



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE – CES
UNIDADE ACADÊMICA DE BIOLOGIA E QUÍMICA – UABQ
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

JOCIELE CRISTINE ALVES NOGUEIRA

**OBTENÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO, A PARTIR DA EQUAÇÃO DE
ARRHENIUS, ENVOLVIDA NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA
DA BIOMASSA *PASSIFLORA EDULIS*.**

CUITÉ-PB

2024

JOCIELE CRISTINE ALVES NOGUEIRA

**OBTENÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO, A PARTIR DA EQUAÇÃO DE
ARRHENIUS, ENVOLVIDA NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA
DA BIOMASSA *PASSIFLORA EDULIS*.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química, da Universidade Federal de Campina Grande, Campus Cuité como requisito para a obtenção do grau de Licenciado em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Joana Maria de Farias Barros.

CUITÉ-PB

2024

N778o Nogueira, Jocielle Cristine Alves.

Obtenção da energia de ativação, a partir da Equação de Arrhenius, envolvida na degradação térmica e catalítica da biomassa *Passiflora edulis*. / Jocielle Cristine Alves Nogueira. - Cuité, 2024.
50 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, 2024.

"Orientação: Profa. Dra. Joana Maria de Farias Barros".

Referências.

1. Combustível fóssil. 2. Biomassa lignocelulósica. 3. Energia de ativação. 4. Catalisadores. 5. Centro de Educação e Saúde. I. Barros, Joana Maria de Farias. II. Título.

CDU 665.6/.7(043)

JOCIELE CRISTINE ALVES NOGUEIRA

**OBTENÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO, A PARTIR DA EQUAÇÃO DE
ARRHENIUS, ENVOLVIDA NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA
DA BIOMASSA *PASSIFLORA EDULIS*.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de
Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande,
para a obtenção do grau de Licenciado em Química.

Aprovado em 09 de maio de 2024.

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente

JOANA MARIA DE FARIAS BARROS

Data: 23/05/2024 17:58:01-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Joana Maria de Farias Barros (Orientadora) UFCG/CES/UABQ

Prof.^a Dr. José Carlos Oliveira Santos (Avaliador) UFCG/CES/UABQ



Documento assinado digitalmente

MARCIANO HENRIQUE DE LUCENA NETO

Data: 24/05/2024 09:39:36-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto (Avaliador) UFCG/CES/UABQ

AGRADECIMENTOS

Quero começar expressando minha mais profunda gratidão a Deus, que tem sido a luz que tem guiado meus passos até aqui.

Agradeço do fundo do meu coração a minha avó paterna (mãe) que me criou e educou para enfrentar qualquer dificuldade, por apoiar-me na decisão de iniciar essa etapa da minha vida, por tudo que sou e tudo que alcancei até hoje. A toda a família pelo apoio.

A Andreaza, minha prima e melhor amiga, por me ouvir e acalmar nos dias de angústia, excesso de estudos ou preocupação.

A Júlio e Ana Santana, por trazerem loucura para a minha vida, me fazendo esquecer qualquer situação negativa que estivesse passando.

Aos amigos Anayla, Aysla, Maria Clara, Pamela, João Pedro, Kinho, Adson, Nathan, Peteson, Raquel, Rebeca, Vivian e Raiane, por tornarem os dias mais fáceis, trazendo distração e alegria.

Ao meu namorado Luis Fernando, por ter sido paciente comigo, por entender que nem sempre sei deixar os problemas externos da porta para fora e por me abraçar quando precisei.

Ao grupo PET- Química pelo laço de amizade criado e pela oportunidade de crescimento pessoal. Em especial a Camila, Liliane, João Pedro e Fernando que são meus companheiros de curso, enfrentamos tudo e todos juntos sem que nenhum obstáculo se tornasse grande demais para superá-lo.

Por último, a Joana Maria de Farias Barros, por ter aceitado o desafio de se fazer presente na última etapa da minha passagem acadêmica tornando-se minha orientadora, por ter tido paciência e por ter me guiado ao longo do processo.

Obrigada a todos, vocês foram fundamentais para que eu chegasse até aqui, “O FIM”.
Obrigada.

“Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar.”

(Josué 1:9)

RESUMO

O uso de combustíveis fósseis tem sido uma fonte predominante de energia desde a Revolução Industrial, promovendo o crescimento econômico e industrial global. No entanto, o esgotamento desses recursos e os impactos ambientais associados, estão impulsionando a busca por alternativas mais sustentáveis. Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica surge como uma opção promissora devido à sua disponibilidade, renovabilidade, alta eficiência energética e baixo valor econômico. De modo geral, a biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais encontrados principalmente na parede celular dos vegetais, formada em sua maioria por celulose, hemicelulose, lignina e pequenas quantidades de extrativos e minerais. Essa matéria vegetal é proveniente da fotossíntese, um processo que converte a energia solar em energia química. Assim sendo, quando submetida a processos de transformação termoquímica, as ligações entre carbono, hidrogênio e oxigênio na biomassa são quebradas, liberando a energia química previamente armazenada. Isso possibilita a conversão da biomassa em combustíveis sólidos, gasosos e/ou líquidos. A principal finalidade da conversão da biomassa é transformá-la em um produto economicamente viável, que possa ser utilizado para substituir fontes de energias não renováveis. Neste trabalho, foi realizada uma análise com as biomassas lignocelulósicas semente e a casca da *Passiflora edulis Sims* para determinar a energia de ativação (E_a) envolvida na degradação térmica desses materiais e a influência dos catalisadores Al-MCM-41 e La-MCM-41 na determinação desse parâmetro utilizando a equação de Arrhenius como base para tal feito. A partir dos resultados obtidos os catalisadores estudados não são indicados para a degradação da biomassa casca do maracujá uma vez que elevam a energia de ativação envolvida no processo, enquanto que para degradação da semente contribuem significativamente na redução desta energia.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica, energia de ativação, catalisadores.

ABSTRACT

The use of fossil fuels has been a predominant source of energy since the Industrial Revolution, promoting global economic and industrial growth. However, the depletion of these resources and the associated environmental impacts are driving the search for more sustainable alternatives. In this context, lignocellulosic biomass emerges as a promising option due to its availability, renewability, high energy efficiency and low economic value. In general, lignocellulosic biomass is a complex mixture of natural polymers found mainly in the cell walls of plants, mostly formed by cellulose, hemicellulose, lignin and small amounts of extractives and minerals. This plant matter comes from photosynthesis, a process that converts solar energy into chemical energy. Therefore, when subjected to thermochemical transformation processes, the bonds between carbon, hydrogen and oxygen in biomass are broken, releasing previously stored chemical energy. This makes it possible to convert biomass into solid, gaseous and/or liquid fuels. The main purpose of converting biomass is to transform it into an economically viable product that can be used to replace non-renewable energy sources. In this work, an analysis was carried out with the seed and bark lignocellulosic biomasses of *Passiflora edulis sims* to determine the activation energy (E_a) involved in the thermal degradation of these materials and the influence of the catalysts Al-MCM-41 and La-MCM-41 in determining this parameter using the Arrhenius equation as a basis for this feat. Based on the results obtained, the studied catalysts are not suitable for the degradation of passion fruit peel biomass as they increase the activation energy involved in the process, while for seed degradation they make a significant contribution to reducing this energy.

Keywords: Lignocellulosic biomass, activation energy, catalysts.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01: Isotermas da degradação térmica da biomassa casca do maracujá	38
Figura 02: Isotermas da degradação catalítica da biomassa casca do maracujá com o catalisador Al/MCM-41	38
Figura 03: Isotermas da degradação catalítica da biomassa casca do maracujá com o catalisador La/MCM-41	39
Figura 04: Isotermas da degradação térmica da biomassa semente do maracujá	39
Figura 05: Isotermas da degradação catalítica da biomassa semente do maracujá com o catalisador Al/MCM-41	40
Figura 06: Isotermas da degradação catalítica da biomassa semente do maracujá com o catalisador La/MCM-41	40
Figura 07: Comportamento de Arrhenius para a casca do maracujá	41
Figura 08: Comportamento de Arrhenius para a semente do maracujá	42
Figura 09: Comportamento de Arrhenius para as biomassas em estudo	42
Figura 10: Energia de ativação envolvida na degradação das biomassas em estudo	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Composição padrão do maracujá amarelo	21
Tabela 02: Análise imediata das biomassas	36
Tabela 03: Composição química das biomassas	36
Tabela 04: Energia de ativação envolvida nos processos de degradação térmica e catalítica da casca do maracujá.....	43
Tabela 05: Energia de ativação envolvida nos processos de degradação térmica e catalítica da semente do maracujá	44

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.0: Equação de Arrhenius28

$$k(T) = A \times e^{-\frac{E_a}{R \times T}}$$

Equação 2.0: Equação para determinar o teor de umidade30

$$\%U = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Equação 3.0: Equação para determinar o teor de cinzas30

$$\%C = \frac{m_{2 \text{ do teor de umidade}} - m_f}{m_{2 \text{ do teor de umidade}}} \times 100$$

Equação 4.0: Equação para determinar o teor de voláteis30

$$\%V = \frac{m_{2 \text{ do teor de umidade}} - m_f}{m_{2 \text{ do teor de umidade}}} \times 100$$

Equação 5.0: Equação para determinar o teor de carbono fixo31

$$\% \text{Carbono fixo} = 100 - (\% \text{umidade} + \% \text{cinzas} + \% \text{voláteis})$$

Equação 6.0: Equação para determinar o teor de extrativos31

$$\text{Teor de extrativos (\%)} = \frac{MRE - MRRS}{MA} \times 100$$

Equação 7.0: Equação para determinar o teor de holocelulose31

$$\text{Teor de holocelulose (\%)} = \frac{MFMHS - MF}{MA} \times 100$$

Equação 8.0: Equação para determinar o teor de alfacelulose32

$$\text{Teor de alfacelulose (\%)} = \frac{MFMAS - MF}{MAH} \times 100$$

Equação 9.0: Equação para determinar o teor de lignina33

$$\text{Teor de lignina (\%)} = \frac{MFMLS - MF}{MA} \times 100$$

Equação 10.0: Equação de conversão de massas33

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{m_i - m_m}{m_i} \times 100$$

Equação 11.0: Equação para determinar a constante de velocidade34

$$k = \left[\frac{\left(\frac{\Delta \text{conversão}}{\Delta t} \right)}{6} \right]$$

Equação 12.0: Equação que representa o coeficiente angular da reta34

$$b = - \frac{Ea}{R}$$

Equação 13.0: Equação que representa o comportamento de Arrhenius34

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R \times T}$$

Equação 14.0: Equação para determinar a energia de ativação35

$$Ea = - b \times R$$

Equação 15.0: Equação para determinar o coeficiente angular35

$$b = \frac{n \times SXY - SX \times SY}{n \times SX^2 - SX \times SX}$$

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. JUSTIFICATIVA.....	17
3. OBJETIVOS.....	17
3.1 Objetivo Geral.....	17
3.2 Objetivos Específicos.....	17
4. REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
4.1. Biomassa.....	18
4.2. Biomassa lignocelulósica.....	18
4.3. Resíduos do maracujá- amarelo.....	20
4.4. Degradação térmica.....	22
4.5. Catalisadores.....	24
4.6. Estudo cinético isotérmico.....	26
4.7. Determinação da energia de ativação (Ea) de reações por termogravimetria isotérmica	27
5. METODOLOGIA.....	29
5.1. Materiais.....	29
5.2. Caracterização da biomassa.....	29
5.2.1. Granulometria.....	29
5.2.2. Análise imediata.....	29
5.2.2.1. Determinação do teor de umidade.....	30
5.2.2.2. Determinação do teor de cinzas.....	30
5.2.2.3. Determinação do teor de voláteis.....	30
5.2.2.3. Determinação do teor de carbono fixo.....	30
5.2.2.4. Determinação do teor de extrativos.....	31
5.2.2.5. Determinação do teor de holocelulose.....	31
5.2.2.6. Determinação do teor de celulose e hemicelulose.....	32
5.2.2.7. Determinação do teor de lignina.....	32
5.3. Degradação térmica.....	33

5.4. Determinação dos parâmetros cinéticos.....	33
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
6.1. Caracterização da biomassa.....	36
6.2. Determinação dos parâmetros cinéticos.....	37
7. CONCLUSÃO.....	46
REFERÊNCIAS.....	47

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são recursos energéticos resultantes de processos naturais que ocorrem ao longo de milhões de anos, envolvendo a decomposição gradual de organismos mortos que foram depositados em camadas profundas da crosta terrestre, sendo submetidos à ação de bactérias, sob pressão e calor. Os principais tipos de combustíveis fósseis incluem, petróleo, carvão e gás natural.

