroalgae and lignocellulosic biomass for the upgradation of bio-oil”, *Fuel*, vol. 300, p. 120944, set. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120944.
- [134] K. Murata, L. Kreethawate, S. Larпкиattaworn, e M. Inaba, “Evaluation of Ni-based catalysts for the catalytic fast pyrolysis of jatropha residues”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 118, p. 308–316, mar. 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.02.014.
- [135] K. Murata, W. Khongwong, S. Larpkattaworn, Y. Liu, M. Inaba, e I. Takahara, “Evaluation of PtPd-modified Zeolite Catalysts (ZSM-5, Beta, USY) for Pyrolysis of Jatropha Waste”, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 57, n° 3, p. 133–145, 2014, doi: 10.1627/jpi.57.133.
- [136] Q. Lu *et al.*, “Experimental study on catalytic pyrolysis of biomass over a Ni/Ca-promoted Fe catalyst”, *Fuel*, vol. 263, p. 116690, mar. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116690.
- [137] L. Dai *et al.*, “Synthesis of iron nanoparticles-based hydrochar catalyst for ex-situ catalytic microwave-assisted pyrolysis of lignocellulosic biomass to renewable phenols”, *Fuel*, vol. 279, p. 118532, nov. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118532.
- [138] G. Dai, S. Wang, Q. Zou, e S. Huang, “Improvement of aromatics production from catalytic pyrolysis of cellulose over metal-modified hierarchical HZSM-5”, *Fuel Processing Technology*, vol. 179, p. 319–323, out. 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.07.023.
- [139] H. Persson, I. Duman, S. Wang, L. J. Pettersson, e W. Yang, “Catalytic pyrolysis over transition metal-modified zeolites: A comparative study between catalyst activity and deactivation”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 138, p. 54–61, mar. 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2018.12.005.
- [140] P. H. Moud, E. Kantarelis, K. J. Andersson, e K. Engvall, “Biomass pyrolysis gas conditioning over an iron-based catalyst for mild deoxygenation and hydrogen production”, *Fuel*, vol. 211, p. 149–158, jan. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.09.062.
- [141] R. N. Olcese, J. Francois, M. M. Bettahar, D. Petitjean, e A. Dufour, “Hydrodeoxygenation of Guaiacol, A Surrogate of Lignin Pyrolysis Vapors, Over Iron Based Catalysts: Kinetics and Modeling of the Lignin to Aromatics Integrated Process”, *Energy Fuels*, vol. 27, n° 2, p. 975–984, fev. 2013, doi: 10.1021/ef301971a.
- [142] N. Sonoyama *et al.*, “Production of chemicals by cracking pyrolytic tar from Loy Yang coal over iron oxide catalysts in a steam atmosphere”, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, n° 4, p. 771–775, abr. 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.09.036.
- [143] S. Karnjanakom *et al.*, “A green method to increase yield and quality of bio-oil: ultrasonic pretreatment of biomass and catalytic upgrading of bio-oil over metal (Cu, Fe and/or Zn)/ γ -Al₂O₃”, *RSC Adv.*, vol. 5, n° 101, p. 83494–83503, set. 2015, doi: 10.1039/C5RA14609G.
- [144] S. Karnjanakom *et al.*, “Selective production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of biomass over Cu or Fe loaded mesoporous rod-like alumina”, *RSC Adv.*, vol. 6, n° 56, p. 50618–50629, maio 2016, doi: 10.1039/C6RA09431G.
- [145] L. Sun, X. Zhang, L. Chen, B. Zhao, S. Yang, e X. Xie, “Effects of Fe contents on fast pyrolysis of biomass with Fe/CaO catalysts”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 119, p. 133–138, maio 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.03.008.

- [146] W. Ahmed, M. R. Noor El-Din, A. A. Aboul-Enein, e A. E. Awadallah, "Effect of textural properties of alumina support on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production via methane decomposition", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 25, p. 359–366, jul. 2015, doi: 10.1016/j.jngse.2015.05.015.
- [147] C. Zhang *et al.*, "Pyrolysis of poplar, cellulose and lignin: Effects of acidity and alkalinity of the metal oxide catalysts", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 134, p. 590–605, set. 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.08.009.
