



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

LIDIANE SILVA DE ARAÚJO

**PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DE BIOMASSAS ORIUNDAS DO
MARACUJÁ-AMARELO**

(Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg)

CUITÉ-PB

2025

LIDIANE SILVA DE ARAÚJO

**PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DE BIOMASSAS ORIUNDAS DO
MARACUJÁ-AMARELO**

(Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química, da Universidade Federal de Campina Grande, Campus Cuité-PB como requisito para a obtenção do grau de Licenciado em Química. Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Joana Maria de Farias Barros.

CUITÉ-PB

2025

A663p Araújo, Lidianne Silva de.

Pirólise térmica e catalítica de biomassas oriundas do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg.*) / Lidianne Silva de Araújo. - Cuité, 2025.
59 f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, 2025.

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

Referências.

1. Biomassa. 2. Maracujá - amarelo. 3. *Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg.* 4. Biocombustível. 5. Bio-óleo. 6. Pirólise – térmica. 7. Pirólise – catalítica. 8. Centro de Educação e Saúde. I. Barros, Joana Maria de Farias. II. Título.

CDU 620.95(043)

LIDIANE SILVA DE ARAÚJO

**PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA DE BIOMASSAS ORIUNDAS DO
MARACUJÁ-AMARELO
(Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química, da Universidade Federal de Campina Grande, Campus Cuité-PB como requisito para a obtenção do grau de Licenciado em Química. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Joana Maria de Farias Barros.

Aprovado em 23 de Abril de 2025.

Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente
 **JOANA MARIA DE FARIAS BARROS**
Data: 21/05/2025 08:45:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **JOSE CARLOS OLIVEIRA SANTOS**
Data: 22/05/2025 17:14:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **MARCIANO HENRIQUE DE LUCENA NETO**
Data: 23/05/2025 09:32:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me fortalecer nos momentos difíceis e por sempre guiar meus passos ao longo da minha trajetória acadêmica.

Aos meus pais, Maria das Dores e Geraldo Silva, minha eterna gratidão. Vocês nunca mediram esforços para garantir que eu e meus irmãos tivéssemos acesso a uma educação de qualidade, mesmo sem terem tido esse privilégio. Tudo o que conquistei até aqui é reflexo do amor, do esforço e do exemplo de vocês.

Peço licença para fazer um agradecimento especial a duas pessoas que, depois dos meus pais, tiveram um papel fundamental na minha caminhada: minha irmã Maria das Vitórias e meu cunhado Genivan Rocha. Obrigada por cada palavra de incentivo, cada apoio — tanto na minha vida acadêmica quanto pessoal.

Aos meus irmãos Alice, Maria das Vitórias, Raline, Maria das Mercês, Aline, José Geraldo e Leonardo, obrigada por cada gesto de carinho e parceria ao longo dessa jornada.

Aos meus sobrinhos, meus “pestitinhos” queridos: Gustavo Henrique, José Miguel, Maria Helena, Mirela Heloíse, Maria Eduarda, João Pedro, Maria Luiza e Guilherme Levi. Foi desafiador, mas também muito gratificante cuidar de vocês e estudar ao mesmo tempo.

Agradeço de coração à professora Joana Maria, que nunca desistiu de mim e esteve presente em toda a minha trajetória acadêmica. Foi ao seu lado que dei os primeiros passos na iniciação científica, em 2020, e desde então sigo com os aprendizados que compartilhou comigo.

À banca examinadora, composta pelo professor Dr. Marciano Henrique e pelo professor Dr. José Carlos de Oliveira, agradeço por aceitarem fazer parte deste momento tão importante na minha vida. Estendo meus agradecimentos a todos os professores do curso de Química — cada um de vocês contribuiu para que eu chegasse até aqui.

Aos meus amigos e integrantes do Grupo da Chacota: Jennyfer Caroline, Liliane Gomes, Fernando Alves, Camila Oliveira e Leonardo Malaquias. Obrigada por cada momento único de estudos, diversão e apoio mútuo. A vocês, que tornaram essa caminhada mais leve e repleta de boas memórias, sou imensamente grata.

Aos amigos que ajudaram a aliviar o peso da graduação, tornando essa jornada mais especial: Guilherme Galvão, Nero Polasky, Luane Sousa, Marcello Araújo, Linderberg Melo, Walison Souza, Katia Luana, Clerison Souza, Vinícius Ferreira, Ewerton Jhonny, Jannaylda Azevedo, Theo Àlex Souza, Gabriela Silva, Ingridy Souza, Darisson Fernandes, Edna Andreina, Allan Targino, Dyego Dos Santos, Renata Melo, Fabrine Vieira, Àlida Gomes e todos do PET-Química, meu muito obrigada!

Por fim, um agradecimento mais que especial à professora Aldenira Oliveira Costa, que me ensinou a ler através do programa de alfabetização Acelera Brasil, do Instituto Ayrton Senna. Sua dedicação fez toda a diferença na minha vida, e eu não sei onde estaria sem o seu apoio.

A todos que, de alguma forma, fizeram parte dessa caminhada, meu mais sincero obrigado!

À minha família e amigos.