O uso de combustíveis fósseis como fonte de energia remonta a milhares de anos, se considerarmos formas primitivas de combustão, como a queima da madeira e o carvão vegetal. No entanto, o uso em larga escala de petróleo, carvão e gás natural como principais fontes de energia começou principalmente durante a Revolução Industrial, ocorrida entre o final do século XVIII e o início do século XIX. Esse período foi marcado por um rápido crescimento econômico e industrial, impulsionado em grande parte pelo uso extensivo de carvão como combustível para alimentar máquinas a vapor, que eram essenciais para a produção em fábricas e para os transportes ferroviário e marítimo. A exploração comercial do petróleo teve início no final do século XIX, a princípio para iluminação e, posteriormente, para motores de combustão interna, automóveis e outras aplicações industriais (Carvalho, 2008).

Desde então, os combustíveis fósseis se tornaram a espinha dorsal da economia global, fornecendo energia para praticamente todos os setores da sociedade moderna, incluindo transporte, indústria, agricultura, residências e comércio. Contudo, o crescimento populacional e o desenvolvimento tecnológico-industrial, combinados com a dependência de importações de petróleo e a segurança energética, levaram a uma diminuição nas reservas desses combustíveis.

Embora eles tenham desempenhado um papel crucial no desenvolvimento econômico e tecnológico, seu uso excessivo e os impactos ambientais associados, como mudanças climáticas, poluição do ar e escassez de recursos, estão impulsionando um movimento global em direção a fontes de energia mais limpas e sustentáveis.

Atualmente, a humanidade enfrenta o desafio de atender às suas demandas energéticas de maneira eficiente, sem comprometer irreversivelmente o meio ambiente. Em várias esferas da sociedade, esforços estão em curso para encontrar alternativas capazes de substituir de forma parcial, se não completamente o atual modelo de geração e consumo de energia.

Ainda que fontes de energia renováveis como hídrica, eólica e solar demonstrem eficiência na produção de energia, sua implementação requer investimentos significativos e

está associada a desvantagens, tais como, impactos ambientais locais, disponibilidade de recursos naturais, dentre outras (Freitas, 2016).

Para a instalação de uma hidrelétrica com grande potencial para geração de energia, por exemplo, faz-se necessárias regiões com abundância de água e declividade favorável. No Brasil, essa forma de energia é uma das principais devido aos fluxos contínuos de água durante todo o ano. No entanto, sua implementação pode causar impactos ambientais significativos, tornando a seleção do local de construção uma decisão desafiadora (Junior et al., 2013).

Neste contexto, de acordo com Freitas (2016), a biomassa é proposta como uma alternativa às fontes de energia convencionais e uma opção mais vantajosa em comparação com a mais utilizada atualmente e outras energias renováveis, pois é possível ser implantada próxima aos locais de consumo, reduzindo os custos de transmissão de energia. Além disso, tem baixo custo de reaproveitamento, alta capacidade de reciclagem de resíduos orgânicos e menor risco ambiental, promovendo um sistema produtivo mais eficiente e sustentável, entre outros benefícios.

Sua utilização abrange uma variedade de recursos que são transformados em biocombustíveis, como etanol e biodiesel. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol como combustível e um dos principais produtores de biodiesel. Durante o processo de produção desses biocombustíveis de primeira geração, são gerados resíduos que podem ser transformados em outros combustíveis através do processo de pirólise. Ao valorizar esses resíduos, é possível viabilizar o aproveitamento total da biomassa, melhorando a eficiência dos processos de produção e tornando as tecnologias sustentáveis mais economicamente atrativas. Esses combustíveis derivados de resíduos são conhecidos como biocombustíveis de segunda geração (Ferreira, 2014).

Os resíduos agrícolas e agroindustriais são a principal fonte de biomassa lignocelulósica para geração de energia. Esses resíduos, que não são utilizados como alimentos, podem ser aproveitados na produção de biocombustíveis (Moraes, 2017). Um exemplo promissor é o óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*), que pode ser empregado diretamente como combustível em motores diesel, tanto puro quanto misturado com metanol, devido às suas propriedades físico-químicas e desempenho comparáveis ao diesel tradicional (Khalil et al., 2013).

Diversas técnicas são empregadas para aproveitar a biomassa e seus resíduos na produção de biocombustíveis. Na atualidade, os principais métodos utilizados para converter

óleos vegetais em biocombustíveis são a transesterificação, que resulta na produção de biodiesel, e a pirólise, que gera bio-óleo e outros subprodutos.

Segundo Meesuk et al. (2011), esses bio-óleos pirolíticos apresentam desafios significativos para seu uso direto como combustível, devido ao seu teor de oxigênio elevado, viscosidade alta e poder calorífico relativamente baixo, o que limita sua eficácia energética e sua compatibilidade com sistemas de combustão convencionais. No entanto, o processo de pirólise catalítica surge como uma solução promissora para superar essas limitações. Essa técnica oferece a oportunidade de aprimorar a qualidade do bio-óleo removendo o oxigênio, aumentando assim seu poder de aquecimento e sua estabilidade.

Certos catalisadores contendo metais de transição desempenham um papel crucial na redução do teor de oxigênio nos produtos. Especificamente, catalisadores à base de níquel têm sido identificados por sua eficácia em desoxigenar compostos tanto aromáticos quanto alifáticos. Um exemplo notável é o catalisador Ni/Al₂O₃, reconhecido por sua elevada capacidade de desoxigenação, o que contribui significativamente para o rendimento aprimorado de hidrocarbonetos no bio-óleo (Kwon et al., 2011).

De acordo com Moraes (2017), a quantidade de CO e CO₂ produzidos durante a pirólise catalítica a 550 °C é maior do que durante a pirólise apenas com o capim, sugerindo uma maior desoxigenação quando o catalisador é empregado. Observou-se que os catalisadores sílica-Al₂O₃ (20) e HZSM-5 resultaram na maior geração de CO, o que indica uma preferência pelas reações de descarbonilação ao utilizar catalisadores com sítios ácidos.

Além disso, uma das funções mais importantes do uso de catalisadores é acelerar uma reação química sem serem consumidos no processo. Eles funcionam como um caminho alternativo para que os reagentes superem uma espécie de barreira que é a energia mínima necessária para que os reagentes se transformem em produtos, por meio de uma sequência de passos que requerem uma energia de ativação (E_a) consideravelmente menor, o que faz com que a reação ocorra mais rapidamente (Lima, 2015). Isso é possível porque o catalisador interage com os reagentes de uma maneira que estabiliza o estado de transição, facilitando a formação dos produtos. Eles permitem que as reações ocorram em condições mais suaves, com temperaturas e pressões mais baixas, o que não apenas economiza energia, mas também pode aumentar o rendimento e a seletividade dos produtos.

Diante do exposto, este estudo tem como proposta investigar a degradação térmica e catalítica dos resíduos de biomassa da casca e semente do maracujá (*Passiflora edulis*), visando a obtenção do parâmetro de Arrhenius, energia de ativação (E_a) envolvida no procedimento e avaliar seu potencial em processos de pirólise.

2. JUSTIFICATIVA

Este estudo é motivado pelo contexto ambiental atual, onde a grande maioria dos poluentes presentes são oriundos de fontes de energia não renováveis, como por exemplo, os combustíveis fósseis. Contudo, sabe-se que a biomassa lignocelulósica é de origem orgânica e tem grande disponibilidade, visto que, os resíduos resultantes do manejo agrícola e da pecuária são gerados em grande volume. Posto isso, faz-se necessário dar utilidade para esses rejeitos levando em consideração que a disposição imprópria destes resíduos contribui com a geração de gases do efeito estufa. Neste sentido a pirólise térmica de biomassas é uma tecnologia que pode contribuir na busca por soluções adequadas para a gestão destes resíduos já que essa matéria apresenta potenciais para obtenção de bio-óleos.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Determinar a energia de ativação envolvida na degradação térmica e catalítica dos resíduos casca e semente da biomassa *Passiflora edulis sims* puros e empregando os catalisadores Al-MCM-41 e La-MCM-41, utilizando a equação de Arrhenius.

3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os resíduos da biomassa *Passiflora edulis sims* por meio da análise imediata para determinação da composição lignocelulósica;
- Estudar a degradação térmica dos resíduos casca e semente do maracujá;
- Estudar a degradação termocatalítica com os catalisadores Al-MCM-41 e La-MCM-41 dos resíduos casca e semente do maracujá;
- Determinar a energia de ativação envolvida na degradação térmica e catalítica dos resíduos casca e semente do maracujá.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. Biomassa

A maior parte da energia consumida é derivada de recursos advindos dos combustíveis fósseis. No entanto, essas fontes são limitadas e sua disponibilidade está prevista para se esgotar no futuro. Por isso, é de extrema importância buscar alternativas energéticas para garantir a sustentabilidade e segurança do abastecimento energético a longo prazo (Figueiredo, 2009). Nesse contexto, a biomassa aparece como uma oportunidade para colaborar na oferta de energia.

A biomassa refere-se à matéria orgânica de origem vegetal ou animal que pode ser utilizada para produzir energia, seja na forma de calor, eletricidade ou biocombustíveis. Quando destinada à geração de energia, a biomassa é caracterizada em três grupos principais, são eles: florestal; agrícola, que engloba culturas energéticas, resíduos e subprodutos das atividades agrícolas, agroindustriais e da produção animal; e resíduos urbanos (Cardoso, 2012). Esses são materiais considerados valiosos para a produção de biocombustíveis e outras aplicações energéticas devido à sua abundância, renovabilidade e potencial para reduzir as emissões de gases de efeito estufa em comparação com os combustíveis fósseis.

Os materiais resultantes de processos industriais, comerciais, agrícolas, domésticos ou de outra natureza produzem quantidades significativas de resíduos que são descartados ou deixados sem aproveitamento. Contudo, o uso de resíduos oferece uma série de benefícios, incluindo a redução da quantidade de lixo (resíduo urbano) enviados para aterros sanitários. “O aumento da utilização de resíduos no futuro pode resultar de vários processos de conversão atualmente em desenvolvimento. Um dos mais promissores é a degradação térmica do material lignocelulósico” (Mohan; Pittman JR; Steele, 2006, p. 849).

4.2. Biomassa lignocelulósica

Os materiais de origem vegetal como madeira, cascas, palha, bagaço de cana-de-açúcar e outros resíduos são compostos principalmente por lignocelulose. O termo "lignocelulósico" refere-se a materiais vegetais que contêm uma combinação de três componentes principais 35-50% de celulose, seguido de 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina e uma pequena quantidade de vestígios de extrativos e minerais (Santos et al., 2012). Esses três componentes são os principais constituintes estruturais das paredes celulares de plantas e outros organismos vegetais.

A celulose de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, é o composto orgânico mais abundante na natureza e o principal componente da parede celular dos vegetais. É constituída por unidades de β -D-glicopiranosídicos unidas linearmente por ligações covalentes formando um polímero de alto peso molecular conhecido como anidroglicose, que possui ligações glicosídicas β -D (1 \rightarrow 4) (Mohan; Pittman JR; Steele, 2006 e Figueiredo, 2009).

Diversas biomassas apresentam celulose em sua composição, no entanto, sempre associada à hemicelulose e lignina como discutido por Schroeder (2023).