- [148] E. M. de Moura, M. A. S. Garcia, R. V. Gonçalves, P. K. Kiyohara, R. F. Jardim, e L. M. Rossi, "Gold nanoparticles supported on magnesium ferrite and magnesium oxide for the selective oxidation of benzyl alcohol", *RSC Adv.*, vol. 5, n° 20, p. 15035–15041, jan. 2015, doi: 10.1039/C4RA16159A.
- [149] L. G. J. de Haart e G. Blasse, "Photoelectrochemical Properties of Ferrites with the Spinel Structure", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, n° 12, p. 2933, dez. 1985, doi: 10.1149/1.2113696.
- [150] D. Carta *et al.*, "A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe₂O₄ (M = Mn, Co, Ni)", *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 20, p. 8606–8615, maio 2009, doi: 10.1021/jp901077c.
- [151] S. I. Hussein, A. S. Elkady, M. M. Rashad, A. G. Mostafa, e R. M. Megahid, "Structural and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles prepared via EDTA-based sol–gel reaction", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 379, p. 9–15, abr. 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.11.079.
- [152] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, e J. Dobson, "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, n° 13, p. R167–R181, jun. 2003, doi: 10.1088/0022-3727/36/13/201.
- [153] K. A. Mohammed *et al.*, "Infrared and structural studies of Mg_{1-x}Zn_xFe₂O₄ ferrites", *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, n° 4, p. 795–804, fev. 2012, doi: 10.1016/j.physb.2011.12.097.
- [154] J.-G. Paik, M.-J. Lee, e S.-H. Hyun, "Reaction kinetics and formation mechanism of magnesium ferrites", *Thermochimica Acta*, vol. 425, n° 1–2, p. 131–136, jan. 2005, doi: 10.1016/j.tca.2004.06.012.
- [155] S. Da Dalt, "Síntese por combustão em solução de MgFe₂O₄ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética", 2008, Acessado: ago. 10, 2021. [Online]. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/14371>
- [156] K. Júnior e C. Gabriel, "Síntese e caracterização de redes tridimensionais de nanotubos de carbono utilizando o composto catalisador a magnésio-ferrita nanoestruturada", 2017, Acessado: out. 01, 2021. [Online]. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/169769>
- [157] Y.-L. Liu, Z.-M. Liu, Y. Yang, H.-F. Yang, G.-L. Shen, e R.-Q. Yu, "Simple synthesis of MgFe₂O₄ nanoparticles as gas sensing materials", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 107, n° 2, p. 600–604, jun. 2005, doi: 10.1016/j.snb.2004.11.026.
- [158] Y. Huang, Y. Tang, J. Wang, e Q. Chen, "Synthesis of MgFe₂O₄ nanocrystallites under mild conditions", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 97, n° 2, p. 394–397, jun. 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.08.035.
- [159] S. T. Aruna e A. S. Mukasyan, "Combustion synthesis and nanomaterials", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 12, n° 3, p. 44–50, jun. 2008, doi: 10.1016/j.cossms.2008.12.002.

- [160] G. Allaedini, S. M. Tasirin, e P. Aminayi, “Magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by hydrothermal method”, *International Nano Letters*, vol. 5, maio 2015, doi: 10.1007/s40089-015-0153-8.
- [161] M. Srivastava, S. Chaubey, e A. K. Ojha, “Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol-gel and hydrothermal methods”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 118, nº 1, p. 174–180, nov. 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.07.023.
- [162] A. Pradeep, P. Priyadharsini, e G. Chandrasekaran, “Sol-gel route of synthesis of nanoparticles of MgFe₂O₄ and XRD, FTIR and VSM study”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, nº 21, p. 2774–2779, nov. 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.06.012.
- [163] Q. Chen e Z. J. Zhang, “Size-dependent superparamagnetic properties of MgFe₂O₄ spinel ferrite nanocrystallites”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, nº 21, p. 3156–3158, nov. 1998, doi: 10.1063/1.122704.
- [164] C.-P. Liu *et al.*, “Comparative study of magnesium ferrite nanocrystallites prepared by sol-gel and coprecipitation methods”, *J Mater Sci*, vol. 42, nº 15, p. 6133–6138, ago. 2007, doi: 10.1007/s10853-006-1070-z.
- [165] P. Alegre, “SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES TRIDIMENSIONAIS DE NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZANDO O COMPOSTO CATALISADOR A MAGNÉSIO- FERRITA NANOESTRUTURADA”, p. 120, 2017.
- [166] A. P. Garcia, “SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MICROESTRUTURAS E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA”, p. 60.