RESUMO

A crescente demanda por fontes energéticas sustentáveis tem impulsionado estudos sobre a conversão de biomassas lignocelulósicas em biocombustíveis. Neste contexto, a pirólise térmica e catalítica se destaca como uma alternativa viável para a produção de bio-óleo. O presente estudo investiga a conversão termoquímica da casca e das sementes do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg*), avaliando seu potencial energético e a influência do catalisador zircônia sulfatada no rendimento e na qualidade dos produtos obtidos. A pesquisa compreende a caracterização das biomassas quanto à composição lignocelulósica (teores de celulose, hemicelulose e lignina), bem como análises imediatas de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. O catalisador foi sintetizado pelo método de impregnação e caracterizado por técnicas como difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e área superficial pelo método BET. A pirólise foi conduzida a 600°C, analisando-se a composição dos produtos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Os resultados indicam que a pirólise térmica gera um bio-óleo com elevado teor de compostos oxigenados, enquanto a pirólise catalítica melhora a seletividade para hidrocarbonetos, reduzindo a acidez do bio-óleo. Dessa forma, a conversão de resíduos do maracujá em bio-óleo mostra-se promissora como alternativa renovável para a diversificação da matriz energética.

Palavras-chave: Pirólise; biomassa lignocelulósica; bio-óleo; zircônia sulfatada; energia renovável.

ABSTRACT

The growing demand for sustainable energy sources has driven research into the conversion of lignocellulosic biomass into biofuels. In this context, thermal and catalytic pyrolysis stand out as viable alternatives for bio-oil production. This study investigates the thermochemical conversion of yellow passion fruit (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg*) peel and seeds, evaluating their energy potential and the influence of sulfated zirconia as a catalyst on product yield and quality. The research includes biomass characterization in terms of lignocellulosic composition (cellulose, hemicellulose, and lignin content) and proximate analysis of moisture, ash, volatile matter, and fixed carbon. The catalyst was synthesized via an impregnation method and characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and surface area analysis via the BET method. Pyrolysis was conducted at 600°C, and the composition of the resulting products was analyzed by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS). The results indicate that thermal pyrolysis produces bio-oil with a high content of oxygenated compounds, whereas catalytic pyrolysis enhances hydrocarbon selectivity and reduces bio-oil acidity. Thus, the conversion of passion fruit residues into bio-oil presents a promising renewable alternative for energy diversification.

Keywords: Pyrolysis; lignocellulosic biomass; bio-oil; sulfated zirconia; renewable energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais constituintes da biomassa lignocelulósica.	20
Figura 2 - Macromolécula de Celulose.....	21
Figura 3 - Estruturas químicas das moléculas básicas que compõem a Hemicelulose	22
Figura 4 - Estrutura da lignina e dos seus principais constituintes	23
Figura 5 - Maracujá-amarelo (<i>Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg</i>)	25
Figura 6 - Fontes de biomassa e seus processos de conversão	26
Figura 7 - Esquema do processo termoquímico e das suas classificações	27
Figura 8 - Micro pirolisador acoplado a um Cromatógrafo gasoso	29
Figura 9 - Difratoograma de raio-X dos catalisadores sintetizados	47
Figura 10 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores.....	48
Figura 11 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do Oxido	49
Figura 12 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ da Zircônia Sulfatada	49
Figura 13 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise térmica da biomassa casca do maracujá na temperatura de 600°C	54
Figura 14 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise catalítica da biomassa casca do maracujá na temperatura de 600°C	54
Figura 15 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise térmica da biomassa semente do maracujá na temperatura de 600°C	55
Figura 16 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise catalítica da biomassa semente do maracujá na temperatura de 600°C	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos de pirólise, variantes e produtos obtidos	30
Tabela 2 - Reagentes e equipamentos utilizados na síntese da Zircônia Sulfatada	40
Tabela 3 - Análise imediata das biomassas do maracujá	43
Tabela 4 - Composição Química das Biomassas	45
Tabela 5 - Concentrações dos componentes químicos dos catalisadores	46
Tabela 6 - Propriedades texturais dos catalisadores sintetizados.	50
Tabela 7 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise térmica da biomassa casca do maracujá na temperatura de 600°C	51
Tabela 8 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise catalítica da biomassa casca do maracujá na temperatura de 600°C	52
Tabela 9 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise térmica da biomassa semente do maracujá na temperatura de 600°C	53
Tabela 10 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise catalítica da biomassa semente do maracujá na temperatura de 600°C	53

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo Geral	17
2.2. Objetivos específicos	17
3. JUSTIFICATIVA	17
4. REFERENCIAL TEÓRICO	18
4.1 Biomassa	18
4.1.1 Biomassa Lignocelulósica	20
4.1.2 Maracujá-Amarelo (<i>Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg</i>):	24
4.2 Processos De Conversão De Biomassa	26
4.2.1 Processo Termoquímico De Conversão	27
4.2.1.1 Pirólise	29
4.3 Catalisadores Suportados	32
4.3.1 Zircônia Sulfatada	33
4.4 Produção De Bio-Óleo	34
5. METODOLOGIA	35
5.1 Caracterização Das Biomassas Em Estudo	35
5.1.1 Granulometria	35
5.1.2 Análise Imediata	35
5.1.3 Composição Lignocelulósica Das Biomassas	37
5.2 Síntese Do Catalisador Zircônia Sulfatada	40
5.3 Caracterização Dos Catalisadores	41
5.3.1 Difração De Raio-X	41
5.3.2 Espectroscopia Na Região Do Infravermelho Por Transformada De Fourier	41
5.3.3 Determinação Das Propriedades Texturais	42

5.4 Pirólise Térmica e Catalítica Das Biomassas	42
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
7. CONCLUSÃO	56
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o esgotamento dos recursos energéticos está diretamente relacionada ao crescimento populacional e à busca por uma melhor qualidade de vida. Esse aumento na demanda por recursos naturais, especialmente energéticos, intensifica o consumo de fontes não renováveis, como petróleo, carvão e gás natural. A dependência dessas fontes ameaça a sustentabilidade da civilização industrial, agravando os impactos ambientais, especialmente pela emissão de poluentes (Rattner, 1977).