Uma grande quantidade de celulose pode ser encontrada em biomassas agrícolas tais como cascas de banana, folhas de bananeira, sabugo de milho, madeiras, resíduos da beterraba e de palmeiras e etc. Algumas plantas como o algodão são compostos por celulose quase pura, enquanto outras como a madeira, matéria-prima da indústria de celulose e papel, apresenta em sua composição a celulose sempre associada à hemicelulose e à lignina (Schroeder, 2023, p. 18).

A celulose é formada por cadeias que são ligadas entre si por uma longa rede de ligações de hidrogênio, conferindo-lhe alta resistência à tensão. Sua propensão à formação de cristais, através dessas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, a torna completamente insolúvel em soluções aquosas normais. A estrutura cristalina resiste melhor à decomposição térmica devido a existência de regiões amorfas da celulose que contém águas de hidratação. Quando submetida a calor intenso, essa água é liberada de maneira explosiva, causando a ruptura da estrutura antes da desidratação química das moléculas de celulose. O anidrido de glicose, resultante da remoção de água de cada glicose, é polimerizado em longas cadeias de celulose contendo de 5.000 a 10.000 unidades de glicose (Mohan et al., 2006; Santos et al., 2012).

As dificuldades associadas à conversão da biomassa lignocelulósica em produtos químicos é atribuída às suas características químicas e morfológicas. Esses materiais lignocelulósicos consistem em fibras de celulose entrelaçadas em uma matriz amorfa composta por polissacarídeos e lignina. Essa matriz amorfa atua como uma barreira natural contra a ação de micro-organismos e enzimas, conferindo rigidez estrutural e baixa reatividade a esses materiais (Santos et al., 2012).

As hemiceluloses são polissacarídeos complexos que coexistem com a celulose na estrutura da parede celular. Elas são solúveis em soluções alcalinas diluídas e apresentam estruturas ramificadas, que variam significativamente entre diferentes espécies de biomassa lenhosa e herbácea. Muitas hemiceluloses têm a fórmula geral $(C_5H_8O_4)_n$ e geralmente consistem em cadeias de 50 a 200 unidades monoméricas, incluindo alguns resíduos simples de açúcar. Os xilanos são os tipos mais comuns de hemiceluloses encontrados na biomassa

lignocelulósica (Yaman, 2004 e Schroeder, 2023). Durante o processo de pirólise, as hemiceluloses são decompostas e transformadas em diversos produtos (Figueiredo, 2009).

A hemicelulose é uma mistura de vários monossacarídeos polimerizados, como D-glicose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico (Mohan et al., 2006; Santos et al., 2012). Sua estrutura apresenta ramificações que interagem facilmente com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade ao agregado. Além disso, as hemiceluloses apresentam susceptibilidade de reatividade à hidrólise ácida, devido ao caráter amorfo destes polissacarídeos, oferecendo uma maior acessibilidade aos ácidos minerais comumente utilizados como catalisadores (Santos et al., 2012).

“A lignina, depois da celulose, é a macromolécula mais abundante dentre as biomassas lignocelulósicas” (Santos et al., 2012, p. 1005). Trata-se de um polímero amorfo heterogêneo, composto por estruturas globulares que consistem em aromáticos mononucleares substituídos, os quais formam complexos altamente ramificados compostos por três unidades de fenilpropano: p-hidroxifenil, guaiacil e siringil. As proporções dessas unidades monoméricas variam consideravelmente, principalmente entre diferentes espécies. Esses polímeros compõem as paredes celulares de diversas biomassas, especialmente aquelas de espécies lenhosas, e são frequentemente ligados às fibras de celulose adjacentes, formando um complexo lignocelulósico. Tanto esse complexo quanto as ligninas isoladas tendem a ser resistentes à conversão por sistemas microbianos e diversos agentes químicos (Schroeder, 2023). No entanto, é possível quebrar o complexo e separar a fração de lignina através do tratamento com ácido sulfúrico forte, no qual as ligninas são insolúveis (Yaman, 2004).

As propriedades físicas e químicas das ligninas variam conforme o método de extração ou isolamento empregado. Durante a pirólise da lignina, ocorre a produção de fenois mediante a quebra de ligações éter e carbono-carbono (Mohan et al., 2006).

A biomassa lignocelulósica é o recurso biológico renovável mais abundante do planeta. Estima-se que apenas os EUA produz mais de 1,3 bilhões de toneladas de biomassa lignocelulósica no mundo, incluindo resíduos agrícolas e florestais (Santos et al., 2012).

4.3. Resíduos do maracujá- amarelo

A fruticultura é um dos principais setores da agricultura do país, desempenhando um papel significativo na produção agrícola brasileira. Entre elas, o maracujá-amarelo (*Passiflora edulis Sims*) emerge como uma cultura de destaque, graças à sua capacidade socioeconômica e produtiva ao longo de todo o ano (Souza et al., 2020). “O Brasil é o maior produtor e

consumidor mundial da espécie de maracujá, sendo a *Passiflora edulis sims* a classe com maior importância comercial no país. Estima-se que esse maracujazeiro-azedo ocupe mais de 95% dos pomares brasileiros de maracujá” (Araújo et al., 2016, p. 280).

O maracujá é um fruto produzido pelas plantas do gênero *Passiflora*, nativa do Sudeste brasileiro, da família *Passifloraceae*. O maracujá amarelo, uma das variedades mais populares da fruta, apresenta características distintas em seu tamanho e peso. Com um comprimento variando entre 4,8300 cm e 11,778 cm, e uma média de 7,994 cm, diâmetro variando entre 5,357 cm a 8,864 cm, com uma média de 7,163 cm, conferindo-lhe um formato redondo ou ovalado, com casca amarelada, fibrosa e muitas vezes, enrugada. Em termos de peso, o fruto pode pesar entre 64,700 g e 327,950 g, com uma média de 166,279 g (Negreiros et al., 2007).

Cultivado principalmente em pequenas e médias propriedades, o maracujazeiro é uma trepadeira de clima tropical que vem sendo apreciado tanto para consumo *in natura*, quanto para fins industriais (Pereira et al., 2018). Além de seu valor gastronômico, o maracujá é valorizado por suas propriedades medicinais e nutritivas, servindo como uma rica fonte de vitaminas, minerais e antioxidantes, como exemplifica a tabela 01 apresentada abaixo. Sua cultura é amplamente cultivada em diversas regiões tropicais e subtropicais do mundo, desempenhando um papel significativo para a economia agrícola e alimentar de muitos países (Faleiro; Oliveira; Junqueira, 2022). Contudo, Grisi et al. (2021) afirmam que embora a espécie chegue a produzir mais de 40 toneladas por hectare por ano, o baixo rendimento médio brasileiro está relacionado às condições edafoclimáticas, ao manejo inadequado e a utilização de materiais vegetativos de baixo desempenho agrônomico.

Tabela 01: Composição padrão do maracujá amarelo.

Componentes	Tipo
Vitaminas	A, C e B ₃ (niacina)
Minerais	Cálcio (Ca) Ferro (Fe) Fósforo (P)
Compostos fenólicos	Antioxidantes
Ácido ascórbico	Vitamina C
Carotenoides	β- caroteno

Fonte: (Córdova et al., 2005; Rotili et al., 2013).

Em 2020, a produtividade média foi de 51,25 toneladas por hectare em áreas destinadas ao plantio de maracujá que totalizaram 46.530 hectares (Brito; Andrade Neto; Andrade, 2022). No entanto, mais de 50% do peso total dos frutos gera subprodutos que são pouco aproveitados (Vieira et al., 2010). De acordo com Oliveira et al. (2002), o processo agrícola do maracujá gera dois principais tipos de resíduos, que são a casca e as sementes, as quais representam cerca de 65-70% do peso total dos frutos. “Como este volume representa inúmeras toneladas, agregar valor a estes subprodutos é de interesse econômico, científico e tecnológico” (Ferrari; Colussi; Ayub, 2004, p. 101).

Vários resíduos provenientes de atividades agrícolas estão sendo estudados quanto a sua viabilidade como fontes renováveis para a geração de bioenergia, em substituição pelo menos parcial de combustíveis de origem fóssil e não renovável (Farias et al., 2019). “Nesse contexto, a pirólise de biomassas se apresenta como uma forma de conversão desses resíduos em produtos de interesse” (Schroeder, 2023, p. 16).

4.4. Degradação térmica

A pirólise tem sido aplicada há milhares de anos com a decomposição térmica da madeira para a produção de carvão vegetal, mas foi somente nas últimas décadas que a pirólise rápida a temperaturas moderadas e tempos de reação muito curtos tomou-se de interesse mundial. Isso ocorreu porque o processo alcança rendimentos de produto líquido tão altos quanto 70-80% com base no peso inicial de biomassa seca, que podem ser usados diretamente em uma variedade de aplicações, inclusive industrial (Czernik; Bridgwater, 2004).

Na pirólise, ocorre a degradação térmica na ausência de oxigênio ou em condições de baixa quantidade de oxigênio. Durante o processo de pirólise, a matéria orgânica é aquecida a temperaturas elevadas, resultando na quebra das ligações moleculares e na formação de produtos voláteis, como gases, vapores e líquidos, e também na formação de resíduos carbonosos sólidos, como carvão vegetal (Perez, 2004). Os resultados obtidos dos produtos, assim como sua composição e propriedades, serão influenciados pela escolha dos parâmetros utilizados no processo de pirólise, bem como pelas características específicas das biomassas empregadas.

O tipo de pirólise varia de acordo com as condições utilizadas no processo, assim podem ser classificadas em intermediária, rápida, torrefação lenta, carbonização lenta, e

gaseificação (Bridgwater, 2012). No Quadro 1 estão apresentados os principais parâmetros utilizados nos procedimentos de pirólise da madeira.

Quadro 1: Rendimentos típicos para os diferentes tipos de pirólise aplicados à madeira.

Modo	Condições	Tempo de Resistência	Rendimento de Líquidos	Rendimento de Sólidos	Rendimento de Gás
Torrefação (Lenta)	~ 290°C	~ 10 – 60 min	0 – 5%	80%	20%
Carbonização (Lenta)	~ 400°C	Horas – dias	30%	35%	35%
Intermediária	~ 500°C	~ 10 – 30 s	50% em duas fases	25%	25%
Rápida	~ 500°C	~ 1 s	75%	12%	13%
Gaseificação	~ 750 – 900°C	–	5%	10%	85%

Fonte: Adaptado de (Bridgwater, A. V., 2012).

A composição química da biomassa desempenha um papel crucial na variedade de produtos resultantes da pirólise. Cada tipo de material possui características únicas durante o processo de pirólise, determinadas pela proporção dos seus componentes constituintes. Esses componentes incluem celulose, hemicelulose, lignina, lipídios e outros compostos orgânicos e inorgânicos presentes na biomassa. A interação complexa entre esses elementos influencia não apenas os rendimentos dos produtos finais, mas também suas propriedades físicas e químicas.

Durante a decomposição térmica os principais constituintes da biomassa lignocelulósica apresentam diferentes comportamentos durante o processo. Ao longo do aquecimento ininterrupto de uma amostra, a primeira perda de massa é atribuída à decomposição da hemicelulose. Posteriormente, ocorre uma perda de massa mais significativa, referente a decomposição da celulose, seguida por uma decomposição lenta e contínua da lignina (Figueiredo, 2009).

Meesuk et al. (2011) afirmam que o bio- óleo produzido a partir da casca do arroz pelo método de pirólise intermediária possui propriedades que o impossibilita de ser usado diretamente como combustível devido a sua alta viscosidade, poder calorífico corrosivo relativamente baixo e teor extremamente alto de oxigênio. A presença excessiva de oxigênio sob a forma de vários oxigenados alifáticos e aromáticos nos biocombustíveis resulta na redução da sua qualidade. Por conseguinte, é necessário reduzir o teor de oxigênio (Kwon et al., 2011).

Com intuito de melhorar as características dos produtos de pirólise, algumas catálise têm sido utilizadas para remover o oxigênio e aumentar o poder de aquecimento e estabilidade (Yaman, 2004). O catalisador vai atuar convertendo o oxigênio presente no óleo de pirólise em H₂O em temperaturas de catálise mais baixas e em CO e CO₂ em temperaturas de catálise mais altas (Yaman, 2004; Meesuk et al., 2011). Além disso, a utilização de catalisadores acelera a decomposição de óleos vegetais. Isso pode ser descrito por Santos et al. (2009), que comparou a decomposição do óleo de soja refinado sem catalisador com o óleo de soja refinado com a adição da zeólita Y.

