



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS  
PPGER**

**SÍNTESE DE NANOCATALISADOR METÁLICO SUPORTADO EM BIOCHAR  
PARA APLICAÇÕES NA ÁREA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS**

**BRENO ARAÚJO BARBOSA**

**Maracanaú, Ceará**

**2025**

# **SÍNTESE DE NANOCATALISADOR METÁLICO SUPORTADO EM BIOCHAR PARA APLICAÇÕES NA ÁREA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do direito de defesa de dissertação para obter o título de mestre em Energias Renováveis. Área de concentração: Energias Renováveis.

Prof. Orientador: João Carlos da costa Assunção.

**Maracanaú, Ceará**

**2025**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Instituto Federal do Ceará - IFCE  
Sistema de Bibliotecas - SIBI  
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

B238s Barbosa, Breno.

Síntese de Nanocatalisador Metálico Suportado Em Biochar Para Aplicações Em Energias Renováveis / Breno Barbosa. - 2025.  
52 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus Maracanaú, 2025.

Orientação: Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção.

1. Biochar. 2. Dióxido de titânio. 3. Biodiesel. 4. Fotodegradação. I. Título.

CDD 620.91

---

BRENO ARAÚJO BARBOSA

SÍNTESE DE NANOCATALISADOR METÁLICO SUPOSTADO EM BIOCHAR PARA  
APLICAÇÕES NA ÁREA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 08/01/2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção (Orientador)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Daniele Alves Ferreira  
Universidade Estadual do Ceará - UECE

A Deus

Aos meus pais

Aos meus professores

A meus amigos e familiares

E a todos que torcem por mim.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus e depois minha família.

A minha mãe Lucilene, por nunca ter desistido de mim, e por ter me dado todas as oportunidades de seguir trilhando por caminhos certo, por me orientar a sempre fazer o que é certo independentemente das consequências.

Aos meus tios Aurélia e George por me aparem e por sempre terem agido como pais para mim, me incentivando e me guiando para que eu pudesse não somente seguir trilhando o caminho acadêmico, mas também o caminho do bem.

As minhas irmãs e primas por fazerem parte da minha vida, do meu dia a dia e por me segurarem nos momentos a qual um abraço fez toda a diferença.

A minha namorada Ariscarla Fideles, por ter segurado a barra quando tudo parecia sem saída, ter me orientado a não desistir de mim e ter sempre batalhado, vibrado e se alegrado com cada passo que dei em direção ao sucesso deste trabalho, ela foi uma peça fundamental para que eu acreditasse que tudo daria certo.

Ao meu orientador João Carlos por ter acreditado e apostado em mim, neste trabalho. Por ter vibrado a cada conquista e a cada avanço. Por seguir sempre me incentivando e por me mostrar o potencial que é possível se ter quando se busca algo a qual você acredita.

Aos meus amigos de laboratório, Andreia, Janile, Mateus, Edmilson, Gabriel e Caian por estarem sempre comigo, pois foram pessoas a qual sempre pude contar nas dificuldades do dia a dia de laboratório, como também nos momentos que precisei de apoio fora deste espaço. Agradeço a eles por sempre me fazerem acreditar no meu potencial, por não me deixarem desistir, e por me ajudarem a fazer tudo isto dar certo.

Aos amigos do serviço terceirizados do campus IFCE Maracanaú, guardas, tios e tias do auxílio geral, por sempre me ajudarem com problemáticas

de limpeza, ou auxílio com materiais, além de momentos de conversa e descontração que tivemos ao decorrer do tempo pelos corredores do campus.

Aos meus professores de pós-graduação, por todo o conhecimento repassado ao longo desses meses de árduo trabalho e pesquisa, em especial a professora Tathilene e ao professor Alzuir, por terem me mostrado a beleza da escrita científica, além de sua importância.

Aos professores Bruno e Caroline por sempre estarem a disposição para me orientarem em dúvidas sobre análise e por todo apoio, ajudando a traçar o caminho para que eu pudesse sempre prosseguir com minha pesquisa.

Ao LAQAMB, laboratório ao qual foi de importância fundamental no desenvolvimento deste trabalho, assim como no meu desenvolvimento pessoal.

Agradeço de forma singela a todos que fizeram parte desta minha caminhada acadêmica, e que proporcionaram meu desenvolvimento pessoal, profissional e que não foram citados.

“Considero a natureza um vasto  
laboratório químico em que todos os  
tipos de composição e decomposição  
são formados.” (LAVOISIER).

## RESUMO

O aumento da demanda global por energia tem gerado preocupações ambientais, especialmente devido à limitação dos recursos fósseis convencionais. Paralelamente, a poluição industrial tem reduzido significativamente a disponibilidade de água doce para consumo humano. Este trabalho apresenta a síntese de um nanocatalisador de óxido metálico suportado em biochar produzido a partir de sabugo de milho (*Zea mays*), visando aplicações em processos de produção de biocombustíveis e fotodegradação. O biochar foi obtido por pirólise lenta, realizada a 450°C por 2 horas, e posteriormente impregnado com dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). A caracterização do biochar incluiu análise imediata e termogravimétrica, revelando um teor de carbono fixo de 85%, o que contribui para maior liberação de energia e maior durabilidade em processos de conversão energética. A análise estrutural identificou macroporos com tamanhos entre 17,8 a 33,9 µm, além de poros menores no interior de 1,74 a 2,88 µm no interior desses macroporos. Embora o nanocatalisador tenha demonstrado baixa viabilidade para a produção de biodiesel via catálise heterogênea, apresentou-se altamente eficaz no desempenho no processo de fotodegradação, utilizando raios solares como fonte de energia.

**Palavras-chave:** Biochar. Dióxido de titânio. Biodiesel. Fotodegradação.

## ABSTRACT

The increase in global demand for energy has generated environmental concerns, especially due to the limitation of conventional fossil resources. At the same time, industrial pollution has significantly reduced the availability of fresh water for human consumption. This work presents the synthesis of a biochar-supported metal oxide nanocatalyst produced from corn cob (*Zea mays*), aiming at applications in biofuel production and photodegradation processes. The biochar was obtained by slow pyrolysis, performed at 450°C for 2 hours, and subsequently impregnated with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). The characterization of the biochar included immediate and thermogravimetric analysis, revealing a fixed carbon content of 85%, which contributes to greater energy release and greater durability in energy conversion processes. Structural analysis identified macropores with sizes between 17.8 and 33.9 µm, as well as smaller pores inside 1.74 to 2.88 µm inside these macropores. Although the nanocatalyst has shown low viability for the production of biodiesel via heterogeneous catalysis, it was highly effective in the performance of the photodegradation process, using solar rays as an energy source.

**Keywords:** Biochar. Titanium dioxide. Biodiesel. Photodegradation.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO. ....                                                                                                | 16 |
| FIGURA 2: ESTRUTURAÇÃO DO BIOCARVÃO: (A). CRISTALINIDADE DE GRAFITE; (B).<br>AROMATIZAÇÃO APRESENTANDO O E RADICAIS DE CARBONO LIVRES. .... | 20 |
| FIGURA 3: RESUMO DE METODOLOGIA PROPOSTA PARA REALIZAÇÃO DO PROJETO. ...                                                                    | 22 |
| FIGURA 4: MÉTODO DE SÍNTESE DO BIOCHAR. ....                                                                                                | 23 |
| FIGURA 5: SABUGO DE MILHO RECÉM OBTIDO. ....                                                                                                | 24 |
| FIGURA 6: SABUGO DE MILHO SECO, TRITURADO E PENEIRADO. ....                                                                                 | 24 |
| FIGURA 7: BIOCHAR SECO E APTO PARA UTILIZAÇÃO. ....                                                                                         | 25 |
| FIGURA 8: ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO DO BIOCHAR .....                                                                            | 33 |
| FIGURA 9: ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO DO BIOCHAR IMPREGNADO<br>COM OXIDO DE TITÂNIO E DO OXIDO DE TITÂNIO. ....                   | 34 |
| FIGURA 10: MICROGRAFIAS DO BIOCHAR COM E SEM DOPAGEM A DIFERENTES<br>MAGNIFICAÇÕES.....                                                     | 35 |
| FIGURA 11: ESPECTROS POR ENERGIA DISPERSIVA DO BIOCHAR COM E SEM $\text{TiO}_2$ . ...                                                       | 37 |
| FIGURA 12: CURVA DE DEGRADAÇÃO DO BIOCHAR. ....                                                                                             | 38 |
| FIGURA 13: SEPARAÇÃO DOS FOSFATÍDEOS DO ÓLEO. ....                                                                                          | 39 |
| FIGURA 14: ÓLEO DE BABAÇU DEGOMADO. ....                                                                                                    | 40 |
| FIGURA 15: CCD DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU. ....                                                                                | 40 |
| FIGURA 16: VARREDURA DO COMPRIMENTO DE ONDA DO AZUL DE METILENO.....                                                                        | 41 |

## LISTA DE ABREVIATÖES

|                        |                                       |
|------------------------|---------------------------------------|
| <b>AGL</b>             | Ácidos Graxos Livres                  |
| <b>CaO</b>             | Óxido de Cálcio                       |
| <b>CG</b>              | Cromatografia Gasosa                  |
| <b>EDS</b>             | Espectroscopia por Energia Dispersiva |
| <b>FT-IR</b>           | Fourier Transform Infrared            |
| <b>KBr</b>             | Brometo de Potássio                   |
| <b>KOH</b>             | Hidróxido de Potássio                 |
| <b>MEV</b>             | Microscopia Eletrônica de Varredura   |
| <b>N<sub>2</sub></b>   | Gás Nitrogênio                        |
| <b>NaOH</b>            | Hidróxido de Sódio                    |
| <b>O<sub>2</sub></b>   | Gás Oxigênio                          |
| <b>POA</b>             | Processo de Oxidação Avançada         |
| <b>TC%</b>             | Teor de Cinzas                        |
| <b>TCF</b>             | Teor de Carbono Fixo                  |
| <b>TG</b>              | Termogravimetria                      |
| <b>TiO<sub>2</sub></b> | Dióxido de titânio                    |
| <b>TMV</b>             | Teor de Materiais Voláteis            |
| <b>UFC</b>             | Universidade Federal do Ceará         |

# SUMÁRIO

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b>                               | 12 |
| <b>2. REFERÊNCIAL TEÓRICO</b>                      | 15 |
| 2.1. Biodiesel                                     | 15 |
| 2.2. Transesterificação                            | 16 |
| 2.3. Catalisadores                                 | 16 |
| 2.4. Processo de oxidação avançada (POA)           | 17 |
| 2.5. Nanocatalisadores                             | 18 |
| 2.6. Biochar                                       | 19 |
| <b>3. OBJETIVOS</b>                                | 21 |
| 3.1. Objetivo geral                                | 21 |
| 3.2. Objetivos específicos                         | 21 |
| <b>4. METODOLOGIA</b>                              | 22 |
| 4.1. Síntese do Biochar                            | 23 |
| 4.1.1. Pré-tratamento do sabugo de milho           | 24 |
| 4.1.2. Preparo do biochar                          | 25 |
| 4.2. Impregnação de Óxido de Titânio em biochar    | 25 |
| 4.3. Caracterização dos materiais                  | 26 |
| 4.4. Aplicação do catalisador                      | 29 |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                   | 31 |
| 5.1. Preparo do Biochar                            | 31 |
| 5.2. Caracterização do Biochar                     | 32 |
| 5.2.1. Análise imediata                            | 32 |
| 5.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho | 33 |
| 5.2.3. Microscopia eletrônica de varredura         | 35 |
| 5.2.4. Análise termogravimétrica                   | 37 |
| 5.3. Produção de Biodiesel                         | 39 |
| 5.4. Fotodegradação                                | 41 |
| <b>6. CONCLUSÃO</b>                                | 44 |

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda global por energia causa preocupações ambientais devido à disponibilidade limitada de materiais fósseis convencionais. Paralelo a isto a poluição industrial diminuiu a disponibilidade de água doce para usos humanos diretos. Portanto, fornecer água limpa e segura para usos humanos e industriais é desafiador. A maior parte da água do planeta é salgada e menos de 1% dos recursos de água doce do mundo estão disponíveis para o público em geral.