Segundo o Balanço Energético Nacional 2022 (ano-base 2021), no Brasil, cerca de 55,3% da energia consumida provém de fontes não renováveis, enquanto apenas 44,7% é originada de fontes renováveis (Energética, 2022). Esse cenário reforça a necessidade de alternativas energéticas mais sustentáveis para minimizar os impactos ambientais e garantir a segurança energética no futuro.

Diante desse cenário, a biomassa lignocelulósica se destaca como alternativa sustentável para a produção de biocombustíveis de segunda geração. Sua conversão em energia ocorre por processos similares aos da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, reduzindo as emissões de CO₂ e impulsionando políticas ambientais (Vaz Júnior, 2013).

A biomassa lignocelulósica é composta por celulose, hemicelulose e lignina, resultantes da conversão de energia solar em energia química via fotossíntese. Para sua transformação em biocombustíveis, são utilizados processos físicos, termoquímicos e bioquímicos (Raízen, 2022).

Quando a biomassa passa por um processo de conversão termoquímica, as ligações entre carbono, hidrogênio e oxigênio são rompidas, liberando a energia química armazenada. Isso possibilita sua conversão em combustíveis sólidos, gasosos ou líquidos, tornando-a energeticamente eficiente e economicamente viável como substituta de fontes não renováveis (Silva de Araújo et al., 2023). Entre os processos de conversão, a pirólise se destaca como uma técnica promissora para a produção de bio-óleo, um biocombustível renovável com diversas aplicações.

A pirólise pode ser descrita como a degradação termoquímica de material orgânico na ausência de um agente oxidante. Diversos fatores influenciam sua eficiência, como temperatura, pressão de operação e tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas

no reator. Entre os produtos resultantes desse processo, o mais relevante é o bio-óleo, amplamente utilizado tanto na produção de biocombustíveis quanto na indústria química. Esse óleo é composto, principalmente, por uma mistura complexa de compostos oxigenados e uma quantidade específica de água. No entanto, sua composição varia conforme o tipo de biomassa e as condições específicas do processo pirolítico (Silva de Araújo et al., 2023).

Os bio-óleos derivados de biomassa renovável, como resíduos agrícolas e madeira, apresentam-se como uma alternativa promissora para os desafios energéticos contemporâneos. Ao contrário dos combustíveis fósseis, cuja extração é limitada e contribui para as mudanças climáticas, os bio-óleos oferecem uma fonte de energia renovável e de baixo carbono. Sua produção e utilização não apenas reduzem as emissões de gases de efeito estufa, mas também diversificam a matriz energética, promovem a segurança energética e estimulam economias locais. Além disso, o desenvolvimento de tecnologias avançadas para sua produção abre caminho para inovações que melhoram a eficiência e a viabilidade comercial dessas fontes alternativas de energia. Assim, os bio-óleos emergem como uma peça fundamental na transição para uma economia mais sustentável e resiliente (Moraes, 2017).

Para aprimorar o desempenho do processo e aumentar a obtenção de produtos desejáveis, torna-se essencial aprofundar os estudos sobre os processos catalíticos aplicados à biomassa lignocelulósica. Nesse contexto, alguns aspectos-chave devem ser abordados, destacando-se o desenvolvimento de uma estratégia eficiente para a preparação de catalisadores multifuncionais, capazes de promover a conversão altamente ativa e seletiva da biomassa lignocelulósica. Esse desenvolvimento envolve fatores como acidez, basicidade, interações metal-suporte, morfologia das partículas catalíticas, estabilidade, desativação e potencial de reutilização.

Dentre os catalisadores estudados para atuarem em processos de conversão de biomassa a Zircônia Sulfatada destaca-se como uma proposta promissora. Essa escolha se justifica não apenas por sua elevada eficiência catalítica, mas também por suas características favoráveis, como baixa toxicidade, facilidade de manuseio e ausência de propriedades carcinogênicas. O processo de sulfatação, que incorpora ânions SO_4^{2-} ao óxido de zircônio, eleva significativamente a atividade catalítica do material devido à formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis classificados como superácidos.

Com o objetivo de otimizar as propriedades do bio-óleo para diferentes aplicações, estudos recentes têm se concentrado no aprimoramento da catálise aplicada à pirólise da

biomassa, buscando melhorias no processo de refino. Nesse contexto, o presente estudo visa caracterizar as biomassas lignocelulósicas oriundas do maracujá, encontradas na região do Curimataú Paraibano e avaliar seu potencial para a obtenção de bio-óleos por meio da pirólise térmica e catalítica empregando catalisadores ácidos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Realizar o estudo da pirólise térmica e catalítica das biomassas lignocelulósicas casca e sementes do maracujá-amarelo, mediante a utilização do catalisador sólido Zircônia Sulfatada (SZr), visando avaliar o potencial destas para a produção de bio-óleos.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar o catalisador Zircônia Sulfatada partindo do óxido de zircônio e ácido sulfúrico como fonte de íons sulfatos;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados através das técnicas de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (FRX), difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e determinação da área superficial pelo método BET;
- Caracterizar as biomassas quanto sua composição de celulose, hemicelulose e lignina;
- Realizar a pirólise térmica e catalítica das biomassas com análise da separação e composição dos produtos formados, por cromatografia e detecção por espectrometria de massa (CGMS);

3. JUSTIFICATIVA

Este estudo se justifica pela crescente necessidade de reduzir a poluição gerada pelos combustíveis fósseis, impulsionada por legislações ambientais cada vez mais restritivas. Dessa forma, a busca por combustíveis mais limpos e sustentáveis se torna essencial para minimizar impactos ambientais.

A substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis é um dos principais temas de estudos em função da crise ambiental que vivemos na atualidade e que certamente exige uma transformação entre a forma de relacionar sociedade, natureza e desenvolvimento.

Neste quesito a produção de bio-óleo através da utilização da biomassa lignocelulósica como matéria prima, tem se mostrado eficiente para a redução do uso dos combustíveis fósseis e da emissão de gases poluentes na atmosfera; ainda podemos destacar que:

Para um produto ser considerado sustentável, ele precisa apresentar benefícios à sociedade, ao meio ambiente e à economia. A produção de bio-óleo, de maneira geral, é consequência um processo limpo, uma vez que não gera resíduos sólidos ou líquidos, e os gases produzidos poderão ser reaproveitados no processo (A Pighinelli, 2014, p.22).

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Biomassa

A demanda de energia aumentará cada vez mais em todo o mundo, devido ao crescimento da população e sua exigência de vida. Tendo em vista este aspecto, torna-se necessário cada vez mais a busca por fontes alternativas de energia que sejam capazes de suprir a necessidade energética mundial, principalmente as de origem renováveis por sua capacidade de regeneração, que podem garantir a demanda que a sociedade dos tempos atuais requer. Como por exemplos de fontes renováveis é possível citar a energia eólica, solar, das marés, geotérmicas e a biomassa.

Levando em conta que a Biomassa é uma fonte de energia limpa e renovável, o mercado de energia passou a considerá-la como uma boa fonte alternativa para variação da matriz energética mundial e de grande importância para redução da dependência dos combustíveis fósseis.

A biomassa é um material orgânico de origem vegetal ou animal, incluindo resíduos urbanos e agrícolas, utilizado como fonte de energia renovável. Sua conversão energética contribui para reduzir a dependência de combustíveis fósseis. Segundo a Geociências (2021, p.1) em 2018, a produção nacional dos recursos naturais energéticos de Biomassa foi de 91,3 milhões de toneladas, valor equivalente a produção de petróleo. Ainda pode-se constatar que de 2015 a 2018 o crescimento médio da produção dos recursos naturais energéticos de biomassa foi de 1,4%. Em relação ao uso da biomassa vegetal, sua produção energética deriva-se da fotossíntese realizada pela planta que passa por um processo termoquímico e transforma-se em energia química.

A biomassa, quando utilizada para fins energéticos, é classificada em três categorias: florestal, agrícola e rejeitos urbanos, onde, na biomassa energética agrícola, estão incluídas as culturas agroenergéticas e os resíduos e subprodutos das atividades agrícolas, agroindustriais e da produção animal (Cardoso, 2012, p.5).

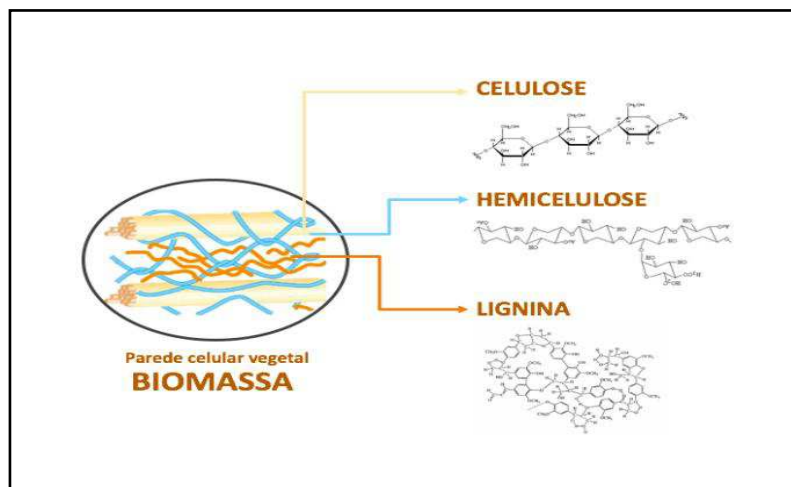
Saiter (2008, p. 4) define os “resíduos de biomassas com origem agrícola em: palhas, cascas de frutos, cereais, bagaços, resíduos das podas de pomares e vinhas, rejeitos madeireiros, entre outros, que podem apresentar grande potencial para serem utilizados na produção de energia”. Dentre as biomassas de origem agrícola se destaca a Biomassa Lignocelulósica.

Podemos considerar que a “biomassa lignocelulósica compreende os resíduos agroindustriais e a matéria orgânica provenientes diretamente de fontes vegetais ou resultantes de seu processamento” (Bispo, 2016, p.1).

O aproveitamento e reciclagem de tais resíduos podem reduzir os problemas ambientais resultantes de sua disposição inadequada na natureza, agregar valor aos subprodutos da agroindústria e valorizar os recursos naturais ou culturas de determinada região (Bispo, 2016, p.1).

De modo geral a biomassa é um hidrocarboneto que possui em sua estrutura química átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Os principais componentes da biomassa vegetal são: celulose com um percentual variando de 40% a 60%; hemicelulose que varia de 20% a 40% e lignina com uma composição de aproximadamente 10% a 25%, além desses três principais constituintes, existem outros componentes que se fazem presentes em pequenas quantidades no vegetal, como é o caso das cinzas e dos extrativos; com base nestes aspectos, a biomassa vegetal também é definida como lignocelulósica. Essa composição química é o que confere os produtos da pirólise de biomassa. A figura 1 ilustra os principais componentes da biomassa vegetal:

Figura 1 - Principais constituintes da biomassa lignocelulósica.