Nota-se que a presença do catalisador diminui significativamente a temperatura inicial de conversão do óleo de soja refinado, visto que a conversão para o óleo de soja refinado puro começa numa temperatura maior do que a conversão do óleo de soja refinado na presença dos catalisadores (Santos et al. 2009, p. 9).

No decorrer da pirólise de moléculas gordurosas, é possível obter uma variedade de produtos desoxigenados, como alcanos, monolefinas, diolefinas e aromáticos, além de compostos oxigenados, como cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e álcoois. O emprego de um catalisador durante a pirólise de ácidos graxos promove a geração de produtos com menos oxigênio em comparação com a simples decomposição térmica (Bruce et al., 2017).

Yaman (2004) descreve a pirólise de curto tempo de resistência como uma forma para obter alto rendimento de produtos líquidos. Característica importante, uma vez que, os óleos de pirólise de biomassa tem potencial para substituir óleo combustível. Esse tipo de pirólise pode ser classificada como, rápida, flash e ultrapirólise.

4.5. Catalisadores

O processo de pirólise em biomassa lignocelulósica tem se mostrado uma rota de elevado potencial para obtenção de bio-óleo. No entanto, o produto líquido obtido a partir do processamento pirolítico tradicional não pode ser misturado diretamente com querosene fóssil

devido ao elevado teor de oxigênio, especialmente na forma de ácidos graxos, o que confere ao produto uma alta acidez e baixo conteúdo energético (Santos, 2023).

Assim, a fim de produzir bio-óleos desoxigenados, a inserção de catalisadores no processo de pirólise surge como uma abordagem promissora. Esses catalisadores irão atuar promovendo mecanismos reacionais alternativos, reduzindo a energia necessária para iniciar as reações de craqueamento e aprimorando a seletividade do processo de conversão para a produção de hidrocarbonetos. Contudo, a eficiência do melhoramento catalítico é influenciada pela natureza do catalisador utilizado, que deve ser escolhido com base na matéria-prima a ser convertida, pois a seletividade do processo depende da interação entre o agente catalítico e as moléculas produzidas durante o processo de craqueamento térmico (Santos, 2023).

Dentre os agentes catalíticos avaliados no processo de pirólise catalítica de biomassas lignocelulósicas, demonstrando atividades promissoras na produção de bio-óleos ricos em hidrocarbonetos renováveis, estão as peneiras moleculares (Santos, 2023). As peneiras moleculares são materiais porosos com uma estrutura cristalina ordenada que apresentam poros de tamanho definido e uniforme. Esses poros têm a capacidade de selecionar moléculas com base em seus tamanhos e características químicas, permitindo a separação seletiva de substâncias.

Nos últimos anos, tem havido um aumento exponencial no uso de peneiras moleculares, tanto em pesquisas quanto na indústria. Em particular, no campo da catálise, tem-se dado atenção especial às peneiras moleculares mesoporosas (diâmetro dos poros entre 2-50 nanômetros). Esses materiais são amplamente utilizados como adsorventes, catalisadores e suportes ou matriz para catalisadores. Devido à sua estrutura porosa e propriedades físicas específicas, a aplicação em catálise do MCM-41 é promissora, pois ele pode ser funcionalizado ou impregnado com diferentes agentes catalíticos para atender às necessidades de diferentes reações (Martínez-Edo et al., 2018).

A síntese do MCM-41 foi relatada pela primeira vez por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* em 1992, como parte de um projeto da empresa para desenvolver materiais com poros de tamanho superior aos apresentados pelas zeólitas. Os materiais resultantes receberam o nome de MCM, que é a abreviação de *Mobil Composition of Matter* que significa Composição Móvel da Matéria (Braga, 2012).

O MCM-41, um dos membros mais importantes da família M41S, possui composição química geralmente de sílica (SiO_2), apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais, altos valores de área superficial específica de até $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poros $>1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$, que proporciona a acessibilidade para reações químicas de moléculas

grandes aos sítios ativos no interior dos poros, além disso, possui boa estabilidade térmica e elevada capacidade de troca iônica (Adjdir et al., 2009; Braga, 2012; Santos, 2015). Dessa forma, outros elementos podem ser incorporados na estrutura para modificar suas propriedades catalíticas, como alumínio (Al), titânio (Ti), zircônio (Zr), entre outros. A introdução dessas funcionalidades possibilita a criação de catalisadores personalizados para realizar tarefas específicas (Martínez-Edo et al., 2018).

As sílicas mesoporosas são consideradas materiais muito versáteis, dada a possibilidade de serem facilmente derivatizadas com uma ampla variedade de grupos funcionais, tais como ácidos, aminas, nanopartículas metálicas e complexos organometálicos através de co-condensação e/ou enxerto pós-síntese. (Martínez-Edo et al., 2018, p. 1).

Nesse sentido, sais de alumínio podem ser empregados para criar sítios ácidos dentro da estrutura de sílica do MCM-41, dando origem ao Al-MCM-41. No entanto, quando a acidez do catalisador é relativamente alta, geralmente causa a aceleração da quebra das ligações C-C, causada pelo craqueamento (Martínez-Edo et al., 2018). Por outro lado, aluminossilicatos amorfos que exibem estruturas mesoporosas ordenadas, caracterizadas por poros grandes e acidez moderada podem converter compostos de oxigênio de elevado peso molecular em hidrocarbonetos com maior valor comercial (Silva et al., 2023).

O Al-MCM-41 é um catalisador ácido sólido formado pela incorporação de átomos de alumínio na estrutura da peneira molecular MCM-41, favorecendo a acidez de Brønsted, melhorando a atividade catalítica dos materiais mesoporosos que possuem estrutura neutra (Silva; Carvalho; Cabral, 2012).

É possível conseguir catalisadores ácidos através da introdução de vários metais, inclusive com elementos de terras raras. Como por exemplo o La/MCM-41 que aumenta a estabilidade térmica e hidrotérmica do MCM-41 e modifica sua espessura de parede (Jabariyan et al., 2018). Esse material possui átomos de lantânio ligados a átomos de suporte de oxigênio e a grupos hidroxila, que atuam como sítios ácidos de Brønsted, localizados na superfície de suporte HO-La(OSi₂) (Karakhanov et al. 2016).

4.6. Estudo cinético isotérmico

Os estudos cinéticos são realizados por meio da análise dos dados experimentais obtidos ao longo do tempo, muitas vezes utilizando técnicas como espectroscopia, cromatografia, calorimetria, espectrometria de massa, entre outras. A interpretação desses dados pode fornecer informações valiosas sobre o mecanismo da reação, a energia de ativação, a ordem

da reação e outras características cinéticas. Esses estudos são fundamentais para o desenvolvimento de novos processos químicos, a otimização de reações industriais e o entendimento de sistemas biológicos.

Inicialmente a cinética química foi baseada em estudos empíricos de reações homogêneas em fase gasosa, em seguida, o mesmo conceito foi aplicado para soluções e eventualmente para reações em fase sólida, de forma similar às reações homogêneas.

O estudo cinético conduzido em reações homogêneas visa identificar parâmetros cinéticos que possam prever a estabilidade de determinadas substâncias químicas, normalmente estudada sob condições de aquecimento isotérmico e/ou não-isotérmico (dinâmico) (Silvio Neto, 2010). Como o estudo cinético no estado sólido parte de princípios cinéticos homogêneos, a equação de Arrhenius, empregada em estudos cinéticos isotérmicos, foi desenvolvida empiricamente e depois fundamentada com a teoria do estado de transição para explicar reações no estado sólido.

Para realizar estudos de reações no estado sólido, as técnicas termoanalíticas podem ser utilizadas para determinar parâmetros cinéticos, como por exemplo, a energia de ativação (E_a), o fator frequência (A) e a ordem de reação. Se a reação resulta em variação de massa durante o aquecimento a uma temperatura constante, a análise cinética pode ser conduzida por meio da termogravimetria, método esse, que emprega a equação de Arrhenius para a determinação de tais parâmetros (Leiva; Crnkovic; Santos, 2006).

4.7. Determinação da energia de ativação (E_a) de reações por termogravimetria isotérmica

“O conceito de energia de ativação foi introduzido em 1889 pelo físico e químico sueco Svante Arrhenius no âmbito dos seus estudos em cinética química” (Lima, 2015, p. 1). A energia de ativação (E_a) é definida como sendo a energia mínima necessária para que se inicie uma reação química. Através da termogravimetria a E_a é utilizada para estudar a composição de materiais através da medição da variação de massa em função da temperatura ou do tempo. Durante a análise termogravimétrica, a amostra é aquecida a uma taxa constante em uma atmosfera controlada e as mudanças na composição da amostra, como perda de água, decomposição térmica, reações de decomposição ou oxidação, podem resultar em alterações na massa (Leiva; Crnkovic; Santos, 2006).

Uma variedade de técnicas matemáticas, frequentemente denominadas de análise cinética global, foram desenvolvidas para caracterizar o comportamento cinético (velocidade

de reação, fator pré-exponencial e energia de ativação) para reações de primeira ou segunda ordem envolvendo, por exemplo, degradação térmica. Dentre os modelos cinéticos pode-se citar o de Arrhenius, representado pela equação (1.0) que traduz a variação da velocidade específica (k) com a temperatura absoluta (T) e a energia de ativação (Leiva; Crnkovic; Santos, 2006).

$$k(T) = A \times e^{-\frac{E_a}{R \times T}} \quad \text{Equação (1.0)}$$

Nesta equação, A representa o fator pré-exponencial ou fator de frequência, que está relacionado com a frequência de colisões entre moléculas de reagentes e com a sua orientação, E_a é a energia de ativação, R a constante universal dos gases que vale 8,31 J/mol.K e T é a temperatura dada em kelvin (K).

A energia de ativação é um parâmetro com uma forte influência na velocidade das reações, uma vez que quanto maior for a energia de ativação, mais lenta é a reação para uma determinada temperatura.

Uma das formas mais utilizadas para acelerar uma reação química é através da adição de um catalisador. Contudo, ao adicionar um catalisador, ele não reduzirá a energia de ativação não catalisada, em vez disso, ele oferece um caminho alternativo para a conversão dos reagentes em produtos, por meio de uma sequência de passos que envolvem uma energia de ativação consideravelmente menor de forma que irá resultar em uma reação que ocorra mais rapidamente (Lima, 2015).

5. METODOLOGIA

5.1. Materiais

- Casca do maracujá comercial;
- Semente do maracujá comercial;
- Catalisador Al-MCM-41;
- Catalisador La-MCM-41;
- Mufla pré-aquecida na temperatura necessária para cada etapa;
- Espátula de alumínio;
- Cadinhos de porcelana;
- Balança analítica;
- Pinça para cadinho;
- Luva térmica para altas temperaturas;
- Liquidificador;
- Peneira.

5.2. Caracterização da biomassa

5.2.1. Granulometria

Inicialmente foi necessário deixar o material sólido da casca e semente do maracujá em forma de pó, para isso as biomassas foram secas por exposição ao sol até apresentarem aparência livre de umidade, isso levou de quatro a cinco dias, posteriormente foram moídas num liquidificador e peneiradas para obter grãos menores. Após feita a moagem, o material em pó do maracujá foi coletado para análise quanto a sua composição lignocelulósica.

5.2.2. Análise imediata

Esta análise é uma técnica utilizada para determinar as principais frações constituintes da biomassa, incluindo umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo. A realização desta foi efetuada de acordo com o Protocolo Embrapa algodão N° 236, 2010.