Desta forma o uso de energias renováveis como alternativa tem conseguido atenção nos últimos anos (BURKE; STEPHENS, 2018), como por exemplo o biodiesel, que pode ser considerado um “combustível verde” apresentando propriedades físicas e químicas muito semelhantes aos combustíveis derivados do petróleo (BORUGADDA; GOUD, 2012; P; NALLUSAMY; RAJKUMAR, 2017). Paralelo ao biodiesel o processo de oxidação avançada (POA), utilizando raios solares combinados a catalisadores dopados com óxidos metálicos para tratamento de águas residuais (KHADER et al., 2024), também se mostra um caminho com grande potencial.

O biodiesel pode ser produzido com matérias primas locais, o que facilita o processo, reduzindo a necessidade do petróleo estrangeiro. Além disso, oferece diversas vantagens como renovabilidade, biodegradabilidade e a possibilidade de ser utilizado diretamente em diversos motores a diesel (ALI et al., 2016).

No Brasil segundo a lei nº 13.263, de 23 de março de 2016 é obrigatório a adição de 10% de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final (BRASIL, 2016), sendo que atualmente o teor já chegou a 14%. Apesar da obrigatoriedade, a adição do biodiesel traz uma maior eficiência ao produto final, oferecendo um bom desempenho comparável ao diesel puro (KUMAR; JOSEPH PAUL; JAIN, 2020).

A combustão do biodiesel pode resultar em menos emissões de poluentes atmosféricos, como monóxido de carbono, dióxido de enxofre, material particulado, hidrocarbonetos, entretanto pode apresentar emissões de óxidos de nitrogênio ligeiramente mais elevados (GRABOSKI; MCCORMICK, 1998).

O biodiesel é produzido a partir de óleo vegetal ou gordura animal pelo processo de transesterificação, um processo que é usado para converter ácidos graxos em ésteres (JO et al., 2013), uma reação química de um éster (cadeia grande) e um álcool, com a formação de um novo éster de cadeia curta.

Existem muitos fatores que afetam o processo de transesterificação, como tempo de reação, dosagem de catalisador, razão molar álcool-óleo e temperatura de reação (KUMAR; JOSEPH PAUL; JAIN, 2020).

O uso de nanocatalisadores reduz a poluição, aumenta a atividade catalítica e torna os procedimentos operacionais e simplifica procedimentos operacionais de separação e reutilização dos catalisadores em processos industriais de larga escala (HU et al., 2012).

Paralelamente a isto a utilização de POA (Processos de Oxidação Avançada) são alguns dos mais promissores. O processo destrutivo dos POAs é altamente eficaz na remoção de compostos orgânicos, especialmente da água. Os POAs são caracterizados pela geração de espécies altamente reativas, como radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que têm um potencial redox muito alto (2,8 V). Os processos de oxidação avançados podem consistir em processos químicos, incluindo ozonização, oxidação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a reação de Fenton, oxidação eletroquímica ou fotoquímica e processos fotoquímicos (ALI et al., 2022).

Desta forma o processo de fotocatalise heterogênea mostra-se um método eficaz para o tratamento de águas residuais. KHADER et al., (2024) em seu artigo já menciona a necessidade de utilizar o processo de fotocatalise combinado ao POA. A degradação fotocatalítica tem sido investigada por vários grupos de pesquisa nos últimos anos. O princípio fundamental da fotocatalise é o uso da radiação UV para produzir os radicais necessários para a oxidação com base na excitação do

catalisador usando semicondutores como óxidos metálicos e  $\text{TiO}_2$ , este sendo o fotocatalisador mais estudado (LIM et al., 2011).

Processo de fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  oferece algumas vantagens cruciais, incluindo estabilidade do oxido em água sob irradiação UV, não necessitar de aditivo químico, eficácia para tratamento de soluções contendo baixas concentrações e o baixo custo do  $\text{TiO}_2$ .

Segundo estudos apresentados por Maadhuvilakku e Piraman (2013), nanocatalisadores a base de  $\text{TiO}_2$  apresentaram maiores e melhores rendimentos comparados a nanocatalisadores a base de  $\text{ZnO}$ , na produção de biodiesel com óleo de palma, apresentando taxas de conversão de 98% e rendimento de 92%, mostrando-se bastante eficaz para produção em larga escala.

Paralelo a isto, LIM et al. (2011) relatou a eficácia de remoção de rodamina B entre 70% até a sua remoção total. O processo levou aproximadamente 60 min para remoção completa de azul de metileno, além disso o material apresentou possibilidades de reuso com perda de eficácia de cerca de 10% após o oitavo ciclo de reutilização, mostrando-se um material bastante promissor.

Desse modo o presente trabalho sintetizou um nanocatalisador de óxido metálico impregnado em biochar de sabugo de milho para utilização em processos de produção de biocombustíveis e fotodegradação. O biochar foi produzido por método de pirólise lenta. Quanto ao nanocatalisador foi utilizado  $\text{TiO}_2$ .

O biochar passou por análise imediatas quanto a teor de cinzas e carbono fixo, MEV (microscopia eletrônica de varredura) para que se possa saber as dimensões de poros ou microporos presente em sua estrutura e adesão de óxido metálico.

Por fim ambos os materiais passaram por análise de FT-IR (Fourier Transform Infrared) e foram incorporados por técnicas de impregnação úmida utilizando adaptações quando necessário.

## 2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

### 2.1. Biodiesel

Atualmente a crescente demanda por energia no mundo faz com que o biodiesel seja uma alternativa para a substituição dos combustíveis derivados do petróleo por ser um combustível renovável, biodegradável e por emitir menos poluentes gasosos e materiais particulados, sendo possível sua produção a partir de diversas espécies de plantas oleaginosas, que produzem óleos vegetais como: a soja, algodão, palma, mamona, girassol, canola, entre outros. Gordura animal e óleos residuais de frituras também são uma alternativa (FERRARI; SOLER, 2015). A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel depende principalmente de fatores geográficos (MARROCOS et al., 2019).

Muitos óleos não comestíveis, óleo de *Jatropha* (*Jatropha curcas*), óleo de *Pongamia* (*Millettia pinnata*) e óleo de rícino (*Ricinus communis*), foram explorados para a produção de biodiesel. Dentre os recursos de óleo não comestível, destacou-se o óleo de mamona de baixo custo devido ao seu alto teor de óleo, amplamente cultivado em muitos países tropicais e subtropicais em diferentes condições climáticas sem muita manutenção ou água de alta qualidade (KARMAKAR; DHAWANE; HALDER, 2018; RAMEZANI; ROWSHANZAMIR; EIKANI, 2010).

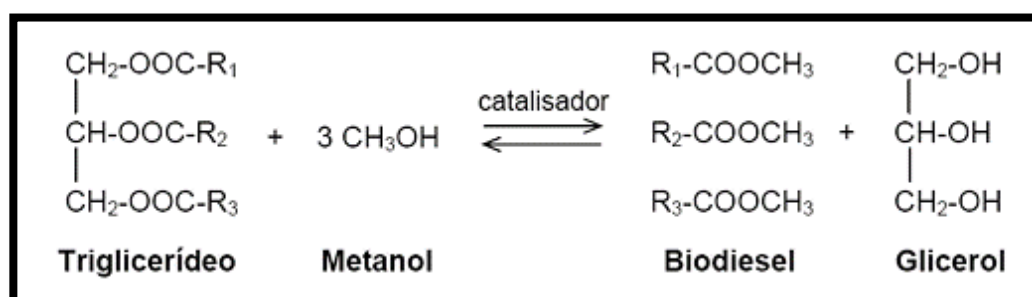
Alguns métodos têm sido investigados para reduzir a alta viscosidade de óleos vegetais e assim, permitir o seu uso em motores diesel sem problemas operacionais, são eles: Uso de misturas binárias com petro-diesel, microemulsificação, hidroesterificação e transesterificação. Sendo a transesterificação o método mais comum (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2018).

## 2.2 Transesterificação

No método de transesterificação o óleo vegetal reage na presença de um catalisador (usualmente uma base), com um álcool (normalmente o metanol, por ser de fácil acesso e possuir baixo custo, além de questões técnicas como a velocidade de reação para produzir os ésteres metílicos correspondentes da mistura de ácidos graxos que é encontrada no óleo vegetal ou na gordura animal (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2018). A Figura 1, ilustra bem a reação de transesterificação para produção de biodiesel.

Dentre os catalisadores, o básico é o mais empregado em virtude do seu rendimento elevado, sendo eles, o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) (MA; HANNA, 1999; REBELO, 2015).

Figura 1: Reação de transesterificação.



Fonte: FERNANDO et al. (2012).

Segundo Christoff (2006), o rendimento no processo de obtenção do biodiesel através de catalise básica por rota metílica obteve aproveitamento de 98% do volume do óleo, e apresentando um rendimento em massa de 85%. Mesmo a catálise básica sendo a rota mais empregada, o rendimento do biodiesel poderia ser otimizado através da catálise ácida.

## 2.3 Catalisadores

O processo de transesterificação pode ser realizado por diferentes catalisadores (homogêneos ou heterogêneos). Os catalisadores

homogêneos incluem ácidos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_4\text{H}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  ou bases de  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{ONa}$  e  $\text{CH}_3\text{OK}$ . Catalisadores heterogêneos atualmente são favorecidos com o objetivo final específico para resolver problemas associados aos catalisadores homogêneos (BETIHA et al., 2016; HOSSEINI; PIERANTOZZI, 2019).

Catalisadores heterogêneos de titânio são geralmente preparados carregando Ti em  $\text{SiO}_2$  ou materiais de carbono (JIA et al., 2019). Nos trabalhos apresentados por GAO et al. (2022), catalisadores a base de titânio e molibdênio foram utilizados para produção de biodiesel a partir de óleo de semente de pião – manso, mostrando-se potencialmente eficientes para produções futuras de biocombustíveis.

## 2.4 Processo de oxidação avançada (POA)

O processo de oxidação avançada (POA) é uma estratégia promissora no tratamento de água, amplamente empregada para a remoção de diversos contaminantes. A eliminação de contaminantes naturais ocorre através da geração de oxidantes fortes, como  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{O}_2$  que reagem com os contaminantes presentes na água (DESCH et al., 2024).

Na última década, a utilização de biochar, tanto em sua forma pura quanto quimicamente modificada, tem despertado um interesse significativo no tratamento de águas residuais contendo poluentes recalcitrantes, com base em Processos Avançados de Oxidação (AOP).

Este crescente interesse é atribuído às propriedades vantajosas do biochar, como sua ampla área superficial específica, baixo custo, estrutura porosa e abundância de grupos funcionais ativos de oxigênio (OFG) em sua superfície. Para garantir o correto destino de resíduos e sua utilização para desenvolvimento de produtos ou processos de valor agregado, diferentes tipos de biomassa de baixo custo e materiais predominantemente carbonáceos são frequentemente empregados na produção de biochar (MOLNAR JAZIĆ et al., 2024).

Os processos avançados de oxidação (POAs) incluem principalmente fotoquímica, eletroquímica, oxidação catalítica, oxidação do ozônio, sistema Fenton ou Photo-Fenton e decomposição ultrassônica, que são amplamente utilizados para remover poluentes orgânicos em águas residuais (WANG; WANG, 2020).