FONTE: (Cunha, 2020, p.16)

4.1.1 Biomassa Lignocelulósica

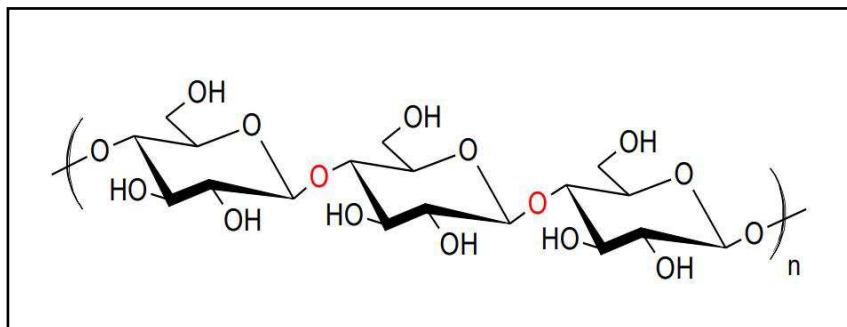
Celulose

A celulose pode ser definida como um composto orgânico formada por 44,4% de carbono, 6,2% de hidrogênio e 49,3% de oxigênio o que é equivalente à sua forma empírica de $C_6H_{10}O_5$. Ela é considerada como o principal componente da parede celular dos vegetais sendo constituída por moléculas de glicose, composta por cadeias D-glicopirranose que são unidas por ligações glicosídicas 1,4-β, que resultam num polímero de alto peso molecular.

Com forme Klock (2013, p.5) “a celulose é o composto orgânico mais comum na natureza. Ela constitui entre 40 e 50% de quase todas as plantas. Há estimativas de que cerca de 50 bilhões de toneladas deste composto químico são produzidas por ano”.

Por apresentar muitas ligações de hidrogênio, a molécula de celulose gera uma forte interação entre seus componentes que permite a formação de estruturas fibrosas e cristalinas; por consequência dessa estrutura fibrosa, a celulose possui alta resistência a tração e é insolúvel na maioria dos solventes como é o caso da água (Klock, 2013, p.28). Outra região também aparece nesta molécula, está por sua vez, apresenta uma estrutura amorfa com menor orientação espacial.

Figura 2 - Macromolécula de Celulose



FONTE: (Braga 2012, p.10)

A maior parte dos produtos da decomposição da celulose durante a pirólise são solúveis em água, compondo assim a fase aquosa dos produtos do processo pirolítico (De Lima Silva, 2016, p.9).

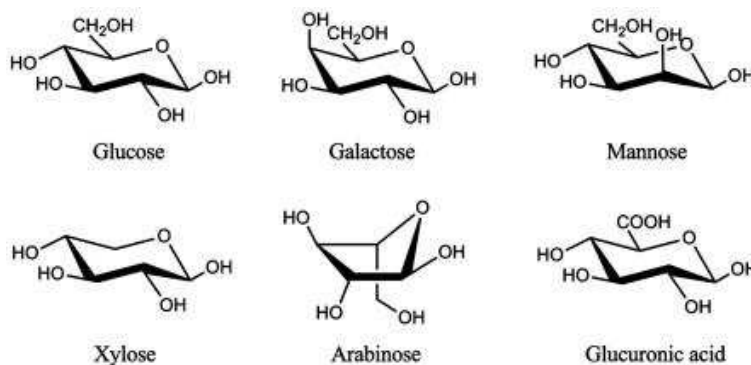
Hemicelulose

A hemicelulose é um polímero de estrutura amorfa formada por unidades de açúcares facilmente hidrolisáveis, ela possui um menor peso molecular quando comparada a celulose e possui alto grau de ramificação entre suas cadeias.

A variedade de ligações e de ramificações, assim como a presença de diferentes unidades monoméricas, contribui para a complexidade da estrutura da hemicelulose e suas diferentes conformações, fazendo que seja mais complexa do que a estrutura da celulose. Constitui de 20 a 35% (em massa) da biomassa lignocelulósica. Dentre os componentes da biomassa é o menos estável termicamente. (Di Blasi, 1997a, Di Blasi, 2008b, Kootra, 2009 apud De Lima Ferreira, 2014, p.22).

Essas macromoléculas conferem propriedades à parede celular e desempenham funções de regulação do crescimento e desenvolvimento das plantas. Suas cadeias poliméricas incluem, como principais componentes: glicose, galactose, manose, xilose, arabinose e ácido glucurônico, que podem ser lineares ou ramificados e possuem massa molecular relativamente baixa (Fengel, 1991, Lima, 2007 apud De Lima Ferreira, 2014, p.22). A figura 3, apresenta os principais componentes da hemicelulose.