5.2.2.1. Determinação do teor de umidade

Em cadinhos de porcelana previamente pesados, foram adicionados 2,0 g de amostra e submetida à estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma hora, até que a massa permanecesse constante. Por fim, o teor de umidade foi determinado através da equação (2.0).

$$\%U = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação (2.0)}$$

(m_i) massa inicial

(m_f) massa final

5.2.2.2. Determinação do teor de cinzas

Em cadinhos de porcelana previamente pesados, foram adicionados 2,0 g de amostra e, em seguida, submetidos ao forno mufla a $600\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de quatro horas. O teor de cinzas foi determinado utilizando a equação (3.0).

$$\%C = \frac{m_{2 \text{ do teor de umidade}} - m_f}{m_{2 \text{ do teor de umidade}}} \times 100 \quad \text{Equação (3.0)}$$

5.2.2.3. Determinação do teor de voláteis

Após a determinação do teor de umidade, a mesma matéria de biomassa foi introduzida em uma mufla a $750\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por sete minutos. Em seguida, a amostra foi transferida para um dessecador para resfriamento e subsequente pesagem. Por fim, o teor de voláteis foi calculado a partir da equação (4.0).

$$\%V = \frac{m_{2 \text{ do teor de umidade}} - m_f}{m_{2 \text{ do teor de umidade}}} \times 100 \quad \text{Equação (4.0)}$$

5.2.2.3. Determinação do teor de carbono fixo

O percentual de carbono fixo foi determinado por diferença, como descreve a equação (5.0).

$$\% \text{Carbono fixo} = 100 - (\% \text{umidade} + \% \text{cinzas} + \% \text{voláteis}) \quad \text{Equação (5.0)}$$

5.2.2.4. Determinação do teor de extrativos

Foram utilizados aproximadamente 10 g de material em um cartucho para extração em Soxhlet (com aparelhagem limpa e desengordurada). Como solventes para a realização da extração, foram empregados 300 ml de uma mistura de etanol-tolueno (1:1) e adicionados no extrator após o cartucho já ter sido colocado. Em seguida, o conjunto foi colocado em uma manta aquecedora a 80 °C e permaneceu ativo por um período de 6 horas de extração, para completar um ciclo de 15 refluxos. Por fim, o cartucho foi transferido para uma estufa a 105 °C por uma hora, onde posteriormente o conteúdo foi removido, pesado e calculado conforme a equação (6.0).

$$\text{Teor de extrativos (\%)} = \frac{MRE - MRRS}{MA} \times 100 \quad \text{Equação (6.0)}$$

(MRE) é a massa do recipiente com extrativo;

(MRRS) é a massa do recipiente e resíduo de solvente;

(MA) é a massa da amostra.

5.2.2.5. Determinação do teor de holocelulose

No erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 2,0 g de material vegetal (sem umidade e sem extrativos) e 55 mL de água destilada. Em uma capela de exaustão, foi preparado um banho-maria com temperatura constante de 70 °C. Ao erlenmeyer, foram adicionados 3 mL de hipoclorito de sódio 10% e 2 mL de ácido acético 99% em agitação constante. A cada 30 minutos, a amostra foi filtrada em um tecido de náilon e mais uma vez foram adicionados 13 mL de hipoclorito de sódio e 8 mL de ácido acético ao erlenmeyer até que completasse 3 horas. Após isso, a amostra foi resfriada em banho de gelo. Posteriormente, foi realizada a filtração a vácuo e o resíduo foi lavado com água destilada. Em seguida, o resíduo foi levado para a estufa a 105 °C até adquirir massa constante (esse processo demorou aproximadamente 18 horas). Após a secagem, o resíduo foi colocado no dessecador por 30 minutos e o teor de holocelulose foi determinado através da equação (7.0).

$$\text{Teor de holocelulose (\%)} = \frac{MFMHS - MF}{MA} \times 100 \quad \text{Equação (7.0)}$$

(MFMHS) Massa do funil somada a massa de holocelulose após secagem;

(MF) Massa do funil limpo e seco;

(MA) massa da amostra inicial.

5.2.2.6. Determinação do teor de celulose e hemicelulose

Foi pesado 1,0 g de holocelulose, que foi colocado em um almofariz e adicionado 15 mL de NaOH 17,5%, aguardando-se 2 minutos. Posteriormente, o material foi macerado por 8 minutos. Logo depois, foram adicionados 40 mL de água destilada e o conteúdo foi transferido para um funil, sob agitação para evitar perda de material, e realizar a filtração a vácuo. O precipitado foi lavado até ser neutralizado e, em seguida, levado para a estufa a 105 °C por 18 horas. Após isso, o material foi pesado. O precipitado é a celulose alfa, calculada pela equação (8.0).

$$\text{Teor de alfacelulose (\%)} = \frac{MF_{MAS} - MF}{MAH} \times 100 \quad \text{Equação (8.0)}$$

(MFMAS) massa do funil somada a massa de alfacelulose após secagem;

(MF) massa do funil limpo e seco;

(MAH) massa da amostra de holocelulose.

OBSERVAÇÃO: A hemicelulose foi determinada pela diferença entre a holocelulose e a alfacelulose.

5.2.2.7. Determinação do teor de lignina

Foram utilizados 2,0 g de material seco e sem extrativos, que foram colocados em um almofariz e adicionados 17 mL de ácido sulfúrico 72% resfriado na geladeira de 10 °C a 15 °C. Após 15 minutos de agitação vigorosa, aguardou-se 24 horas para o início da próxima etapa. Depois disso, foram adicionados 306 mL de água destilada ao almofariz para diluir o ácido a 4%, posteriormente, o conteúdo foi transferido para um balão de 1 L, conectado a um condensador e aquecido por 4 horas. Após esse tempo, o material foi filtrado a vácuo e transferido do balão para um funil sinterizado. Na metade da operação, a bomba foi desligada e o filtrado foi recolhido para determinar a lignina solúvel. Em seguida, o processo de filtração foi retomado, e o funil com o material foi levado para a estufa a 105 °C por 3 horas.

Após isso, o funil com a lignina foi transferido para um dessecador por 30 minutos e teve sua massa pesada. Para determinar a lignina insolúvel, foi utilizada a equação (9.0).

$$\text{Teor de lignina (\%)} = \frac{MFMLS - MF}{MA} \times 100 \quad \text{Equação (9.0)}$$

(MFMLS) massa do funil somada a massa de lignina seca;

(MF) massa do funil limpo e seco;

(MA) massa da amostra.

5.3. Degradação térmica

A degradação térmica da biomassa em estudo foi realizada em forno mufla nas temperaturas de 60 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C e 300 °C. No intervalo de espera, para que a mufla estabilizasse na temperatura requerida para cada etapa, os cadinhos foram pesados na balança analítica, em seguida, foi adicionado aproximadamente 0,100g de amostra em cada cadinho. Com a mufla previamente aquecida, a amostra foi colocada dentro e pesada em intervalos de tempo cronometrados de 10 minutos durante uma hora. A variação de massa observada foi registrada para posterior tratamento dos dados.

O procedimento acima foi realizado também com as amostras de biomassa, adicionando a elas 10% em massa do catalisador selecionado.

5.4. Determinação dos parâmetros cinéticos

Depois de realizadas todas as etapas experimentais, com as amostras de biomassa pura e biomassa+catalisador realizou-se o tratamento dos dados encontrados.

Primeiramente, foram calculadas as perdas de massa de cada amostra, levando em consideração as massas pesadas subtraídas do peso dos cadinhos. Esse procedimento foi realizado após cada intervalo de tempo determinado na mufla. Posteriormente, foram calculados os fatores de conversão para todas as amostras, utilizando a equação (10.0) representada abaixo.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{m_i - m_m}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação (10.0)}$$

Essa equação, apresenta os parâmetros massa inicial (m_i) e massa medida (m_m) que é a massa equivalente a degradação posterior aos 10 minutos na mufla. Como foram medidas 6 massas durante o intervalo de tempo de uma hora, foi obtido um total de seis conversões por temperatura. Com esses dados foi possível montar os gráficos das isotermas de cada amostra, considerando os fatores de conversão em função do tempo (min).

A etapa seguinte foi calcular as constantes de velocidade (k), levando em conta todos os fatores de conversão encontrados anteriormente. Para obter tais dados fez-se necessário fazer uso da equação (11.0).

$$k = \left[\frac{\left(\frac{\Delta \text{conversão}}{\Delta t} \right)}{6} \right] \quad \text{Equação (11.0)}$$

$$k = \left[\frac{\left(\frac{C_1 - C_1}{t_1 - t_1} \right) + \left(\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \right) + \left(\frac{C_3 - C_2}{t_2 - t_1} \right) + \left(\frac{C_4 - C_3}{t_2 - t_1} \right) + \left(\frac{C_5 - C_4}{t_2 - t_1} \right) + \left(\frac{C_6 - C_5}{t_2 - t_1} \right)}{6} \right]$$

Dessa forma, plotando um gráfico logaritmo natural da constante de velocidade ($\ln k$) no eixo Y, pelo inverso da temperatura ($1/T$) em escala absoluta, no eixo X, obtém-se uma reta, cujo coeficiente angular é característico de sua reação, e esse coeficiente angular é igual ao negativo da energia de ativação dividido pela constante dos gases ($R=8,314 \text{ J/mol.K}$), como mostra a equação (12.0) representada abaixo. Assim, utilizando essas informações, o comportamento de Arrhenius envolvido no processo foi determinado e representado pela equação (13.0).

$$b = - \frac{Ea}{R} \quad \text{Equação (12.0)}$$

↳ Coeficiente angular

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R \times T} \quad \text{Equação (13.0)}$$

Essa análise permitiu determinar a energia de ativação (E_a) da reação usando as equações (14.0) e (15.0).

$$Ea = - b \times R \quad \text{Equação (14.0)}$$

$$b = \frac{n \times SXY - SX \times SY}{n \times SX^2 - SX \times SX} \quad \text{Equação (15.0)}$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização da biomassa

O entendimento da composição química da biomassa lignocelulósica é um elemento crucial para sua aplicação em processos de pirólise, pois, as características únicas de cada tipo de material são influenciadas pela proporção dos componentes que a constituem. Além disso, esse conhecimento é essencial para avaliar seu potencial energético, contribuindo para a produção de biocombustíveis e outras fontes de energia renovável. As tabelas 01 e 02 apresentam os resultados obtidos a partir da análise imediata e composição química das biomassas casca e semente do maracujá.

Tabela 02: Análise imediata das biomassas.

Amostra		
Análise	Casca do maracujá	Semente do maracujá
Umidade (%)	7,71	7,76
Cinzas (%)	6,26	5,75
Voláteis (%)	75,19	77,90
Carbono fixo (%)	10,84	8,78

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Tabela 03: Composição química das biomassas.

Amostra		
Componente	Casca do maracujá	Semente do maracujá
Celulose (%)	42,28	36,19
Hemicelulose (%)	13,33	23,49
Lignina (%)	26,00	14,67

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

De acordo com Ahmad et al. (2017), a biomassa que contém teor de umidade inferior a 10% é considerada adequada para pirólise e combustão. Visto que, quando a biomassa possui um alto teor de umidade o comportamento combustível do material é prejudicado, uma vez que, parte da energia liberada durante a combustão é inicialmente utilizada para evaporar essa água presente no material, antes que possa começar a produzir calor significativo (Wang, et al., 2017). Isso significa que uma biomassa com baixo teor de umidade é mais eficiente como combustível, pois a energia liberada é diretamente convertida em calor útil durante a combustão. A partir dos resultados obtidos, observa-se que o teor de umidade para ambas as biomassas está dentro dos parâmetros aceitáveis para aplicação em processos termoquímicos, 7,71% e 7,76% para a casca e semente do maracujá respectivamente.

Elevados teores de cinzas podem diminuir o poder calorífico da biomassa, pois os resíduos minerais inorgânicos, que permanecem em uma amostra depois que toda a matéria orgânica foi queimada, não contribuem para a produção de calor durante a combustão. As biomassas lignocelulósicas analisadas apresentaram teores de cinzas 6,26% para a casca e 5,75% para a semente do maracujá, dados que as tornam adequadas para o processo de pirólise que pode variar de 0,1% à 15,5% (Özyüğüran; Yaman, 2017).