A maioria dos POAs baseia-se na geração in-situ de substâncias altamente reativas, como os radicais hidroxil, que têm a capacidade de oxidar e degradar uma ampla gama de poluentes orgânicos, além de melhorar a biodegradabilidade desses compostos para tratamentos subsequentes. No entanto, os sistemas POA ainda enfrentam desafios, como a eficiência de remoção insatisfatória e a poluição secundária resultante da dopagem de metais (ZHOU et al., 2024a).

A fotocatalise tornou-se um método ecológico que combina as vantagens da catálise e da energia solar sustentável (ZHOU et al., 2024b).

## 2.5 Nanocatalisadores

Os nanomateriais ganharam recentemente uma atenção mundial devido às suas propriedades físicas e químicas incomuns. A alta área de superfície específica e a alta superfície catalítica de materiais nanométricos são favoráveis ao contato com o substrato, o que melhora efetivamente a eficiência da reação de transesterificação (AKIA et al., 2014), além disso, podem ser reutilizados por vários ciclos de reação (CAI et al., 2013; KUNG; KUNG, 2004).

Recentemente a aplicação de óxido de zinco dopado com ferro e  $\text{TiO}_2$  como nanocatalisador para produção de biodiesel a partir de óleo vegetal foi relatado. Os catalisadores mostraram bom desempenho catalítico e podem ser facilmente separados da mistura de reação após a conclusão da reação e podem ser reutilizados para posterior transesterificação (BASKAR; SOUMIYA, 2016; MADHUVILAKKU; PIRAMAN, 2013).

Como alternativa podemos citar o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) que foi adaptado como catalisador heterogêneo devido a ter alta área superficial, característica favorável ao ambiente, não tóxico, não corrosivo e reutilizável (BA-ABBAD et al., 2012). O  $\text{TiO}_2$  tem sido considerado como um catalisador de óxido metálico adequado, e devido ao comportamento químico e térmico estável, acessível e de caráter ácido-base (GONÇALVES et al., 2021).

Estudos atuais demonstram que a adição de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  aumentam a taxa de reação dentro do motor a diesel resultando em menores emissões de gases de combustão (VERMA et al., 2023).

Em seus estudos Di Bitonto et al. (2020a), concluiu que a utilização de  $\text{CaO}$  (Óxido de Cálcio) depositado em estruturas de biochar promoveram uma reação catalítica mais proveitosa no processo de transesterificação, além de possibilitar uma recuperação do catalisador de forma mais simples por um processo de centrifugação e uma recuperação através de um tratamento térmico,  $550^\circ\text{C}$ , 3 h, sob fluxo de  $\text{N}_2$  (Gás Nitrogênio) e reutilizado por três ciclos de reação sem qualquer perda de atividade.

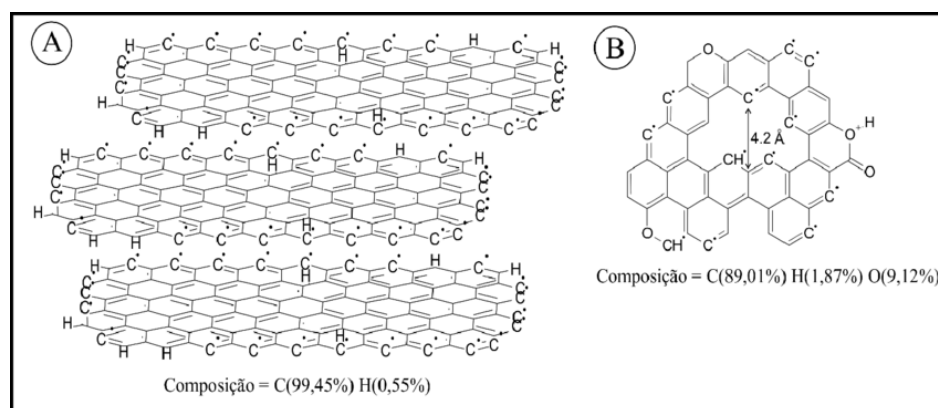
## 2.6 Biochar

Biochar é um material rico em carbono produzido a partir de matéria-prima orgânica sob determinada combustão térmica com oxigênio limitado (LEHMANN; JOSEPH, 2009). Muitos resíduos orgânicos podem ser usados como matéria-prima para a produção de biochar, como resíduos agrícolas e resíduos sólidos urbanos. O biochar tem suas próprias vantagens, como alto teor de carbono, alta capacidade de troca catiônica, grande área de superfície e estrutura de estabilidade (RIZWAN et al., 2016).

Durante a reação pirolítica ocorre a liberação da umidade e voláteis da biomassa, permanecendo a estrutura porosa que retém os compostos aromáticos e grupos funcionais químicos (SETTER, 2019), estas

estruturas podem ser vistas com maiores detalhes na Figura 2. Essas características desejáveis permitem que o biochar seja empregado em diversas aplicações, por exemplo: condicionador de solo, geração de energia e controle de poluição. Embora o elemento principal do biochar seja o carbono (C), ele também contém hidrogênio (H), oxigênio (O), cinzas e resquícios de nitrogênio (N) e enxofre (S) (LIU et al., 2019). Entretanto, a composição elementar do biochar varia conforme a matéria-prima da biomassa e os parâmetros do processo de pirólise lenta (SETTER, 2019).

Figura 2: Estruturação do Biocarvão: (A). Cristalinidade de grafite; (B). Aromatização apresentando O e radicais de carbono livres.



Fonte: CARDOSO JÚNIOR et al., 2022.

O tipo de reator de pirólise, propriedades e características da matéria-prima (tamanho, forma, estrutura) e parâmetros de reação (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de permanência, catalisador e pressão) tem efeitos significativos sobre as propriedades e rendimentos do biochar (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999). Portanto, é possível produzir diferentes tipos de biochar alterando as matérias-primas e os parâmetros de operação de pirólise. Desta forma se torna importante um estudo de variáveis para se ter os melhores resultados.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo geral

Produzir um nanocatalisador a base de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) suportado em biochar para aplicações na área de energias renováveis.

#### 3.2. Objetivos específicos

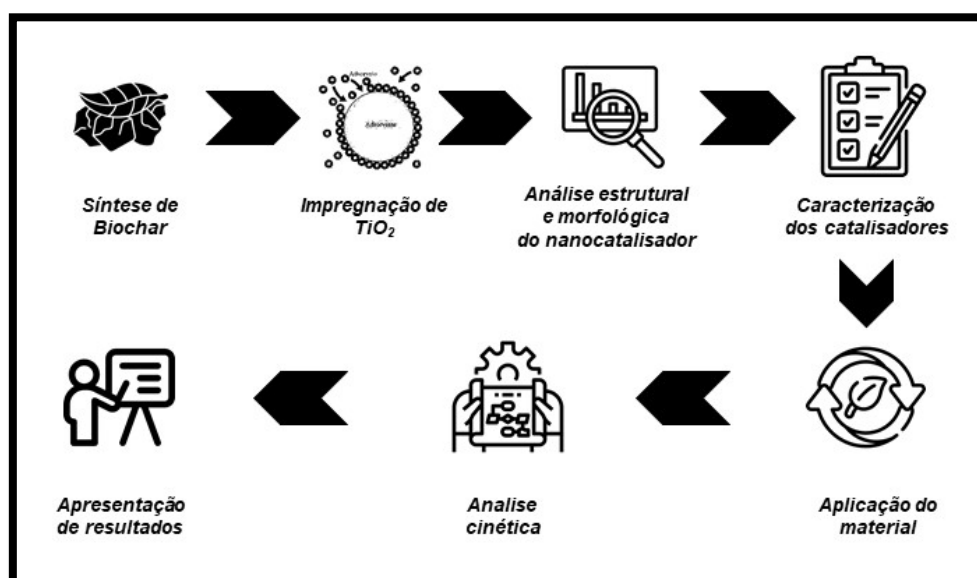
- Produzir biochar através da pirólise do sabugo de milho;
- Caracterizar o biochar;
- Desenvolver um nanocatalisador por impregnação do óxido de titânio em biochar;
- Caracterizar o material pós impregnação;
- Utilizar o catalisador em processo de transesterificação;
- Aplicar o material em processo de fotodegradação.

#### 4. METODOLOGIA

O desenvolvimento da pesquisa se deu em quatro momentos distintos que seguem uma linha de desenvolvimento dependente. A escolha do sabugo de milho como material para suporte foi de decisão pessoal do autor. Desta forma foi iniciado com a síntese de biochar a partir da pirólise lenta do sabugo de milho (*Zea mays*), seguido da impregnação de catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) no suporte (biochar) por processo de impregnação úmida. Com isto prosseguiu-se com as caracterizações dos materiais.

Por fim o nanocatalisador foi testado quanto a sua funcionalidade em dois processos distintos. Como catalisador em transesterificação de bancada, seguindo o método utilizado por (SHABAN et al., 2020), com algumas modificações e uma fotodegradação utilizando a metodologia adaptada de (TANG et al., 2013). O fluxograma abaixo (Figura 3) resume todo o processo proposto para o desenvolvimento do projeto.

Figura 3: Resumo de metodologia proposta para realização do projeto.

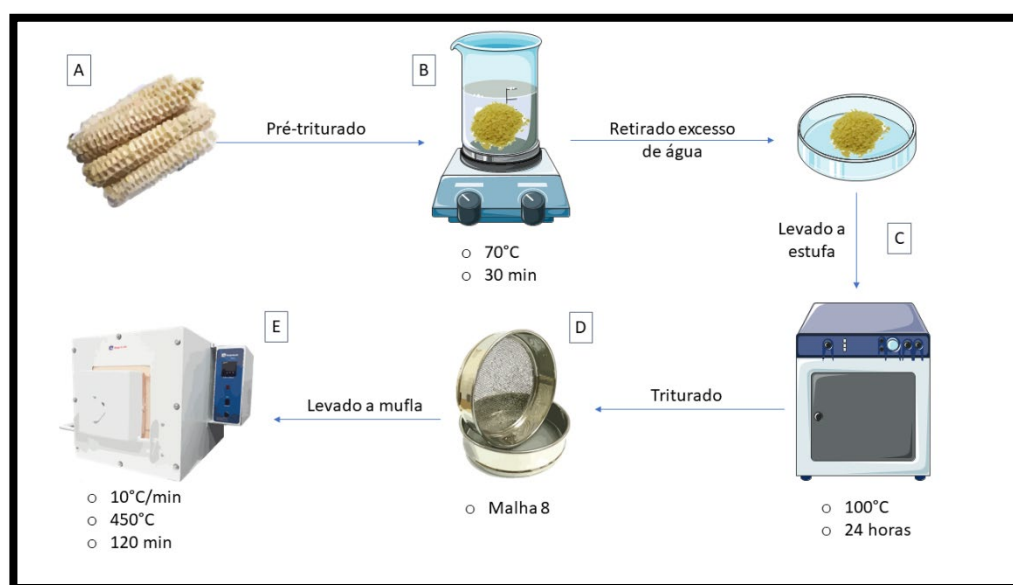


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.1. Síntese do Biochar

O biochar foi produzido a partir do sabugo de milho. O processo segue a metodologia adaptada de Di Bitonto et al. (2020), exposta na Figura 4: A) O sabugo de milho foi pré-triturado a fim de diminuir os tamanhos de suas partes; B) Os particulados do sabugo de milho foram lavados com água deionizada a uma temperatura de 70°C em agitação constante por 30 min; C) O sabugo pré triturado foi levado a uma estufa e seco por 24 horas a uma temperatura de 100°C; D) Após secagem foi triturado e peneirado em malhas de 8 Mesh; E) O material foi submetido a pirólise a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até uma temperatura final de 450°C, por um período de 120 minutos.