Figura 3 - Estruturas químicas das moléculas básicas que compõem a Hemicelulose



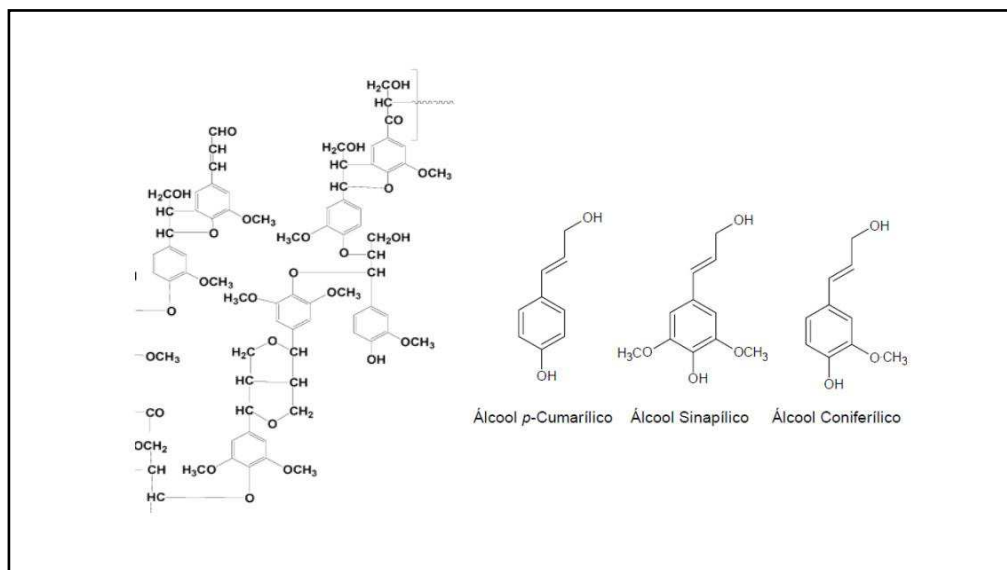
FONTE: (LI et al., 2013)

A hemicelulose encontra-se próxima da celulose nas paredes vegetais, contudo, são menos estáveis que a celulose devido a sua característica amorfa, mas em se tratando da decomposição no processo pirolítico os produtos de ambas são similares (De Lima Silva, 2016, p.9).

Lignina

A lignina é o segundo polímero mais abundante no planeta. Esta macromolécula é definida como um polímero tridimensional complexo, de elevado peso molecular, amorfo, que está vinculada ao desenvolvimento do sistema vascular nos vegetais, conferindo rigidez às paredes celulares dos elementos anatômicos, como material incrustante em torno das microfibrilas, garantindo assim resistência a biodegradação e estresse do ambiente na planta (Christopher, 2013; Bajpai, 2013 apud Fortunatto, 2014, p.12). Em sua estrutura poliaromática, apresenta muitas ramificações constituídas de unidades de fenilpropanóides substituídas por hidroxilas ou radicais metóxi.

Figura 4 - Estrutura da lignina e dos seus principais constituintes



FONTE: (Braga 2012, p.11)

Pode-se destacar que a lignina tem uma funcionalidade de um ligante para a aglomeração da celulose e hemicelulose, protegendo ambas contra a destruição dos micróbios e micro-organismo das fibras de celulose. Durante o processo de pirólise, ela é responsável pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo.

Os extrativos presentes nas amostras lignocelulósicas são considerados os componentes não estruturais da planta, ou seja, componentes que não estão ligados quimicamente à biomassa, como é o caso da sacarose, nitrito/nitrato, proteínas, cinzas (parte de material inorgânico) e clorofila (Sluiter et al., 2005 apud Giacobe, 2022, p.20).

Cinzas

A biomassa contém, em menor proporção, compostos orgânicos (extrativos) e inorgânicos (cinzas). As cinzas presentes na biomassa são compostas, em sua maioria, por metais alcalinos e desempenham um papel essencial no transporte de nutrientes dentro do vegetal (BRIDGWATER, 2012, p.80). Segundo Demirbas (2004), a composição inorgânica da biomassa pode influenciar diretamente sua reatividade térmica e eficiência energética, tornando-se um fator crítico na conversão termoquímica.

Durante o processo de pirólise, as cinzas correspondem aos resíduos resultantes da degradação térmica e são constituídas principalmente por óxidos de K, Cu, Ca, P, Al, Fe, Mg e Na. Em concentrações elevadas, essas cinzas podem reduzir o poder calorífico—quantidade de calor liberado na combustão completa do material—e ocasionar perda de energia. Além

disso, sua presença interfere na transferência de calor ao longo da conversão térmica (VIEIRA, 2012, p.16). Estudos de Fahmi et al. (2007) indicam que elevados teores de cinzas na biomassa podem causar incrustações e corrosão nos equipamentos de conversão térmica, impactando a eficiência operacional e a viabilidade do processo.

Dessa forma, a presença de compostos inorgânicos na biomassa não apenas afeta seu desempenho energético, mas também influencia a escolha das condições operacionais para processos como pirólise e combustão. A remoção ou redução do teor de cinzas pode ser uma estratégia viável para otimizar a conversão térmica e minimizar impactos negativos (WERTHER et al., 2000).

4.1.2 Maracujá-Amarelo (*Passiflora edulis Sims f.flavicarpa Deg*):

O maracujá que tem sua origem na América é um fruto pertencente à família das Passifloráceas. As espécies mais cultivadas são o Maracujá-amarelo (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg*), o maracujá-roxo (*Passiflora edulis*) e o maracujá-doce (*Passiflora alata*). O (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg*) é a espécie que apresenta maior destaque no cenário econômico no mundo.

Estima-se que o gênero *Passiflora* tenha mais de 500 espécies, muitas das quais produzem frutos comestíveis, flores com beleza exuberante de grande potencial ornamental, além de fitoconstituintes para fins medicinais. Tais características representam o potencial da cultura na geração de emprego e renda com vistas ao mercado internacional (JUNGHANS et al., 2017).

A produção mundial é de aproximadamente 1 milhão de toneladas, das quais 80% são provenientes do Brasil (Iti Tropicals, 2016 apud Junghans et al., 2017, p.16), este que se destaca como maior produtor e consumidor dessa fruta. Sendo a região Nordeste a maior produtora do país com quase 73%, chegando a 563.346 toneladas por ano. O (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg*) é a espécie que apresenta maior destaque no cenário comercial e econômico no mundo, ele pode ser identificado na figura 6.