Os teores de voláteis e carbono fixo estão diretamente ligados ao rendimento e qualidade do bio-óleo. O teor de voláteis se refere à porcentagem da biomassa que é liberada na forma de gás devido ao aquecimento (Andrade, 2015). Para o resíduo casca do maracujá, o teor de voláteis foi 75,19% e para a semente do maracujá foi 77,90%. Em contrapartida, o teor de carbono fixo é a porcentagem de carbono presente em uma substância que permanece como resíduo após a remoção dos componentes voláteis durante a pirólise ou combustão. Para a casca o valor obtido foi 10,84% e para a semente do maracujá foi 8,78%.

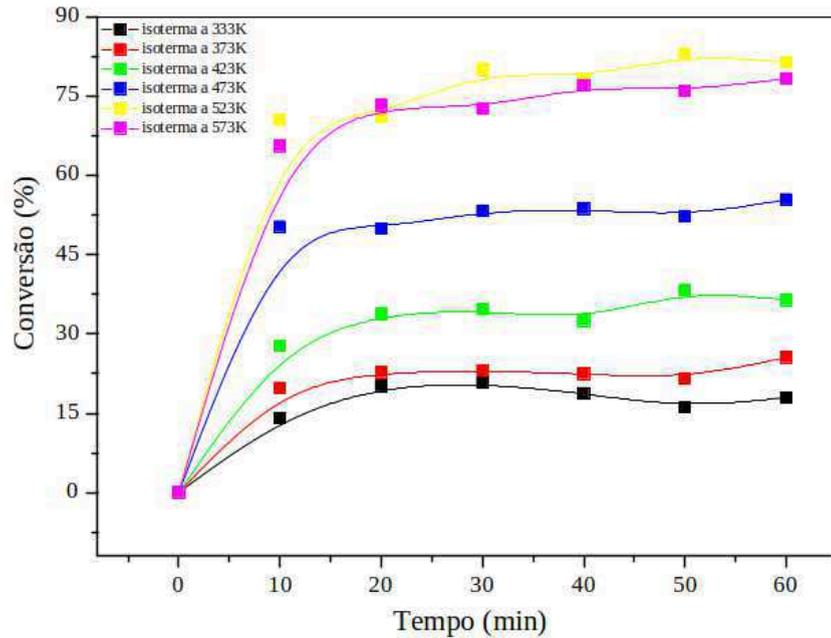
Os dados descritos na tabela 02 referentes aos teores de celulose, hemicelulose e lignina influenciam as características dos produtos obtidos através do processo de pirólise. Na biomassa casca do maracujá os valores de celulose, hemicelulose e lignina encontrados foram 42,28%, 13,33% e 26,00% respectivamente e para a semente do maracujá foram 36,19%, 23,49% e 14,67%.

6.2. Determinação dos parâmetros cinéticos

Com o objetivo de visualizar e analisar a cinética de decomposição do material ao longo do tempo, as figuras de 01 à 06 representam as isotermas obtidas através dos fatores de

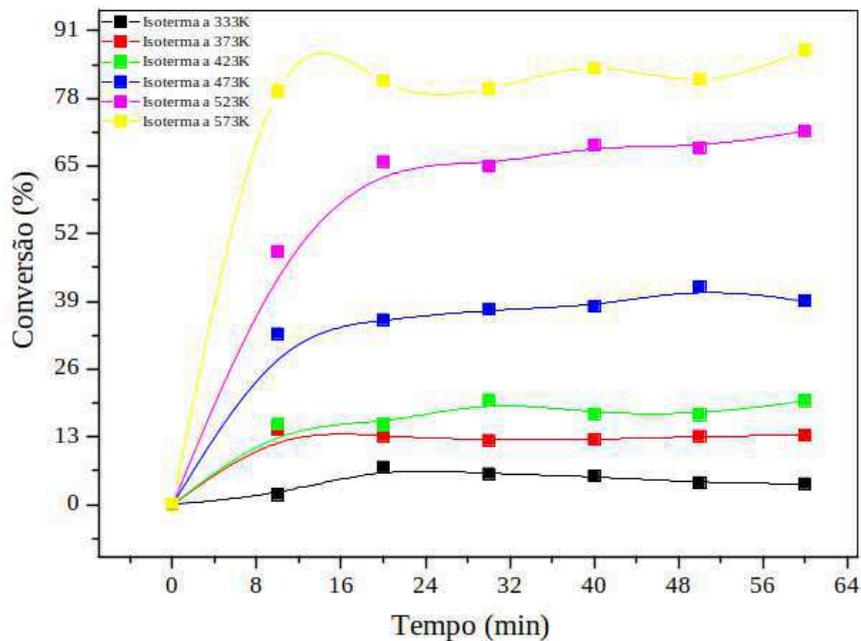
conversão em função do tempo (min). Isso permite entender como a perda de massa ocorre no decorrer do tempo e como a taxa de decomposição ou reação varia em diferentes estágios do processo. Além de fornecer informações importantes sobre a estabilidade térmica do material, cinética de reações químicas, eficiência de processos de pirólise, entre outros.

Figura 01: Isotermas da degradação térmica da biomassa casca do maracujá.



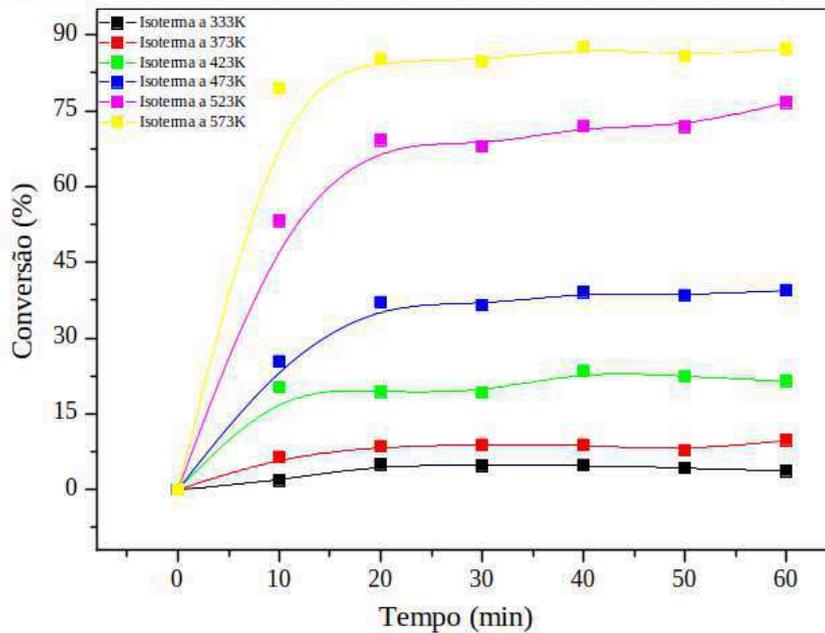
Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Figura 02: Isotermas da degradação catalítica da biomassa casca do maracujá com o catalisador Al/MCM-41.



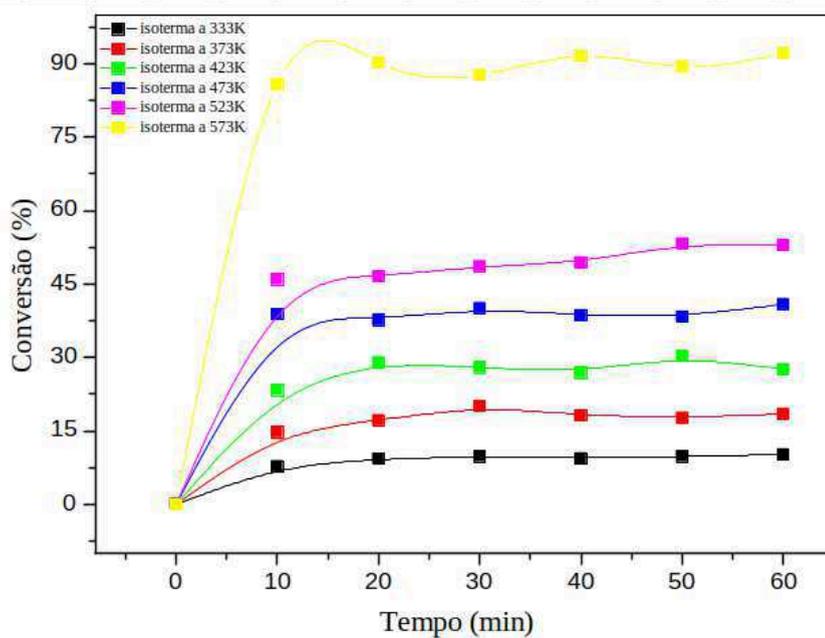
Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Figura 03: Isotermas da degradação catalítica da biomassa casca do maracujá com o catalisador La/MCM-41.



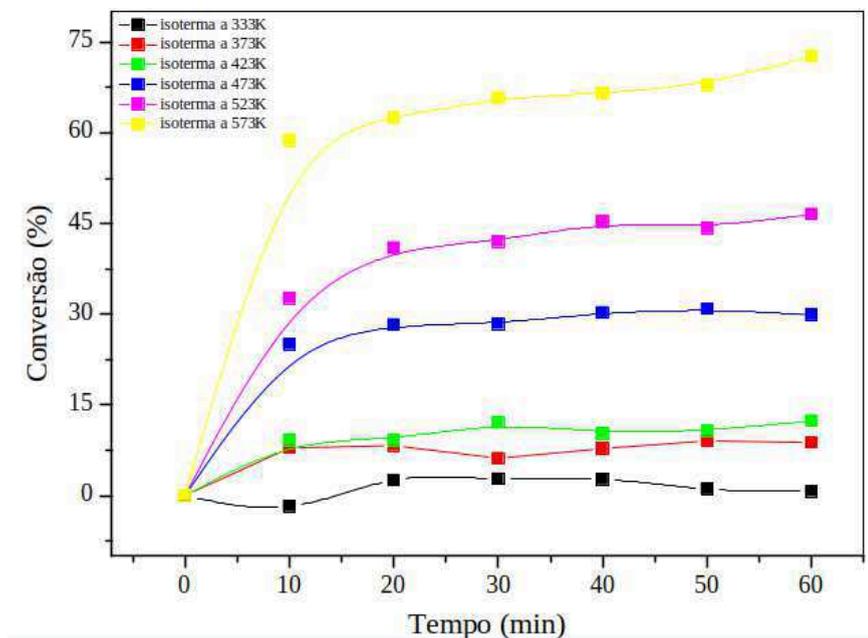
Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Figura 04: Isotermas da degradação térmica da biomassa semente do maracujá.



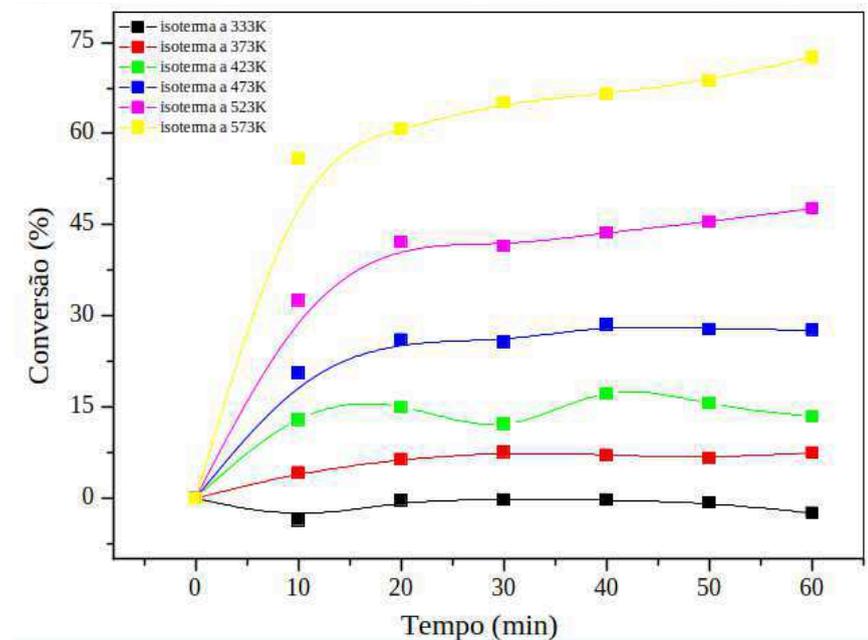
Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Figura 05: Isotermas da degradação catalítica da biomassa semente do maracujá com o catalisador Al/MCM-41.