Figura 4: Método de síntese do biochar.



Fonte: Elaborado pelo autor

O biochar foi caracterizado através de análise imediata quanto ao Teor de cinzas (TC%) e Teor de materiais voláteis (TMV), assim como Teor de carbono fixo (TCF) seguindo a norma D-1762-84, (ASTM, 2011).

A avaliação da sua morfologia foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quanto à presença de grupos funcionais por espectroscopia no infravermelho (FT-IR).

#### 4.1.1. Pré-tratamento do sabugo de milho

Os sabugos foram adquiridos de uma microempresa de produtos derivados de milho como canjica, pamonha entre outros, localizada no município de Fortaleza, no bairro Mondubim. Os sabugos foram obtidos frescos e sem o milho como mostra a Figura 5.

Figura 5: Sabugo de milho recém obtido.



Fonte: Autor.

O sabugo inicialmente foi pré triturado em uma forrageira manual, seguido de uma lavagem com água deionizada a uma temperatura acima de 70°C sob agitação constante. Em seguida o material foi seco em uma estufa da marca Nova Ética EST. 402, por 24h em uma bandeja de vidro.

Posteriormente o material seco foi triturado em um liquidificador industrial KD Eletro de 800 Wats com rotação de 18000 RPM e peneirado em dimensões de 2,36 mm (8 mesh) como mostra a Figura 6.

Figura 6: Sabugo de milho seco, triturado e peneirado.



Fonte: Autor.

#### 4.1.2. Preparo do biochar

O processo de pirólise foi realizado segundo Di Bitonto et al. (2020) com algumas modificações. O material já peneirado foi transferido para cadinhos de 50 mL de forma alta com tampa e colocado na mufla a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 450°C, onde permaneceu por 120 min. A temperatura máxima foi determinada na análise de Termogravimetria (TG).

Em temperatura ambiente de 26°C, o material foi lavado com água deionizada para retirar excessos de cinzas e posteriormente seco em estufa por 24h a uma temperatura de 100°C onde obteve aspecto visual como mostra a Figura 7. Por fim o material foi reservado em um recipiente de vidro dentro de uma dessecadora.

Figura 7: Biochar seco e apto para utilização.



Fonte: Autor.

#### 4.2 Impregnação de Oxido de Titânio em biochar

Uma solução de dióxido de titânio foi preparada utilizando uma concentração de 10 g/L e aquecida sob agitação constante a uma temperatura de 30°C. Em seguida foi adicionado à solução uma massa de biochar, correspondente a 25% da massa de dióxido de titânio e foi agitada sob temperatura controlada por 45 minutos. Posteriormente o material foi resfriado a temperatura ambiente e lavado.

### 4.3 Caracterização dos materiais

Inicialmente foi realizada uma análise imediata do biochar seguindo a norma D-1762-84, (ASTM 2011), com algumas adaptações. Entre estas análises temos o cálculo de rendimento, teor de materiais voláteis, teor de cinzas e carbono fixo. Além das análises imediatas foi realizada análise quanto a morfologia por MEV e quanto presença de grupos funcionais com o FT-IR.

#### 4.3.1 Rendimento do Biochar

O Biochar foi preparado e os dados de rendimento de massa do método de preparo foram analisados. Este processo é importante para se prever o material produzido mediante a matéria prima disponível inicialmente, podendo-se projetar resultados de forma mais precisa quando houver necessidade de maiores quantidades de biocarvão. Para isto, foram utilizadas análises em triplicatas variando peso e granulometria. O processo quanto a tempo e temperatura mantiveram-se inalteráveis, possibilitando determinar uma média de rendimento de acordo com a Equação 4, para a metodologia de síntese proposta neste trabalho.

$$r(\%) = \frac{mf}{mi} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde; *r* – Rendimento em porcentagem; *mf* – massa final da amostra;  
*mi* – massa inicial da amostra.

#### 4.3.2 Teor de materiais voláteis no Biochar

A determinação de substâncias voláteis é necessária para avaliar as propriedades do carvão, com exceção da água, em relação às substâncias voláteis presentes em temperaturas acima de 850°C. As substâncias voláteis são importantes em termos de saúde e segurança devido ao risco aumentado de combustão espontânea de carvões altamente voláteis.

Para determinação do teor de materiais voláteis (TMV), foi pesado 1g de Biochar em um cadinho de porcelana e levado a mufla por 6 minutos

a 900°C. Posteriormente o material foi levado a uma dessecadora até que atingisse a temperatura ambiente para prosseguir com as análises posteriores.

O teor de materiais voláteis foi calculado a partir da Equação 5:

$$TMV = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: *TMV* – Teor de Materiais Voláteis; *M<sub>i</sub>* – Massa inicial da amostra;  
*M<sub>f</sub>* – Massa final da amostra.

#### 4.3.3 Teor de cinzas do Biochar

Para a determinação do Teor de Cinzas (TC%) foi inicialmente pesado 1g de Biochar em um cadinho de porcelana e levado a mufla por 6 horas a uma temperatura de 750°C.

O teor de cinzas foi calculado a partir da Equação 6.

$$TC = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde: *TC* – Teor de cinzas; *m<sub>f</sub>* – massa final; *m<sub>i</sub>* – massa inicial.

#### 4.3.4 Teor fixo de carbono no Biochar

Segundo Nones et al. (2015), o “grau de pureza” do carvão pode ser mensurado a partir do teor de carbono fixo (TCF) presente no material, sendo este inversamente proporcional ao seu rendimento. Este sendo considerado uma das características mais importantes para qualificar o carbono quanto ao seu uso energético.

O TCF foi calculado neste trabalho seguindo a Equação 7.

$$TCF = 100 - (TMV + TC) \quad (\text{Equação 7})$$

#### 4.3.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é um método utilizado para identificar grupos funcionais presentes em diversas moléculas. Cada faixa do espectro apresentado pela técnica corresponde a um determinado grupo funcional seguindo algumas variações de movimentações de uma molécula, sendo estas torções ou alongamentos de ligações (ZOJAJI; ESFANDIARIAN; TAHERI-SHAKIB, 2021).

O FT-IR foi realizado em parceria com a Central Analítica da Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará (UFC), utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr). A análise foi realizada em um intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.6 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A porosidade do biochar desenvolvido nesta pesquisa é importante para se obter características relevantes na construção de um suporte para o  $\text{TiO}_2$ , visto que a área superficial do suporte é diretamente proporcional a quantidade de material possível de impregnação.

Desta forma foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura na central analítica da UFC. As amostras foram analisadas morfológicamente quanto a dimensões de poros e adsorção de material.

#### 4.3.7 Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica convenientemente utilizada para estudar os mecanismos de degradação e para a determinação dos parâmetros cinéticos de pirólise de diversos materiais e outros processos de conversão termoquímica (CARRIER et al., 2011).

A análise termogravimétrica foi realizada em parceria com o Instituto Federal do Ceará campus de Fortaleza, seguindo a metodologia aplicada por (ZHANG et al., 2018), com algumas modificações quanto a rampas de aquecimento e temperatura.

Foram realizadas análise com três rampas de aquecimento, 10°C/min, 20°C/min e 30°C/min, com a finalidade de observar os eventos térmicos e a influência da velocidade de aquecimento na síntese do biochar.

#### 4.4 Aplicação do catalisador

O catalisador preparado foi utilizado em duas finalidades distintas, uma transesterificação utilizando óleo de coco babaçu e uma fotodegradação do azul de metileno em soluções aquosas.

##### 4.4.1 Produção de Biocombustível

O processo de aplicação do catalisador na produção de biodiesel ocorreu por meio de uma transesterificação heterogênea, sendo o biochar impregnado com óxido de titânio o catalisador utilizado. Para este processo foi utilizado uma metodologia adaptada de Moreira (2017), desde o processo de degomagem do óleo até a produção do biocombustível.

Para a degomagem do óleo o método de referência foi seguido sem qualquer alteração, porém para a produção do biodiesel foi utilizado 1g de óleo de babaçu previamente degomado, 20% em massa de catalisador heterogêneo e 30 mL de álcool metílico. O material foi agitado a 180 RPM por um período de 180 minutos em um misturador com temperatura ajustada a 60°C.

Para o controle do processo foram utilizados dois tipos de catalisadores. A catálise básica convencional com Hidróxido de sódio P.A, e com biochar-TiO<sub>2</sub>. O método básico convencional objetivou produzir um padrão do biodiesel para facilitar a identificação dos produtos da reação de transesterificação com biochar-TiO<sub>2</sub> através de uma metodologia de identificação simples como a cromatografia em camada delgada.

Após a produção de biodiesel por processo de transesterificação com catalisador heterogêneo, o mesmo foi analisado quantitativamente

por meio de cromatografia gasosa e qualitativamente por meio de espectrometria de massa (CG-EM).

#### 4.4.2 Fotodegradação

Para o processo de fotodegradação foi utilizado processo oxidativo avançado (POA), utilizando luz solar como fonte renovável de energia. A tecnologia avançada de oxidação tem muitas virtudes evidentes, como taxa de reação rápida, amplo escopo de aplicação e a capacidade de degradar supremamente substâncias orgânicas (DU et al., 2017).

Embora uma das substâncias mais simples e utilizadas para análise de fotodegradação seja o azul de metileno, segundo Desch et al. (2024), o azul de metileno pode levar a uma análise errônea de fotodegradação, visto que o mesmo pode ser degradado até mesmo sem exposição a luz.

Para isto foi realizado experimentos de referência para analisar a taxa de degradação escura, sem exposição a luz, para que se possa subtrair da degradação utilizando a luz solar como elemento chave.

Este estudo tem como foco analisar a eficiência do catalisador de biochar impregnado com  $\text{TiO}_2$  na degradação do azul de metileno, considerando o impacto da adsorção como um fator relevante. Para isso, foram realizadas análises de referência comparando dois tipos de biochar: um sem a presença de dióxido de titânio e outro impregnado com  $\text{TiO}_2$ , permitindo uma avaliação precisa da contribuição de cada material no processo.

Inicialmente foi realizada uma varredura em um espectrofotômetro de marca Shimadzu, modelo UV-1900 para determinar o comprimento de onda para análise do azul de metileno. Em seguida uma curva de calibração foi preparada utilizando azul de metileno nas concentrações de 1, 3, 5, 8, 10, 12 e 15 ppm. A curva de calibração não utilizou maiores valores de concentração visto que sofreu uma limitação por parte do equipamento que após este valor não ofereceu valores de leituras confiáveis. Posteriormente, a degradação à escuro, sem presença de luz,

foi realizada utilizando soluções de azul de metileno de 10, 25 e 50 ppm e analisada quanto a absorção no espectrofotômetro.

Pode-se observar que existem pontos de análise com valores maiores que os da curva de calibração. Este processo se faz necessário visto que se tem uma absorção de material, logo a concentração analisada deverá ser menor que a concentração inicial. Com isto, foi utilizado quantidades excedentes de material.

Determinado os valores de absorção do azul de metileno e a taxa de degradação no escuro, o material foi submetido a duas análises independentes. A primeira foi a análise de degradação com luz solar utilizando 6 amostras com 25 mL de azul de metileno, destas amostras, 3 contendo 10 ppm de concentração e as outras 3 com 50 ppm. As soluções foram colocadas em vãos de 30 mL e acrescentado 0,25 g das seguintes amostras em cada vaio: Biochar e óxido de titânio (Bio-Ti), apenas biochar (Bio) e uma amostra em branco (B), sem a presença de nenhum material. Esta análise foi realizada no IFCE campus de Maracanaú (3°52'20.0"S 38°36'41.1"W), no horário de 10 horas da manhã do mês de outubro, por um período de 120 min com agitação constante.