Figura 5 - Maracujá-amarelo (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg*)



FONTE: Google

Além do Brasil, o maracujá-azedo é cultivado em outros países das regiões tropicais, como Colômbia, Equador, Venezuela, Peru, alguns países da América Central e da África, além da Austrália. A exportação tem ocorrido principalmente na forma de suco integral, e os principais destinos são os países europeus, principalmente a Holanda e a Alemanha, além dos Estados Unidos, de Porto Rico e do Japão (Iti Tropicals, 2016 apud Junghans et al., 2017, p.20).

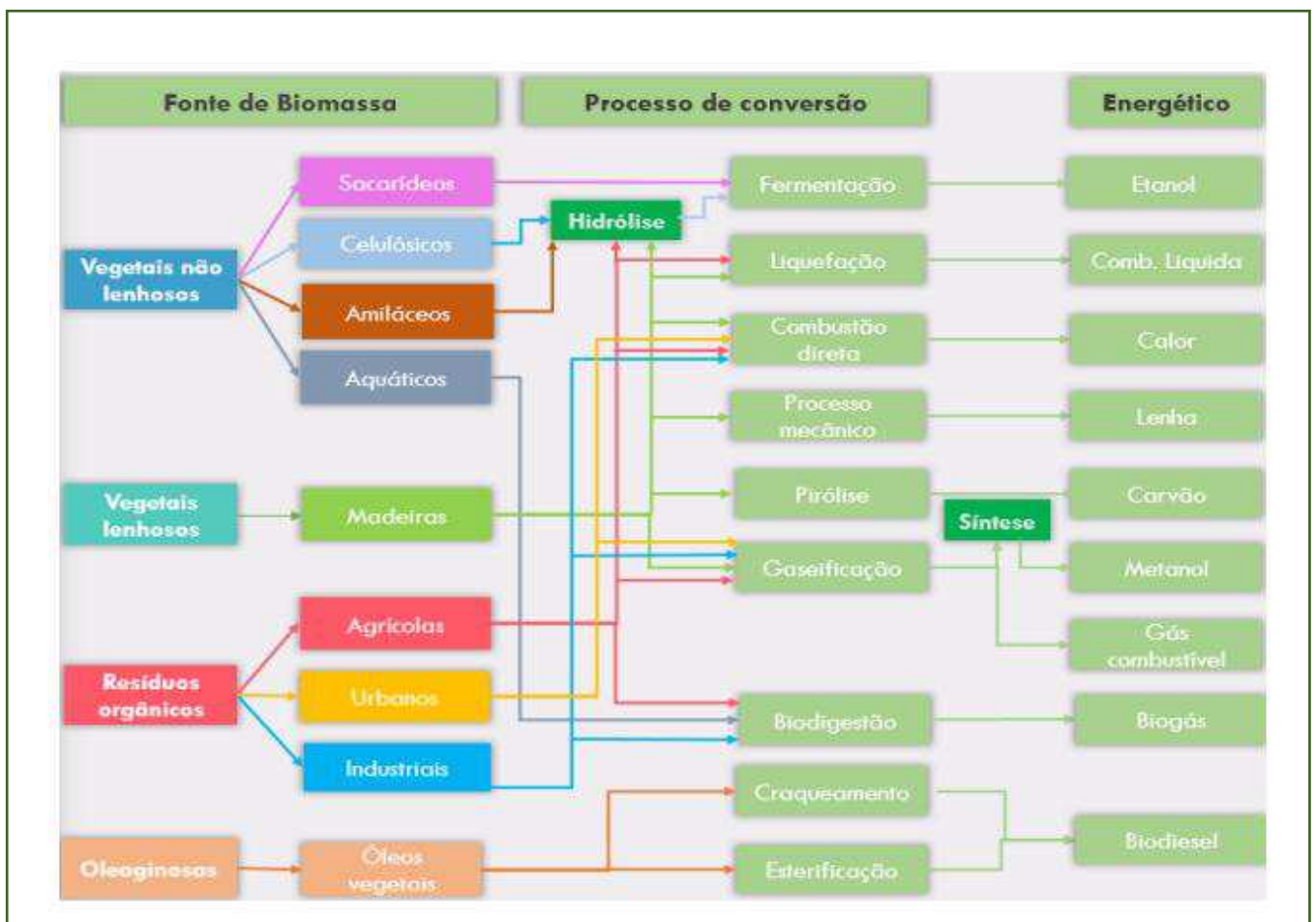
O fruto do maracujá in natura é composto por 23,2% de polpa, 26,2% de sementes e cerca de 40% a 50% de casca. Os resíduos (casca e semente) ricos em minerais e vitaminas são reutilizados como suplementos de rações animais, na produção de enzimas e na elaboração de biscoitos, doces e farinhas (Jaramillo, 2014).

4.2 Processos De Conversão De Biomassa

O processo de conversão de biomassa pode ser realizado através de vias tecnológicas de alta eficiência e amplamente diversificada. São várias as fontes de origem da biomassa, entre as quais podemos destacar: a agrícola, silvícola, industrial, urbana e, consoante a viabilidade técnica e económica, mesmo as culturas cultivadas especificamente para este fim (Silva, 2021, p.27).

A biomassa pode ser convertida em três produtos principais: combustível para o setor de transportes, combustível para a geração de calor e energia e matéria-prima para a síntese de produtos químicos de maior valor agregado. Essas conversões podem ser realizadas por meio de processos bioquímicos, como fermentação e digestão, ou através de processos termoquímicos, como combustão, pirólise e gaseificação (Rosa, 2017, p.14).