- [167] V. C. Sousa, A. M. Segadães, M. R. Morelli, e R. H. G. A. Kiminami, “Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics”, *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 1, nº 3, p. 235–241, set. 1999, doi: 10.1016/S1466-6049(99)00036-7.
- [168] B. C. Liu *et al.*, “Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-Mo/MgO catalyst”, *Chemical Physics Letters*, vol. 383, nº 1, p. 104–108, jan. 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2003.10.134.
- [169] “CEN-Tar-Standard-draft-version-2_1-new-template-version-05-11-04.pdf”. Acessado: ago. 07, 2021. [Online]. Disponível em: http://www.eeci.net/results/pdf/CEN-Tar-Standard-draft-version-2_1-new-template-version-05-11-04.pdf
- [170] “CEN/TS 14774-2: 2004 SOLID BIOFUELS - METHODS FOR THE DETERMINAT”. https://infostore.saiglobal.com/en-us/Standards/CEN-TS-14774-2-2004-330195_SAIG_CEN_CEN_759702/ (acessado ago. 08, 2021).
- [171] “CEN/TS 15148: 2005 SOLID BIOFUELS - METHOD FOR THE DETERMINATION”. https://infostore.saiglobal.com/en-us/Standards/CEN-TS-15148-2005-324635_SAIG_CEN_CEN_748582/ (acessado ago. 08, 2021).
- [172] “CEN/TS 14775: 2004 SOLID BIOFUELS - METHOD FOR THE DETERMINATION”. https://infostore.saiglobal.com/en-us/Standards/CEN-TS-14775-2004-335017_SAIG_CEN_CEN_769346/ (acessado ago. 08, 2021).
- [173] “DIN 51733 - Testing of solid mineral fuels - Ultimate analysis and calculation of oxygen content | Engineering360”. <https://standards.globalspec.com/std/10003489/DIN> (acessado ago. 08, 2021).
- [174] S. A. Channiwala e P. P. Parikh, “A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels”, *Fuel*, vol. 81, nº 8, p. 1051–1063, maio 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(01)00131-4.

- [175] V. K. Tripathi e R. Nagarajan, "Magnetically separable, bifunctional catalyst MgFe₂O₄ obtained by epoxide mediated synthesis", *Advanced Powder Technology*, vol. 27, n° 4, p. 1251–1256, jul. 2016, doi: 10.1016/j.appt.2016.04.013.
- [176] L. Gama *et al.*, "Magnetic and structural properties of nanosize Ni–Zn–Cr ferrite particles synthesized by combustion reaction", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 317, p. 29–33, out. 2007, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.04.007.
- [177] F. Naaz, H. K. Dubey, C. Kumari, e P. Lahiri, "Structural and magnetic properties of MgFe₂O₄ nanopowder synthesized via co-precipitation route", *SN Appl. Sci.*, vol. 2, n° 5, p. 808, abr. 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2611-9.
- [178] P. R. Graves, C. Johnston, e J. J. Campaniello, "Raman scattering in spinel structure ferrites", *Materials Research Bulletin*, vol. 23, n° 11, p. 1651–1660, nov. 1988, doi: 10.1016/0025-5408(88)90255-3.
- [179] M. De e H. S. Tewari, "Structural characterization of Mg substituted on A/B sites in NiFe_2O_4 nanoparticles using autocombustion method", *Pramana - J Phys*, vol. 89, n° 1, p. 3, jun. 2017, doi: 10.1007/s12043-017-1394-z.
- [180] P. G. Li, M. Lei, e W. H. Tang, "Raman and photoluminescence properties of α -Al₂O₃ microcones with hierarchical and repetitive superstructure", *Materials Letters*, vol. 64, n° 2, p. 161–163, jan. 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2009.10.032.
- [181] A. Aminzadeh e H. Sarikhani-fard, "Raman spectroscopic study of Ni/Al₂O₃ catalyst", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 55, n° 7, p. 1421–1425, jul. 1999, doi: 10.1016/S1386-1425(98)00312-6.
- [182] H. S. C. O'Neill, H. Annersten, e D. Virgo, "The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe₂O₄) from powder XRD structural refinements and Mossbauer spectroscopy", p. 16.
- [183] E. M. Hotze, T. Phenrat, e G. V. Lowry, "Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment", *J Environ Qual*, vol. 39, n° 6, p. 1909–1924, dez. 2010, doi: 10.2134/jeq2009.0462.