A segunda foi uma análise de cinética de degradação do material, para isto 500 mL de uma solução de 20 ppm de azul de metileno foi preparada e adicionada 5 g de Biochar com dióxido de titânio. Esta solução foi colocada nas mesmas condições da análise anterior e retirada uma alíquota de 5 mL a cada 10 min para uma leitura em espectrofotômetro. Este processo foi realizado até que não existisse mais variação no valor de absorbância.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Preparo do Biochar**

O rendimento calculado com base na Equação 4, obteve-se uma média de rendimento de aproximadamente 19,5%, independente da

massa utilizada. Desta forma foi possível estabelecer uma metodologia padrão a qual foi utilizada para as sínteses posteriores.

## 5.2 Caracterização do Biochar

### 5.2.1 Análise imediata

A análise imediata realizada no biochar do sabugo de milho (Tabela 1) complementaram os resultados observados quanto ao rendimento calculado a partir da Equação 4, uma vez que o Teor de Materiais Voláteis (TMV) somados ao quantitativo de rendimento representam o valor total do material utilizados na produção.

Os resultados deste trabalho levaram em consideração a comparação com os trabalhos de SILVA; ATAÍDE, (2019) e de SAMPAIO et al., (2017), trabalhos que tem a linha de pesquisa semelhante ao da pesquisa aqui apresentada.

O resultado do teor de cinzas (TC%) mostra que o carvão do sabugo de milho está próximo a carvões vegetais obtidos de outros tipos de resíduos, assim como estipula Sampaio et al. (2017), que um carvão de boa qualidade não pode ultrapassar os 4% de teor de cinzas.

Tabela 1: valores das análises imediatas

| RESULTADOS |         |        |         |
|------------|---------|--------|---------|
| ANÁLISE    | TMV (%) | TC (%) | TCF (%) |
| BIOCHAR    | 81,44   | 3,33   | 88,4    |
| REFERÊNCIA | 83,11   | 1,8    | 15,27   |

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Referente ao teor de carbono fixo (TCF), a amostra obteve uma proporção acima de 85%. Em seus estudos Brand et al. (2015) relataram que o teor de carbono fixo é uma propriedade importante que avalia a quantidade de carbono que fica retido na forma sólida após um processo de pirólise e isto se relaciona diretamente com a estabilidade do carvão e

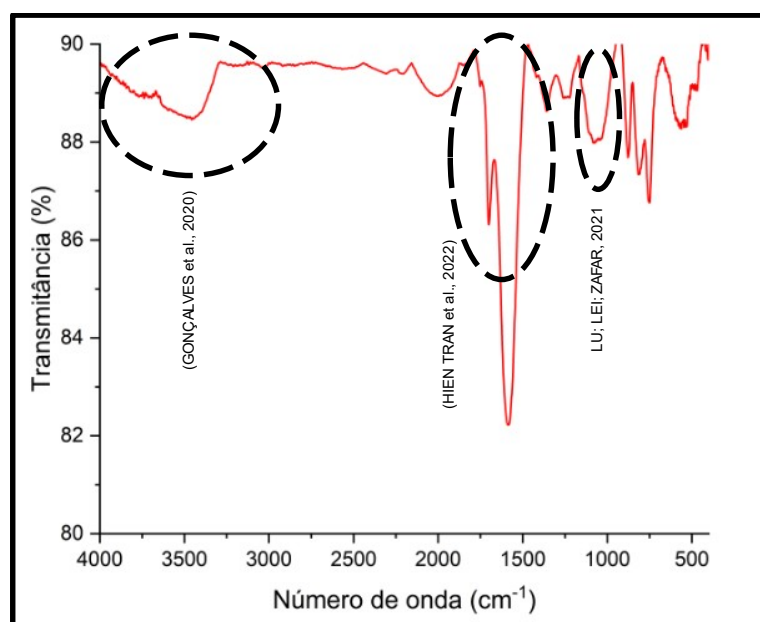
seu valor energético. Assim maiores valores de carbono fixo podem proporcionar uma maior liberação de energia e maior tempo de resistência dentro do recipiente de conversão energética, o que agrega em uma menor demanda de material.

### 5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica bastante utilizada para a identificação de grupos funcionais presentes nas moléculas (OSWALDO SALA, 2011).

A Figura 8 revela pico de absorção próximo a  $3450\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuído ao estiramento das ligações O-H de álcoois e/ou fenólicos presentes no biochar (GONÇALVES et al., 2020). Picos de vibrações características na estrutura do biochar estão presentes em  $1696$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem respectivamente, a C=O e C=C de moléculas aromáticas (HIEN TRAN et al., 2022). Os picos presentes abaixo de  $1500\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos a dobramentos C-H e a estiramentos C-O, como em  $1230$  e  $1052\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (LU; LEI; ZAFAR, 2021).

Figura 8 – Espectro de absorção no infravermelho do biochar

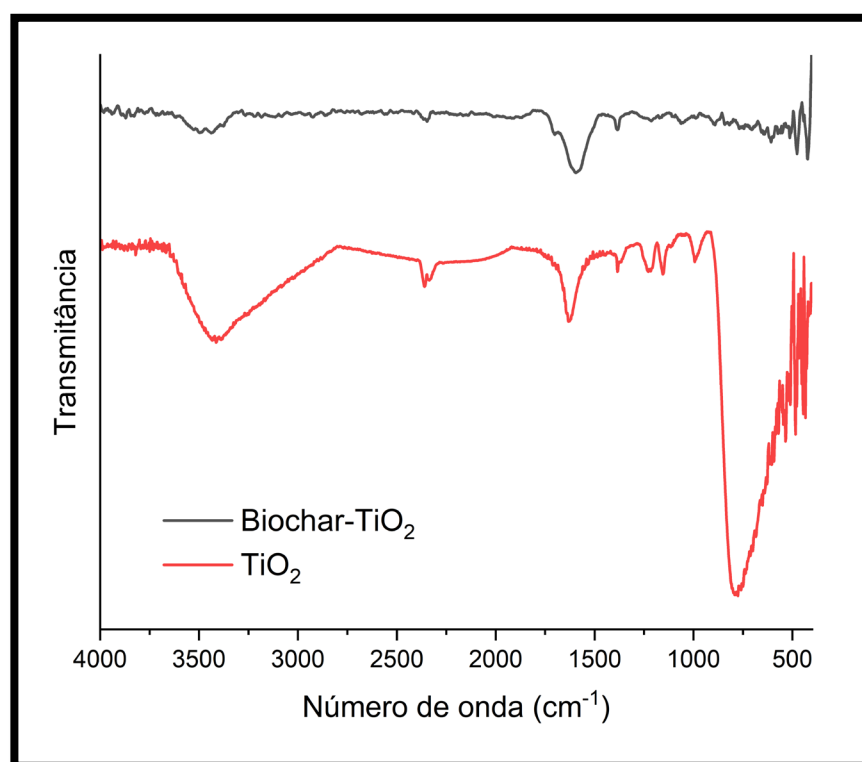


Fonte: Elaborado pelo autor

O biochar impregnado com  $\text{TiO}_2$  também foi caracterizado e o espectro está representado na Figura 9.

No espectro do  $\text{TiO}_2$  é possível observar um pico largo na região de  $3450\text{ cm}^{-1}$  e um pico estreito em  $1630\text{ cm}^{-1}$  representando, respectivamente, o estiramento e o dobramento das ligações O-H, atribuídas a uma pequena quantidade de umidade. O pico característico do alongamento das ligações Ti-O, que está presente em uma faixa de  $600\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$  (BA-ABBAD et al., 2012). Contudo, não é possível visualizar essa vibração no espectro do biochar- $\text{TiO}_2$ , visto que a quantidade de catalisador contido no biochar é muito baixa, não sendo suficiente para verificar sua absorção característica.

Figura 9 – Espectro de absorção no infravermelho do biochar impregnado com óxido de titânio e do óxido de titânio.



Fonte: Elaborado pelo autor

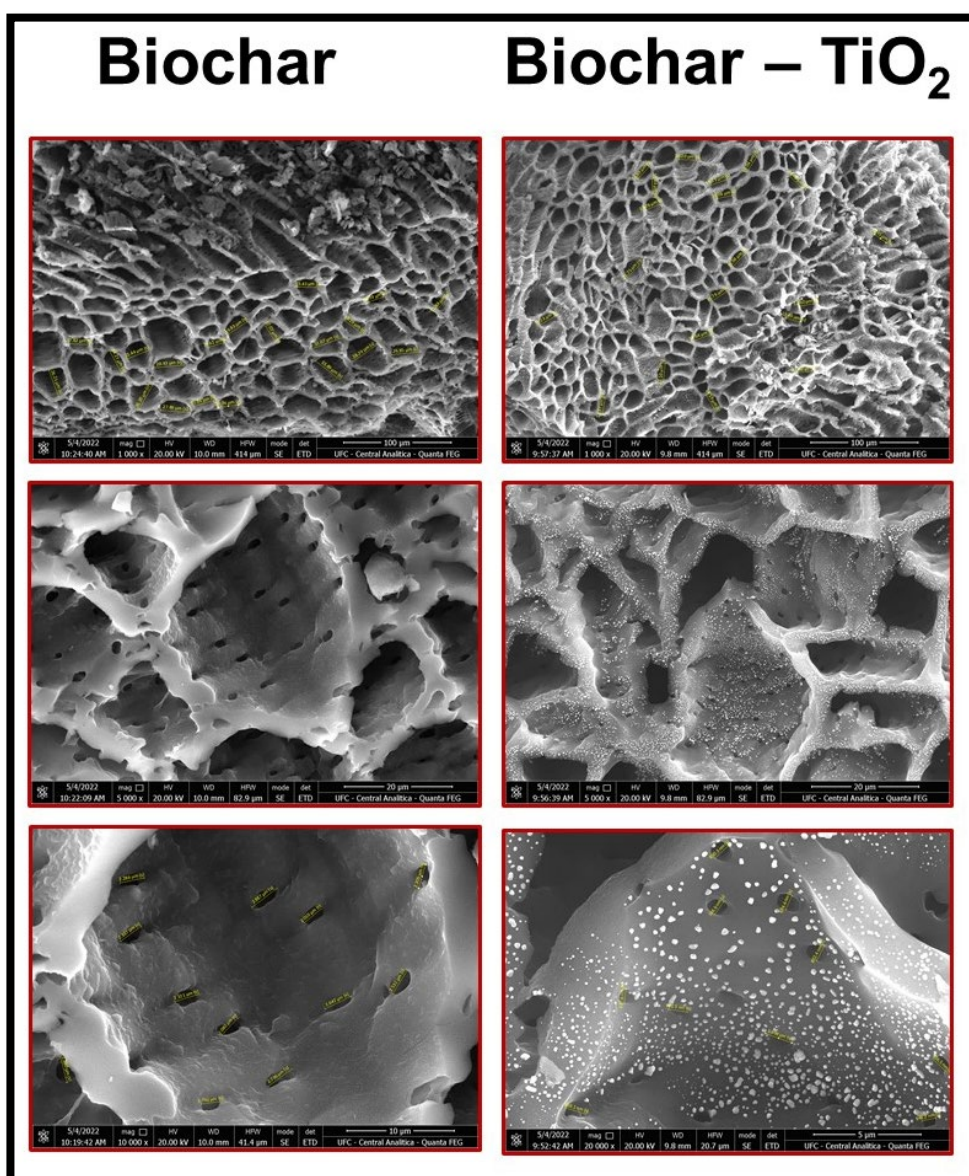
A aparência do pico em  $1040\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao grupo C-O de álcoois e éteres primários, secundários, terciários, enquanto que em  $1250\text{ cm}^{-1}$  indica a presença do mesmo grupo C-O grupo de ácidos carboxílicos e ésteres ou O-C da ponte Ti-O-C (AMOLA et al., 2020).