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Figura 06: Isotermas da degradação catalítica da biomassa semente do maracujá com o catalisador La/MCM-41.



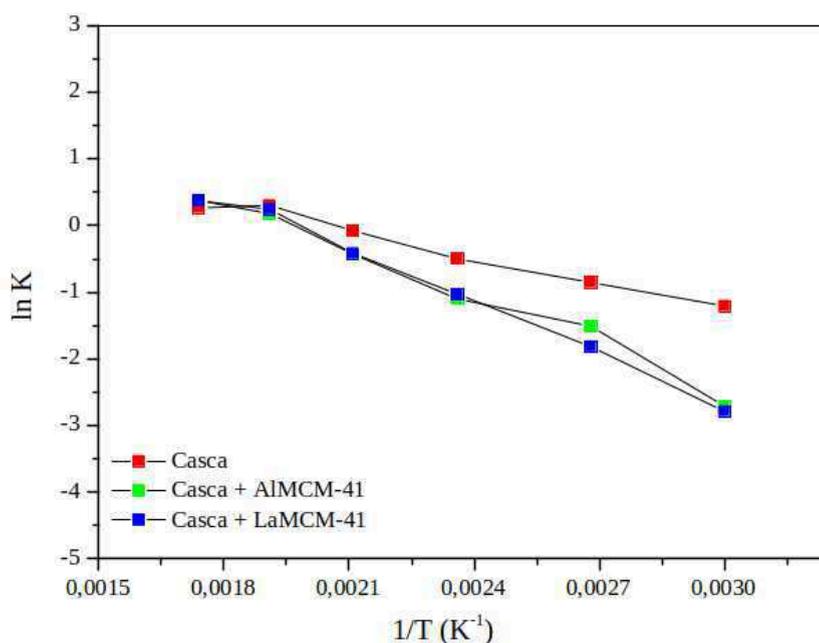
Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Ao analisar a degradação térmica e catalítica dos resíduos de biomassa da casca e semente do maracujá, observam-se padrões distintos de comportamento e condição de reação.

A semente do maracujá apresenta taxa de conversão mais baixa em comparação com a casca do maracujá em todas as condições avaliadas. Essa característica pode ser atribuída às diferenças na composição química e estrutura das duas biomassas. De forma geral, ambas as biomassas apresentam aumento na conversão com o aumento da temperatura e do tempo de reação, tanto para a degradação térmica quanto catalítica. Isso sugere que temperaturas mais altas e tempos mais longos favorecem a conversão da biomassa em produtos desejados. Além disso, a presença dos catalisadores acelerou significativamente a taxa de conversão em comparação com a pirólise térmica. No entanto, a eficácia dos catalisadores para a biomassa semente do maracujá parece ser menor em comparação com a casca, especialmente em temperaturas mais baixas. Quanto ao uso de diferentes catalisadores (La/MCM-41 e Al/MCM-41), observa-se que os dois têm efeitos significativos na taxa de conversão das biomassa, especialmente em temperaturas mais baixas. No entanto, o catalisador La/MCM-41 mostrou ser mais eficaz em promover a conversão das biomassas em comparação com o Al/MCM-41.

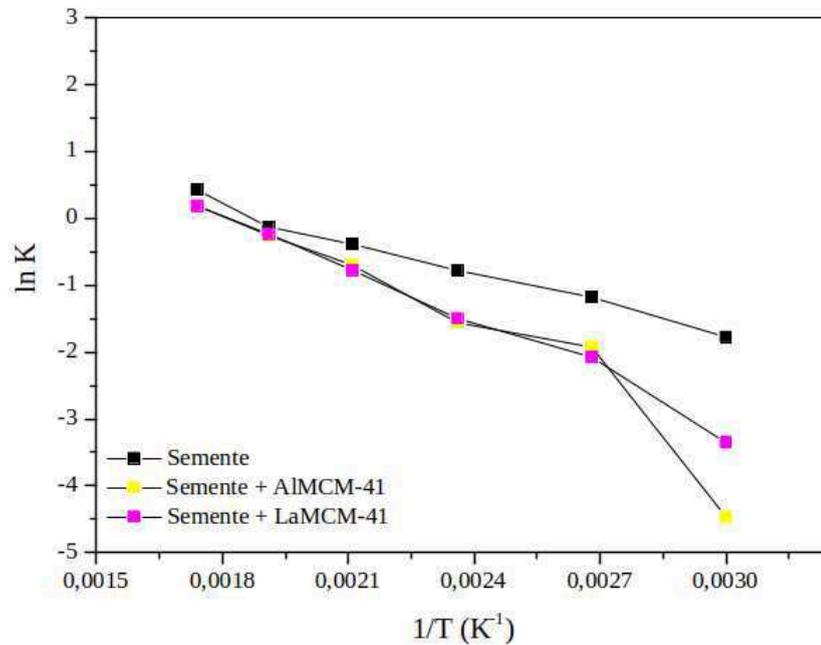
A partir dos fatores de conversão em função do tempo, foram determinadas as constantes de velocidade correspondente a cada temperatura analisada, na qual é possível proporcionar a representação do comportamento de Arrhenius para os processos investigados, como mostra as figuras de 07 à 09.

Figura 07: Comportamento de Arrhenius para a casca do maracujá.



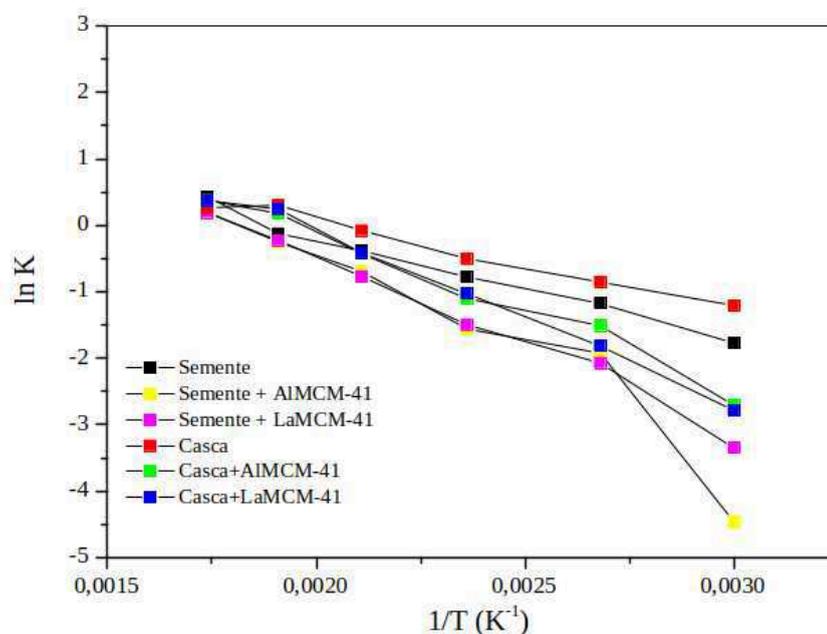
Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Figura 08: Comportamento de Arrhenius para a semente do maracujá.



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Figura 09: Comportamento de Arrhenius para as biomassas em estudo.



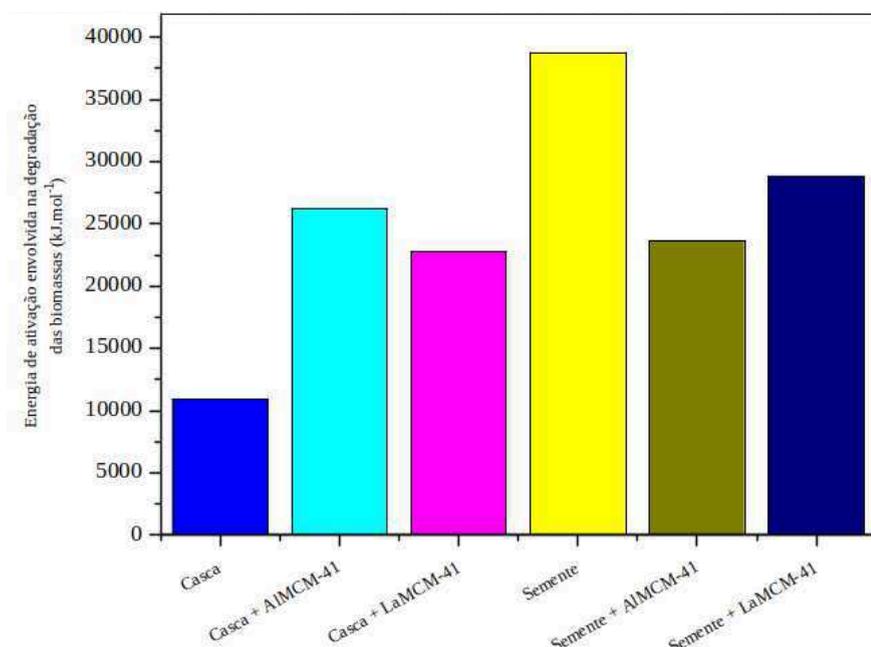
Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Ao examinar as figuras, mais especificamente, as taxas de reação das biomassas na ausência de catalisadores, torna-se evidente que esses materiais exibem comportamentos distintos. Isso é esperado, uma vez que as biomassas da casca e da semente do maracujá são compostas por diferentes estruturas químicas e, portanto, possuem velocidades de quebra de

ligações diferentes em todas as temperaturas estudadas. Essas diferenças nos comportamentos das biomassas são reflexo das propriedades específicas de cada uma, como composição química, estrutura molecular e acessibilidade dos sítios reativos.

Ao plotar $\ln k$ versus $1/T$ na equação de Arrhenius obtém-se uma reta linear cujo coeficiente angular determina a energia de ativação. A figura 10 e as tabelas 03 e 04 apresentam as energias de ativação calculadas para as biomassas casca e semente do maracujá bem como das amostras tratadas com diferentes catalisadores.

Figura 10: Energia de ativação envolvida na degradação das biomassas em estudo.



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Tabela 04: Energia de ativação envolvida nos processos de degradação térmica e catalítica da casca do maracujá.

Amostra	Energia de ativação (E_a) KJ/mol	Resultado
Casca	10 912,5	—
Casca + Al/MCM-41	26 251,1	Aumento de 140%
Casca +La/MCM-41	22 778,0	Aumento de 109%

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Tabela 05: Energia de ativação envolvida nos processos de degradação térmica e catalítica da semente do maracujá.

Amostra	Energia de ativação (E_a) KJ/mol	Resultado
Semente	38 776,9	–
Semente + Al/MCM-41	28 833,9	Diminuição de 26%
Semente + La/MCM-41	23 640,8	Diminuição de 39%

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

No contexto de um processo térmico e catalítico de degradação, como a pirólise, a energia de ativação representa a quantidade mínima de energia que os componentes da biomassa devem ter para romper suas ligações químicas e iniciar as reações de degradação. Isso geralmente envolve o fornecimento de calor para aumentar a energia cinética das moléculas, permitindo que elas ultrapassem a barreira energética e iniciem as reações de quebra de ligações. No caso de um processo catalítico, o catalisador reduz a energia de ativação necessária para a reação ocorrer. Ele fornece um caminho alternativo para a reação, que é mais favorável energeticamente do que o caminho sem catalisador. Assim, a energia de ativação no processo catalítico é menor do que no processo sem catalisador, tornando a reação mais rápida e eficiente.

O material mesoporoso do tipo MCM-41, é uma peneira molecular eletricamente neutra, ou seja, não possui atividade catalítica. Contudo, a substituição de íons de silício (Si^4+) por íons de alumínio (Al^{3+}) ou íons de lantânio (La^{3+}) em estruturas de sílica modificou suas propriedades de adsorção e reatividade química, gerando sítios ácidos de Bronsted, dando ao MCM-41 atividade catalítica.