### 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Através da microscopia eletrônica de varredura é possível visualizar a morfologia do material e consequentemente sua porosidade, além de aspectos físicos importantes quando se fala de suporte de nanomateriais.

A Figura 10 apresenta a morfologia e o aspecto poroso do biochar, além de confirmar a presença das partículas de  $\text{TiO}_2$  derivadas da impregnação do biochar.

Figura 10 – Micrografias do biochar com e sem dopagem a diferentes magnificações.



Fonte: Elaborado pelo autor

No biochar foram encontrados macroporos com tamanhos variando de 17,8 a 33,9  $\mu\text{m}$ . Contudo, verificou-se a presença de poros menores no interior desses macroporos com tamanhos variando de 1,74 a 2,88  $\mu\text{m}$ .

Pode-se perceber com clareza a presença de partículas (pontos brancos) aderidas na superfície do biochar que correspondem ao  $\text{TiO}_2$ . As micrografias, portanto, confirmam a alta porosidade, o sucesso na impregnação do suporte e a manutenção de seus aspectos físicos.

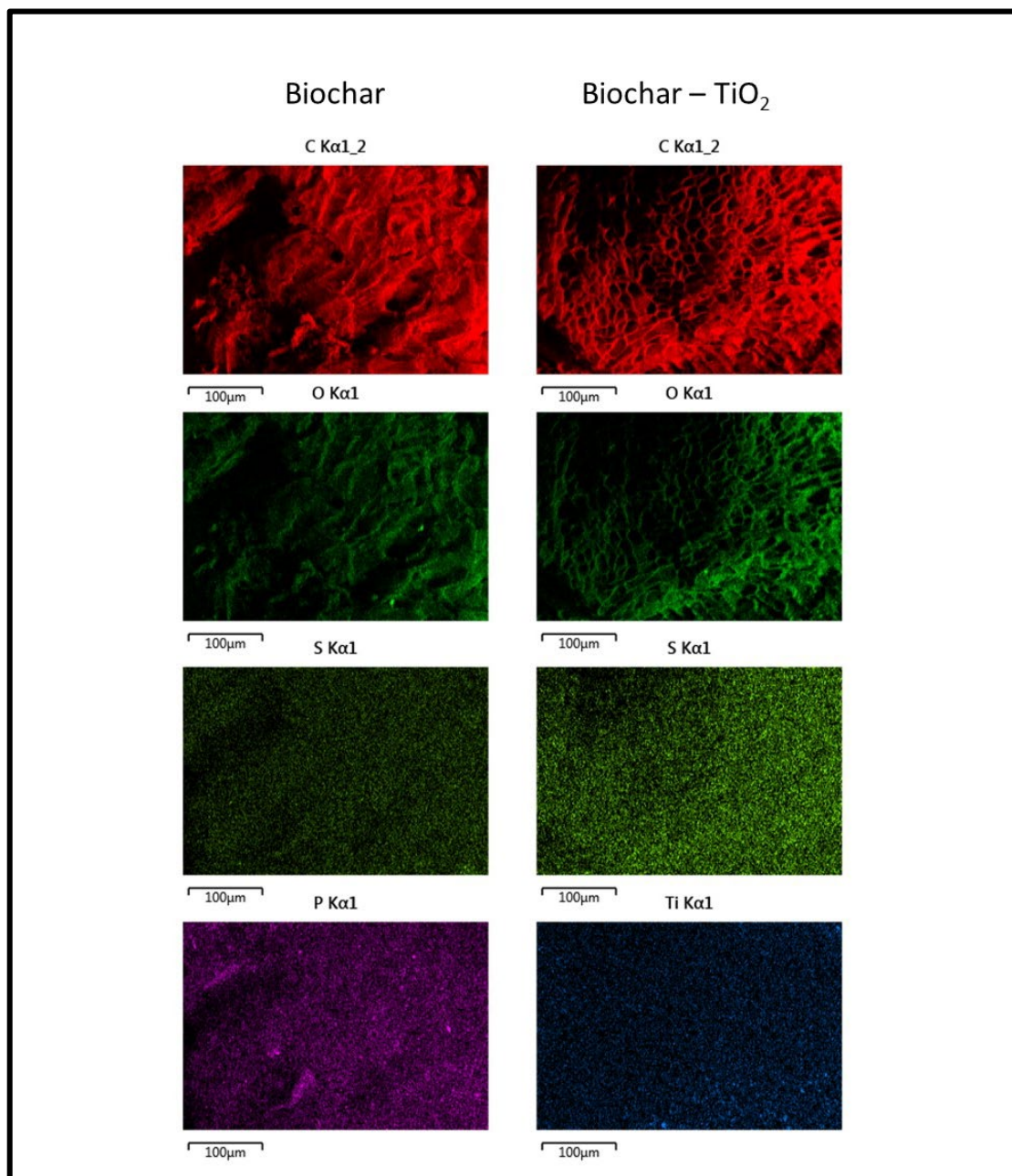
Acoplado a micrografia eletrônica de varredura, fez-se também a espectroscopia por energia dispersiva (EDS), por meio da qual é feita a análise elementar dos materiais. Na Figura 11, é possível visualizar a constituição elementar do material. Como esperado, carbono e oxigênio compõem majoritariamente a matriz do biochar. No biochar com  $\text{TiO}_2$  foi possível verificar a presença de titânio, confirmando a impregnação.

Na imagem apresentada é possível observar as áreas de correspondência do carbono em vermelho e do oxigênio em verde. Ambos apresentam formas bem definidas da estrutura do biochar que se vê nos resultados da microscopia (MEV).

A presença do enxofre também representada por uma coloração de um verde mais claro sofre uma leve modificação em sua imagem, visto que a presença deste material é de traços ele mais apresenta ruídos do que uma imagem propriamente dita. Deve ser levada em conta que a imagem gerada na MEV é de interações de um certo material com os elétrons, uma vez que este material não apresenta presença considerável é possível observar apenas ruídos.

Por fim, em roxo pode-se observar a presença de traços de fósforo no espectro de biochar sem dopagem, e na de biochar dopado com titânio pode-se observar o titânio em azul.

Figura 11 – Espectros por energia dispersiva do biochar com e sem  $\text{TiO}_2$ .



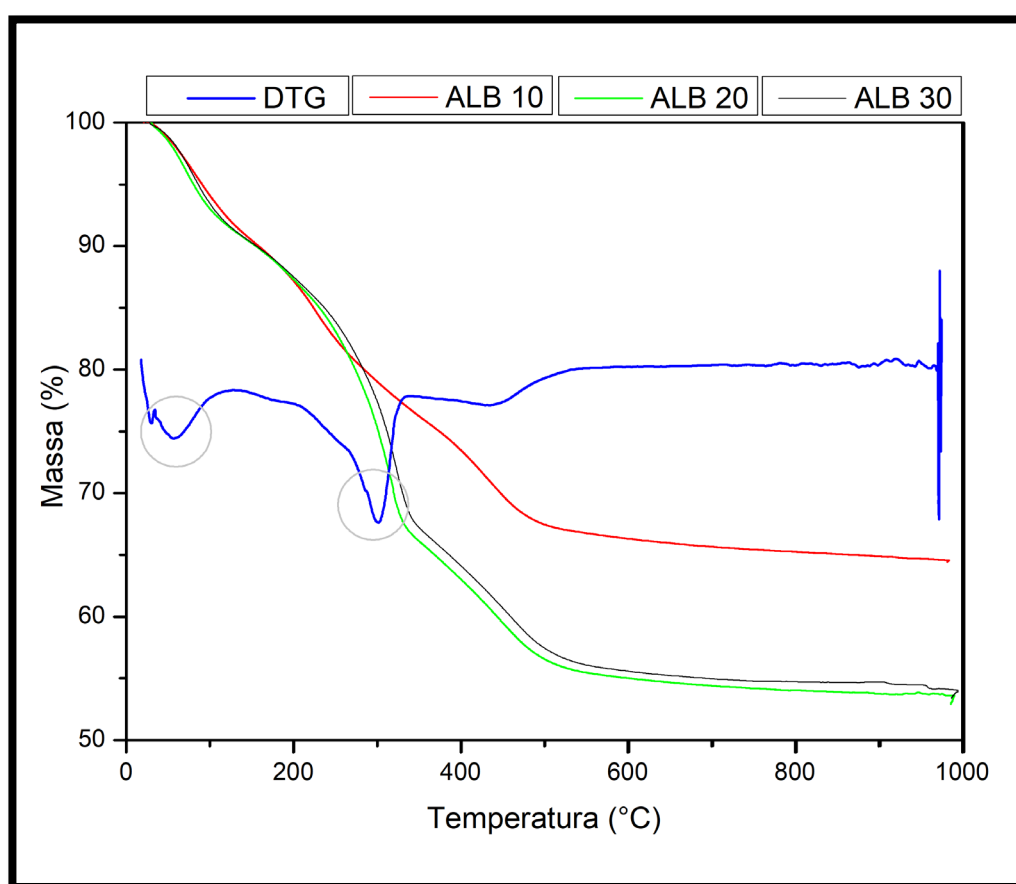
Fonte: Elaborado pelo autor

#### 5.2.4 Análise termogravimétrica

Através da Termogravimetria é possível analisar eventos térmicos existentes na ativação dos materiais utilizados para a produção do catalisador e nos materiais de sua composição como o biochar.

A Figura 12 apresenta as curvas de degradação do biochar em três rampas de aquecimentos distintos para as análises de biochar (ALB), ALB 10 (10°C/min), ALB 20 (20°C/min) e ALB 30 (30°C/min). A princípio é possível observar uma semelhança de eventos nas rampas de 20°C/min e 30°C/min que difere da curva realiza a uma taxa de 10°C/min. Esta diferença é observável em uma região a qual o evento térmico segundo ZHANG et al. (2018), existe a perda de água constituinte do próprio biochar.

Figura 12: Curva de degradação do biochar.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas de TG-DTG de amostras individuais de biochar pode ser compreendida em três estágios distintos: (1) desidratação (38 – 119°C; 7,6%); (2) desvolatilização da celulose e proteínas (119 – 335°C; 31,8% e 22,8%); e (3) formação de carvão (335 – 543°C; 43,7% e 32,1%) (XIONG et al., 2023). A produção de carvão ocorre em dois estágios

compreendidos entre 38 – 335°C e 335 – 543°C devido a decomposição de hidrocarbonetos abundantes com baixo peso molecular. Durante o processo os três estágios correspondem a reações térmicas de perda de materiais que se volatilizaram e o carvão residual.

### 5.3 Produção de Biodiesel.

A produção de biocombustível teve como material prima o óleo de coco babaçu adquirido no mercado São Sebastião, localizado no bairro Antônio Bezerra em Fortaleza-CE. O mesmo necessitou passar por um processo de degomagem conforme BELKISE; MOREIRA, (2017), a qual obteve resultados satisfatório, sendo possível observar a separação dos fosfatídeos como mostra a Figura 13, que se apresentam na fase inferior e translúcida além da presença do óleo mais puro de coloração amarelo bem claro, esta diferença de cor facilita a posterior remoção dos fosfatídeos restando apenas o óleo degomado.

Figura 13: Separação dos fosfatídeos do óleo.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

O óleo degomado (Figura 14) foi submetido ao processo de transesterificação. O material sintetizado foi submetido a análise de CCD, está de placa de alumínio com fase estacionária de sílica gel, foi analisado uma amostra do óleo de coco babaçu e a uma amostra de biodiesel produzida por meio de uma transesterificação com hidróxido de sódio P.A conforme a referência. O processo foi revelado em uma câmara de lodo a quais obtiveram resultados semelhantes.

Figura 14: Óleo de babaçu degomado.



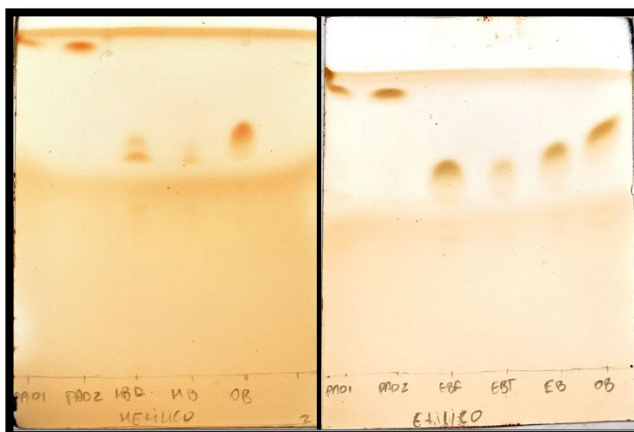
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na análise de cromatografia em camada delgada (Figura 15), é possível observar que foram utilizados dois padrões de biodiesel (PAD1 – padrão 1 e PAD2 – padrão 2) para se ter maior fidelidade dos resultados.

Os resultados das sínteses mostram um fator de retenção, tanto dos testes com biochar (EB e MB) como os testes com titânio incorporado no biochar (EBT e MBT), fatores idênticos aos resultados do óleo do coco babaçu (OB).

Este resultado indica que o processo para produção do biodiesel não foi satisfatório em rota etílica nem mesmo em rota metílica visto que as características do material pós síntese se assemelham mais ao óleo que ao biodiesel de referência.

Figura 15: CCD da transesterificação do óleo de babaçu.

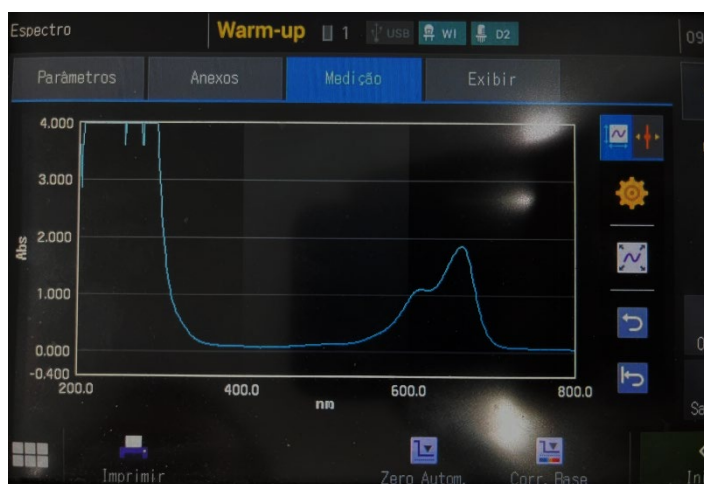


Fonte: Elaborada pelo autor

#### 5.4 Fotodegradação

O processo de varredura no espectrofotômetro do material azul de metileno, foi importante para se ter uma noção de qual o melhor comprimento de onda para utilização com a finalidade de estimar o quantitativo de material presente nas amostras. De acordo com a Figura 16, pode-se observar que o comprimento de onda mais viável para as análises posteriores que foi de 666 nanômetros.

Figura 16: varredura do comprimento de onda do azul de metileno.



Fonte: Elaborada pelo autor.

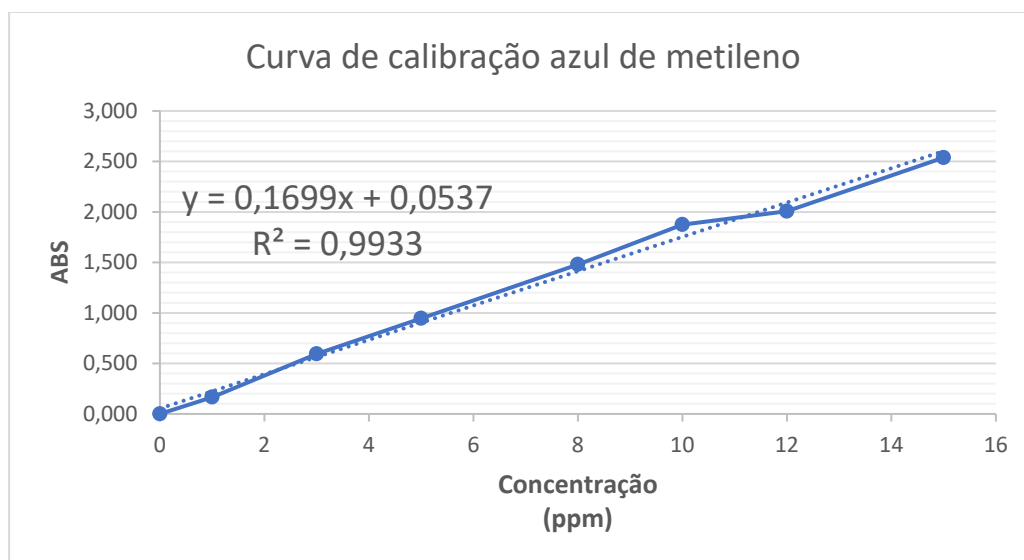
Este gráfico apresenta uma relação entre absorvância e comprimento de onda. Na região de 200 a 380 nm tem-se um excedente de absorvância do material, o que não é interessante para as análises. Na região compreendida entre 600 e 670 nm tem-se um pico de absorção ótimo para as análises futuras. Desta forma foi possível chegar ao comprimento com maior absorvância viável para este estudo.

A curva analítica obtida com valores médios da absorvância com relação a concentração do material é apresentada no Gráfico 1, fornecida pelo próprio equipamento e reproduzida posteriormente com o Excel.

A linearidade da curva analítica na faixa de 1ppm a 15 ppm foi obtida a partir do ajuste de regressão linear ( $R^2 = 0,99$ ). Segundo a

(ANVISA, 2017), o coeficiente de correlação linear para a validação e métodos analíticos deve ser igual ou superior a 0,99. Sendo assim, o valor de R obtido na análise de azul de metileno por meio de espectrofotometria obedece aos limites estabelecidos.

Gráfico 1: Curva de calibração analítica para azul de metileno.



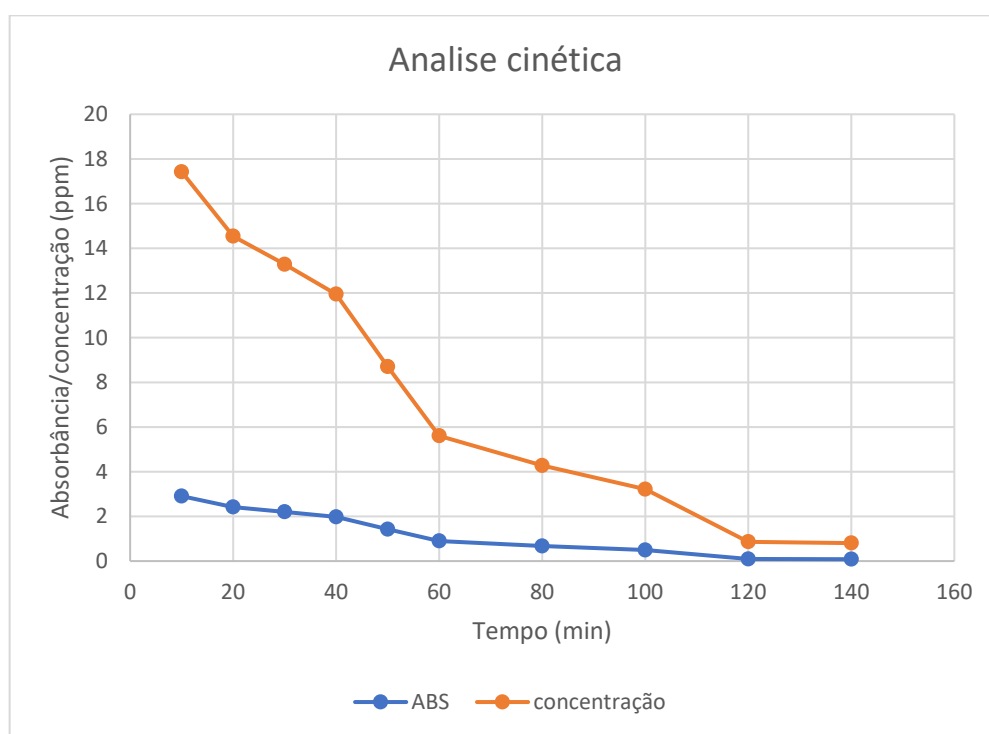
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como o azul de metileno pode ser absorvido e degradado no escuro por  $\text{TiO}_2$ , a análise na ausência de luz, pode orientar quanto a uma estimativa de material que será adsorvido ou degradado independente da presença de luz solar. Com a análise no escuro foi possível observar uma taxa de adsorção pelo biochar de 31,4% com relação ao total de material disponível. O biochar impregnado com  $\text{TiO}_2$  obteve um índice de adsorção/degradação no escuro de 42,1%.

As análises de fotodegradação utilizando biochar impregnado com  $\text{TiO}_2$  obtiveram uma média de 87,6% de degradação em um tempo de 120 minutos. Levando em conta o processo de adsorção/degradação do material sem a luz solar, a presença de luz solar potencializou o processo de degradação em 45,5%, quase duplicando a eficácia do processo com a inserção de luz solar como já se havia previsto.

Por fim a análise cinética apresentada no Gráfico 2, mostra a taxa de degradação do azul de metileno em decorrência do tempo. É possível observar que nos primeiros 60 minutos existe uma absorção do material pelo biochar que já foi apresentada anteriormente, onde a concentração de material decai a uma maior velocidade.

Gráfico 2: Análise cinética de fotodegradação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a primeira hora (60 min), a diminuição de azul de metileno no meio passa a ser mais lenta em decorrência do processo de fotodegradação. A alta porosidade do biochar favorece a absorção do material em maior velocidade. Após duas horas de experimento, observou-se uma degradação superior a 90% (96,78%) da quantidade inicial de material (25 ppm), com estabilização dos valores nos 20 minutos subsequentes

## **6 CONCLUSÃO**

O método utilizado para preparo do biochar foi realizado com sucesso, apresentando uma área de superfície bastante satisfatória com seus poros e micro poros podendo ser observados através da MEV. A impregnação do  $\text{TiO}_2$  também obteve sucesso, isto se valida através das análises de MEV e FT-IR que demonstram a presença do oxido nas superfícies do biochar.

É possível observar que a taxa de aquecimento mais baixa (ALB 10), proporcionou uma reação com menos perda de material proveniente de uma melhor estabilização do material. Esta pode ser uma consideração na produção de biocarvão advindo de material do sabugo de milho a ser melhor explorada.

A utilização do catalisador no processo de transesterificação não obteve resultados satisfatórios visto que a análise de cromatografia em camada delgada (CCD) demonstrou que as transesterificações com catalisador heterogêneo não reagiram e assim o fator de retenção ficou idêntico ao de óleo de coco babaçu.

Com relação ao processo de fotodegradação pode-se observar que embora o azul de metileno não seja o melhor material para se analisar o processo devido sua instabilidade, o mesmo ainda serve como parâmetro para se ter uma compreensão inicial de como o catalisador se comporta. Desta forma pode-se identificar que devido a porosidade do biochar uma parte do material é adsorvido. O material restante foi degradado pelo processo fotodegradação.