Ao analisar o processo de degradação térmica e catalítica da casca do maracujá, nota-se que os catalisadores não apresentaram boa interação com a biomassa em questão, pois não favoreceram a quebra das ligações, resultando em um aumento de 109% na energia de ativação para o La/MCM-41 e de 140% para o Al/MCM-41 quando comparado ao processo de degradação térmica.

No entanto, a presença do catalisador Al/MCM-41 favoreceu a reação de degradação da semente do maracujá, uma vez que diminuiu em aproximadamente 26% a energia de ativação quando comparado ao processo de degradação com a biomassa pura. Já a amostra contendo La/MCM-41 apresentou uma diminuição de 39%. A diferença nas energias de ativação obtidas para cada catalisador é evidente, sugerindo que o catalisador La/MCM-41 possui propriedades catalíticas mais eficazes para facilitar a quebra das ligações na semente do maracujá, resultando em uma redução mais significativa na energia de ativação. Isso pode ser atribuído a uma melhor interação entre o catalisador e os componentes da biomassa, bem como a uma estrutura mesoporosa mais adequada para promover as reações desejadas.

7. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste estudo podemos concluir que:

A análise imediata revelou que os resíduos de biomassa casca e semente do maracujá mostraram-se potencialmente promissores para a produção de bio-óleo por apresentarem em sua composição lignocelulósica, teores de lignina, celulose e hemicelulose compatíveis com outras biomassas já utilizadas para a produção de bio-óleo, além de conterem elevados teores de voláteis, baixo teor de umidade, baixo teor de cinzas e apresentar disponibilidade e sustentabilidade.

A degradação térmica das biomassas acontece como processo controlado na ausência de ar, sendo possível a determinação da energia de ativação envolvida. Para o processo de degradação catalítica das biomassas, os catalisadores utilizados nesta pesquisa não se mostraram eficientes para a degradação da casca do maracujá, aumentando a energia necessária para a realização da quebra de ligações, dificultando a degradação do material. Já para a degradação da semente, os catalisadores La/MCM-41 e Al/MCM-41 foram efetivos diminuindo de forma expressiva a energia de ativação envolvida, favorecendo o processo estudado.

REFERÊNCIAS

ADJDIR, M. et al. **The synthesis of Al-MCM-41 from volclay- A low-cost Al and Si source.** Applied Clay Science, v. 46, n. 2, p. 185-189, 2009.

AHMAD, Muhammad Sajjad et al. **Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (Urochloa mutica) for its bioenergy potential.** Bioresource technology, v. 224, p. 708-713, 2017.

ANDRADE, Laiane Alves de. **Aproveitamento do caroço de manga: um estudo de viabilidade da pirólise usando energia solar.** 2015. 126 f. 2015. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharias)-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

ARAÚJO, Francisco Pinheiro de et al. **Maracujás- azedos espécies comerciais e silvestres.** p. 280-288, 2016.

BRAGA, Renata Martins. **Pirólise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para deoxigenação em bio-óleo.** 2012. 46 f. 2012. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo)–Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2012.

BRIDGWATER, Anthony V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading.** Biomass and bioenergy, v. 38, p. 68-94, 2012.

BRITO, Rychaellen Silva de; ANDRADE NETO, Romeu de Carvalho; ANDRADE, Reginaldo Almeida. **Survey of sour passion fruit cultivars commercialized in Brazil.** Scientific Electronic Archives, v. 15, n. 10, 2022.

BRUCE, Enio D. et al. **Cinética de craqueamento termocatalítico do ácido mirístico adsorvido em catalisadores com diferentes acidez.** Catálise Hoje , v. 289, p. 280-288, 2017.

CARDOSO, Bruno Monteiro. **Uso da biomassa como alternativa energética.** 2012. 112 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Elétrica)–Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CARVALHO, Joaquim Francisco de. **Combustíveis fósseis e insustentabilidade.** Ciência e cultura, v. 60, n. 3, p. 30-33, 2008.

CÓRDOVA, Katielle R. Voncik et al. **Características físico-químicas da casca do maracujá amarelo (Passiflora edulis Flavicarpa Degener) obtida por secagem.** B. CEPPA, v. 23, n. 2, p. 221-230, 2005.

CZERNIK, Stefan; BRIDGWATER, Anthony V. **Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil.** Energy & fuels, v. 18, n. 2, p. 590-598, 2004.

Empresa de Pesquisa Energética – EPE. **Balanco Energético Nacional 2019: Ano base 2018.** Rio de Janeiro, 2019.

FALEIRO, Fábio Gelape; OLIVEIRA, Jamile da Silva; JUNQUEIRA, Nilton Tadeu Vilela. **Passiflora edulis (Minimaracujá-amarelo)**. Espécies de maracujazeiro, p. 61- 68, 2022.

FARIAS, Geyci Aires et al. **Produção de mudas de maracujazeiro amarelo em substratos contendo resíduos vegetais**. In: Colloquium Agrariae. ISSN: 1809-8215. p. 141-148. 2019.

FERRARI, Roseli Aparecida; COLUSSI, Francieli; AYUB, Ricardo Antonio. **Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá-aproveitamento das sementes**. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 26, p. 101-102, 2004.

FERREIRA, Nathália de Lima. **Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo**. 2014. 121 f. Dissertação de Mestrado. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química)–Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2014.

FIGUEIREDO, Flávio Augusto Bueno. **Pirólise e gaseificação de casca de castanha de caju: avaliação da produção de gás, líquidos e sólidos**. 2009. 114 f. Tese de Doutorado. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica)–Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2009.

FREITAS, Giovany Martins de. **Biomassa, uma fonte de energia**. 2016. 124 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Elétrica)–Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

GRISI, Mara Cecília de Mattos et al. **Genotypic selection of multispecific hybrids obtained through crosses between commercial Passiflora edulis and wild passiflora species**. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 43, p. e-963, 2021.

JABARIYAN, Shaghayegh et al. **Detecção colorimétrica de glicose usando MCM-41 incorporado com lantânio**. Spectrochimica Acta Parte A: Espectroscopia Molecular e Biomolecular, v. 294-300, 2018.

JÚNIOR, Alvaro Mari et al. **Vantagens e desvantagens da energia hidráulica**. Acta Iguazu, v. 2, n. 4, p. 20-28, 2013.

KARAKHANOV, Eduard A. et al. **Aditivos de craqueamento catalítico à base de mesoporoso MCM-41 para remoção de enxofre**. Tecnologia de Processamento de Combustível, v. 153, p. 50-57, 2016.

KHALIL, HPS Abdul et al. **A Jatropha biomass as renewable materials for biocomposites and its applications**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 22, p. 667-685, 2013.

KWON, Kyung C. et al. **Desoxigenação catalítica de biomassa líquida para combustíveis de hidrocarbonetos**. Energia Renovável, v. 36, n. 3, pág. 907-915, 2011.

LEIVA, Cecilia Rocío Morales; CRNKOVIC, Paula Manoel; SANTOS, Antonio Moreira dos. **O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis**. Química Nova, v. 29, p. 940-946, 2006.

LIMA, Luís Spencer. **Energia de ativação**. Revista de Ciência Elementar, v. 3, n. 2, 2015.

MARTÍNEZ-EDO, Gabriel et al. **Functionalized Ordered Mesoporous Silicas (MCM-41): Synthesis and Applications in Catalysis**. *Catalysts*, v. 8, n. 12, pág. 617, 2018.

MEESUK, Sirimirin et al. **Pirólise rápida de casca de arroz em leito fluidizado: efeitos da atmosfera gasosa e do catalisador em bio-óleo com teor relativamente baixo de oxigênio**. *Energia & Combustíveis*, v. 25, n. 9, pág. 4113-4121, 2011.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN JR, Charles U.; STEELE, Philip H. **Pirólise de Madeira/Biomassa para Bioóleo: Uma Revisão Crítica**. *Energia & Combustíveis*, v. 20, n. 3, pág. 848-889, 2006.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. DE F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para Análise Lignocelulósica**. *Embrapa Algodão/Documentos 236*, v. Documentos, n. 1, p. 54, 2010.

MORAES, Marília Ramalho de Figueiredo dos Santos. **Pirólise catalítica de biomassa vegetal para produção de biocombustíveis**. 2017. 103 f. Tese de Doutorado. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química)—Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2017.

NEGREIROS, Jacson Rondinelli da Silva et al. **Relação entre características físicas e o rendimento de polpa de maracujá-amarelo**. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 29, p. 546-549, 2007.

OLIVEIRA, Lenice Freiman de et al. **Aproveitamento alternativo da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* F. *Flavicarpa*) para produção de doce em calda**. *Food Science and Technology*, v. 22, p. 259-262, 2002.

ÖZYUĞURAN, Ayşe; YAMAN, Serdar. **Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis**. *Energy Procedia*, v. 130-136, 2017.

PEREIRA, Laisse Danielle et al. **Caracterização de frutos de diferentes espécies de maracujazeiro**. *Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável*, v. 8, n. 2, p. 21-28, 2018.

PEREZ, Juan Miguel Mesa. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização**. 2004. 189 f. Tese de Doutorado. Dissertação (Doutorado em Engenharia Agrícola)—Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2004.

ROTILI, Maria Cristina Copello et al. **Atividade antioxidante, composição química e conservação do maracujá-amarelo embalado com filme PVC**. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 35, p. 942-952, 2013.

SANTOS, C. D. et al. **Estudo da pirólise de óleo de soja sobre peneiras moleculares micro e mesoporosas**. *Scientia Plena*, v. 5, n. 11, 2009.

SANTOS, Evânia Carvalho dos. **Síntese e caracterização de Al-MCM-41 a partir de caulim por rota hidrotérmica e avaliação de desempenho na adsorção de azul de metileno**. 2015. 83 f. Dissertação de Mestrado. Dissertação (Mestrado em Química)—Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2015.

SANTOS, Fernando A. et al. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.** Química nova, v. 35, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, Tarcísio Martins. **Análise cinética e termodinâmica da conversão térmica e termocatalítica do óleo de palma na presença de carbonatos e óxidos metálicos.** 2023. 102 f. Dissertação de Mestrado. Dissertação (Mestrado em Química)–Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2023.

SCHROEDER, Priscila. **Caracterização química por caracterização química por GC×GC-TOFMS e Orbitrap-HRMS dos produtos líquidos da pirólise da torta da semente de maracujá e avaliação dos bio-óleos como biopesticidas.** 2023. 123 f. Tese de Doutorado. Dissertação (Doutorado em Química)–Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2023.

SILVA, Fabiana Medeiros Do Nascimento; CARVALHO, Maria Wilma N. C.; CABRAL, Rucilana Patrícia B. **Preparação e caracterização de aluminossilicato mesoporoso al-mcm-41 para aplicação no refino de petróleo.** Anais I ENECT / UEPB, Campina Grande: Realize Editora, 2012.

SILVA, João Manuel Rêgo et al. **Evaluation of the kinetic and thermodynamic parameters in catalytic pyrolysis process of sunflower oil using Al-MCM-41 and zeolite H-ZSM-5.** Fuel, v. 333, p. 126225, 2023.

SALVIO NETO, Helio. **Estudo de compatibilidade fármaco/excipiente e de estabilidade do prednicarbato por meio de técnicas termoanalíticas, e encapsulação do fármaco em sílica mesoporosa do tipo SBA-15.** 2010. 208 f. Tese de Doutorado. Dissertação (Doutorado em Ciências Farmacêuticas)–Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SOUZA, José Thyago Aires et al. **Soil salinity, micronutrients and passion fruit production irrigated with saline water and using organomineral fertilization.** Scientia Plena, v. 16, n. 7, 2020.

VIEIRA, Carla Francisca et al. **Utilização de farinha de casca de maracujá amarelo em bolo.** Enciclopédia biosfera, v. 6, n. 11, 2010.

WANG, Shurong et al. **Mecanismo de pirólise de biomassa lignocelulósica: uma revisão do estado da arte.** Progresso na ciência da energia e da combustão , v. 62, p. 33-86, 2017.

YAMAN, Serdar. **Pirólise de biomassa para produção de combustíveis e matérias-primas químicas.** Conversão e gestão de energia , v. 45, n. 5, pág. 651-671, 2004.