A utilização do método do processo de oxidação avançada utilizando raios solares foi potencializado e assim gerando uma degradação maior, quase dobrando o resultado de degradação do material.

Desta forma, embora o catalisador de biochar impregnado com dióxido de titânio não seja uma opção viável para produção de biodiesel por meio de catalise heterogênea utilizando o óleo de coco babaçu, o

mesmo se mostra bastante eficaz no processo de fotodegradação utilizando os raios solares como fonte energética.

## REFERÊNCIAS

AKIA, M. et al. A review on conversion of biomass to biofuel by nanocatalysts. **Biofuel Research Journal**, v. 1, n. 1, p. 16–25, 2014.

ALI, N. S. et al. Performance of a solar photocatalysis reactor as pretreatment for wastewater via UV, UV/TiO<sub>2</sub>, and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to control membrane fouling. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 1 dez. 2022.

ALI, O. M. et al. Analysis of blended fuel properties and engine performance with palm biodiesel–diesel blended fuel. **Renewable Energy**, v. 86, p. 59–67, 2016.

AMOLA, L. A. et al. Activated Carbons Based on Shea Nut Shells (<i>Vitellaria paradoxa</i>): Optimization of Preparation by Chemical Means Using Response Surface Methodology and Physicochemical Characterization. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v. 08, n. 08, p. 53–72, 2020.

ANVISA. **GUIA PARA VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS. RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 166**. [s.l: s.n.].

Disponível em:

<[https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC\\_166\\_2017\\_COM\\_P.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401](https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COM_P.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401)>. Acesso em: 10 nov. 2024.

ASTM D 1762-84. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. **ASTM International**, v. 84, n. Reapproved 2007, p. 1–2, 2011.

BA-ABBAD, M. M. et al. Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 4871–4888, 2012.

BASKAR, G.; SOUMIYA, S. Production of biodiesel from castor oil using iron (II) doped zinc oxide nanocatalyst. **Renewable Energy**, v. 98, p. 101–107, 2016.

BELKISE, F.; MOREIRA, D. F. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO BÁSICO BIOLUBRIFICANTE A PARTIR DO BIODIESEL DE BABAÇU (*Atallea speciosa*)**. maracanaú: [s.n.].

BETIHA, M. A. et al. A new approach to polymer-supported phosphotungstic acid: Application for glycerol acetylation using robust sustainable acidic heterogeneous-homogeneous catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, n. September 2015, p. 15–25, 2016.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4763–4784, 2012.

BRAND, M. A. et al. Qualidade do carvão vegetal para o consumo doméstico comercializado na região serrana sul de santa catarina. **Revista Arvore**, v. 39, n. 6, p. 1165–1173, 2015.

BRASIL. LEI Nº 13.263, DE 23 DE MARÇO DE 2016. 2016.

BRIDGWATER, T.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1479–1493, 1999.

BURKE, M. J.; STEPHENS, J. C. Political power and renewable energy futures: A critical review. **Energy Research and Social Science**, v. 35, n. October 2017, p. 78–93, 2018.

CAI, S. et al. Progress in organic reactions catalyzed by bimetallic nanomaterials. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 11, p. 1964–1974, 2013.

CARDOSO JÚNIOR, C. D. et al. Uso agrícola e florestal do biochar: estado da arte e futuras pesquisas. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 2, p. e55711225999, 5 fev. 2022.

CARRIER, M. et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298–307, 1 jan. 2011.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. p. 66, 2006.

DESCH, N. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by anatase TiO<sub>2</sub> coating. **Applied Research**, 1 out. 2024.

DI BITONTO, L. et al. Synthesis and characterization of nanostructured calcium oxides supported onto biochar and their application as catalysts for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 160, p. 52–66, 2020.

DU, D. et al. Yolk-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@void@TiO<sub>2</sub> as a photo-Fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 484–492, 1 jan. 2017.

FERNANDO, M. et al. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESCALA LABORATORIAL COM FERRAMENTA DE ENSINO INTERDISCIPLINAR DE ENGENHARIA FOCADO NO CONTROLE DE PROCESSOS INDUSTRIAIS XXXII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO Desenvolvimento Sustentável e Responsabilidade Social: As Contribuições da Engenharia de Produção**. Rio Grande do Sul: [s.n.].

FERRARI, R. A.; SOLER, M. P. Obtention and characterization of coconut babassu derivatives. **Scientia Agricola**, v. 72, n. 4, p. 291–296, 2015.

GAO, X. et al. Sulfated TiO<sub>2</sub> supported molybdenum-based catalysts for transesterification of Jatropha seed oil: Effect of molybdenum species and acidity properties. **Renewable Energy**, v. 191, p. 357–369, 1 maio 2022.

GONÇALVES, M. G. et al. Relationship of the physicochemical properties of novel ZnO/biochar composites to their efficiencies in the degradation of sulfamethoxazole and methyl orange. **Science of the Total Environment**, v. 748, p. 141381, 2020.

GONÇALVES, R. A. et al. **Green synthesis and applications of zno and tio2 nanostructures**. **Molecules** MDPI AG, 2021.

GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L. COMBUSTION OF FAT AND VEGETABLE OIL DERIVED FUELS IN DIESEL ENGINES Michael S. Graboski\* and Robert L. McCormick. **Science**, v. 24, n. 97, p. 125–164, 1998.

HIEN TRAN, T. et al. A sustainable, low-cost carbonaceous hydrochar adsorbent for methylene blue adsorption derived from corncobs. **Environmental Research**, v. 212, n. PB, p. 113178, 2022.

HOSSEINI, S. M.; PIERANTOZZI, M. Molecular thermodynamic modeling of surface tensions of some fatty acid esters and biodiesels. **Journal of Molecular Liquids**, v. 281, p. 431–443, 2019.

HU, S. et al. Gas–liquid countercurrent integration process for continuous biodiesel production using a microporous solid base KF/CaO as catalyst. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 413–418, 1 nov. 2012.

JIA, B. et al. Mesoporous amorphous TiO<sub>2</sub> shell-coated ZIF-8 as an efficient and recyclable catalyst for transesterification to synthesize diphenyl carbonate. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 13, p. 9466–9477, 15 jul. 2019.

JO, Y. B. et al. Biodiesel production via the transesterification of soybean oil using waste starfish (*asterina pectinifera*). **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 6, p. 1426–1436, 2013.

KARMAKAR, B.; DHAWANE, S. H.; HALDER, G. Optimization of biodiesel production from castor oil by Taguchi design. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2684–2695, 2018.

KHADER, E. H. et al. **Recent advances in photocatalytic advanced oxidation processes for organic compound degradation: A review.** **Desalination and Water Treatment** Elsevier B.V., , 1 abr. 2024.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. VAN; KRAHL, J. **Manual de Biodiesel**. 2° edição ed. [s.l: s.n.].

KUMAR, U.; JOSEPH PAUL, S.; JAIN, S. Biochar: A source of nano catalyst in transesterification process. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

KUNG, H. H.; KUNG, M. C. Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 97, n. 4, p. 219–224, 2004.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: An introduction. Biochar for environmental management. Science and technology. **Earthscan Publishers Ltd**, 2009.

LIM, T. T. et al. TiO<sub>2</sub>/AC composites for synergistic adsorption-photocatalysis processes: Present challenges and further developments for water treatment and reclamation. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 13, p. 1173–1230, jan. 2011.

LIU, M. et al. Maize (*Zea mays*) growth and nutrient uptake following integrated improvement of vermicompost and humic acid fertilizer on coastal saline soil. **Applied Soil Ecology**, v. 142, p. 147–154, out. 2019.

LU, Z.; LEI, Z.; ZAFAR, M. N. Synthesis and performance characterization of an efficient environmental-friendly *Sapindus mukorossi* saponins based hybrid coal dust suppressant. **Journal of Cleaner Production**, v. 306, p. 127261, 2021.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review 1 Want more papers like this? Biodiesel production: a review 1. **Elsevier**, v. 70, p. 1–15, 1999.

MADHUVILAKKU, R.; PIRAMAN, S. Biodiesel synthesis by TiO<sub>2</sub>–ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 55–59, 2013.

MARROCOS, P. V. D. O. et al. SÍNTESE DO BIODIESEL ORIUNDO DO ENDOCARPO DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*). p. 1–10, 2019.

MOLNAR JAZIĆ, J. et al. Boosting advanced oxidation processes by biochar-based catalysts to mitigate pesticides and their metabolites in water treatment: A meta-analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 6, p. 114260, dez. 2024.

NONES, D. L. et al. Determinação das propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal produzido a partir de: *Eucalyptus benthamii*. **Floresta**, v. 45, n. 1, p. 57–64, 2015.

OSWALDO SALA. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª Edição ed. São Paulo: 1996, 2011. v. Único

P, T.; NALLUSAMY, N.; RAJKUMAR, S. A comprehensive review on performance, combustion and emission characteristics of biodiesel fuelled diesel engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1134–1159, 2017.

RAMEZANI, K.; ROWSHANZAMIR, S.; EIKANI, M. H. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. **Energy**, v. 35, n. 10, p. 4142–4148, 2010.

REBELO, M. D. DE A. Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais. p. 1–54, 2015.

RIZWAN, M. et al. Mechanisms of biochar-mediated alleviation of toxicity of trace elements in plants: a critical review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 3, p. 2230–2248, 2016.

SAMPAIO, S. et al. CARVÃO VEGETAL DE RESÍDUOS DE CASTANHA-DO-PARÁ (*Bertholletia excelsa* Bonpl). 2017.

SETTER, C. Carine Setter Biomassa Residual Cafeeira Como Alternativa. 2019.

SHABAN, M. et al. Zinc aluminate nanoparticles: Preparation, characterization and application as efficient and economic catalyst in transformation of waste cooking oil into biodiesel. **Journal of Molecular Liquids**, v. 302, p. 112377, 2020.

SILVA, A. C. R.; ATAÍDE, C. H. **CARACTERIZAÇÃO DO SABUGO DE MILHO E COMPOSIÇÃO DO BIO-ÓLEO PRODUZIDO NO PROCESSO DE**

**PIRÓLISE RÁPIDA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE.**  
[s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://proceedings.science/p/114631?lang=pt-br>>.

TANG, Y. et al. Magnetic TiO<sub>2</sub>-graphene composite as a high-performance and recyclable platform for efficient photocatalytic removal of herbicides from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252–253, p. 115–122, 5 maio 2013.

VERMA, S. et al. Performance and emission characteristics of micro-algae biodiesel with butanol and TiO<sub>2</sub> nano-additive over diesel engine. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 55, n. April 2022, 2023.

WANG, J.; WANG, S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, p. 126158, dez. 2020.

XIONG, Q. et al. How microplastics affect sludge pyrolysis behavior: Thermogravimetry-mass spectrum analysis and biochar characteristics. **Waste Management**, v. 172, p. 108–116, 1 dez. 2023.

ZHANG, J. et al. Pyrolysis kinetics of hullless barley straw using the distributed activation energy model (DAEM) by the TG/DTA technique and SEM/XRD characterizations for hullless barley straw derived biochar. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 3, p. 1039–1050, 2018.

ZHOU, Z. et al. Highly efficient removal of cefixime based on graphitized carbon nitride nanosheets through two pathways: Direct photocatalysis and persulfate activation under simulated sunlight. **Separation and Purification Technology**, v. 335, p. 126152, maio 2024.

ZOJAJI, I.; ESFANDIARIAN, A.; TAHERI-SHAKIB, J. Toward molecular characterization of asphaltene from different origins under different conditions by means of FT-IR spectroscopy. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 289, p. 102314, 2021.