Figura 6 - Fontes de biomassa e seus processos de conversão



FONTE: (Marafon, 2016 apud Silva, 2021, p.27)

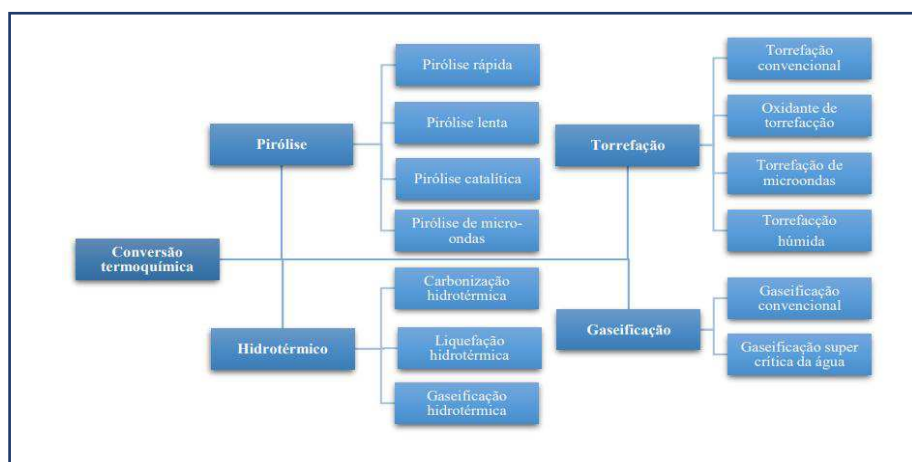
Segundo Freitas (2016 apud Silva, 2021, p.28) o processo de conversão pode ser caracterizado através do tipo de conversão da fonte de energia, podendo ser dividido nos seguintes processos:

- Conversão termoquímica - nesta classe estão inclusos procedimentos de combustão direta, gaseificação e pirólise;
- Conversão físico-química - que inclui a prensagem, extração e esterificação.
- Conversão bioquímica ou biológica - processo que inclui digestão anaeróbica, fermentação e os procedimentos de hidrólise.

4.2.1 Processo Termoquímico De Conversão

A conversão termoquímica é uma das formas mais eficientes de transformar biomassa em biocombustível. Comparada à conversão bioquímica, apresenta vantagens como maior rapidez, simplicidade operacional e maior flexibilidade no uso de diferentes tipos de biomassa. Neste processo, a decomposição térmica do material orgânicos ocorre a elevadas temperaturas, onde a biomassa se decompõe e da origem aos bio-óleos e a gases. Este processo pode ser considerado como um dos mais promissores, onde se subdivide em quatro processos diversos, tais como, combustão, gaseificação, pirólise e processo hidrotermais (Chen et al., 2015; Pritam et al., 2021 apud Silva, 2021). A Figura 9 descreve uma visão geral das conversões termoquímicas e as suas classificações.

Figura 7 - Esquema do processo termoquímico e das suas classificações



FONTE: (Pritam et al., 2021 apud Silva, 2021, p.29)

A combustão é um método que envolve várias reações radicalares onde o carbono e o hidrogênio presentes na biomassa, reagem com o oxigênio durante a queima formando CO₂ e água, liberando energia, obtendo como produto o carvão, este que pode ser utilizado em fornos e caldeiras. Esta rota apresenta uma baixa eficiência para geração de eletricidade, contudo, apresenta um alto nível competitivo quando se utiliza rejeitos ou resíduos de maior densidade e menor teor de umidade. Os problemas associados a este processo relacionam-se às emissões de monóxido de carbono, produzido pela queima incompleta de particulados e a alta formação de cinzas (Santos, 2011 p. 5 apud De Lima Silva, 2016, p.15).

O processo de gaseificação pode ser subdividido em dois processos: o convencional ou Gaseificação em água supercrítica. A principal vantagem do processo de gaseificação em água supercrítica é que o rendimento de H₂ vai aumentando à medida que aumenta a temperatura de gaseificação. Este processo é um processo eficiente em termos energéticos, uma vez que a biomassa pode ser alimentada sem secagem, poupando-se assim os custos de secagem da mesma forma que o método de gaseificação hidrotérmica. Sua única limitação é que a eficácia da gaseificação diminui com o uso repetido de catalisadores durante o processo (Raheem et al., 2017 apud Silva, 2021)

O processo hidrotérmico é outra subcategoria do processo termoquímico que se classifica em carbonização hidrotérmica, liquefação hidrotérmica e gaseificação hidrotérmica. A deposição sólida e a corrosão no reator são as principais desvantagens do processo devido às suas condições de funcionamento a temperaturas e pressões muito elevadas consideradas como críticas (Pritam et al., 2021 apud Silva, 2021).

De acordo com Chen et al., 2015a; Pritam et al., (2021 apud Silva, 2021, p.28) “o processo de pirólise também é subdividido em quatro categorias, tais como processo lento, rápido, de micro-ondas e de pirólise catalítica”.

Um dos métodos mais rentáveis e altamente eficazes é o processo de pirólise rápida. Este processo é mais vantajoso em termos de armazenamento e transporte de combustíveis líquidos em comparação com outros processos, enquanto a pirólise lenta é vantajosa para aplicações de maior rendimento petrolífero. Contudo, a maior desvantagem do processo de pirólise lenta é o seu maior tempo de residência (Chen et al., 2015a; Pritam et al., 2021 apud Silva, 2021, p.28).

4.2.1.1 Pirólise

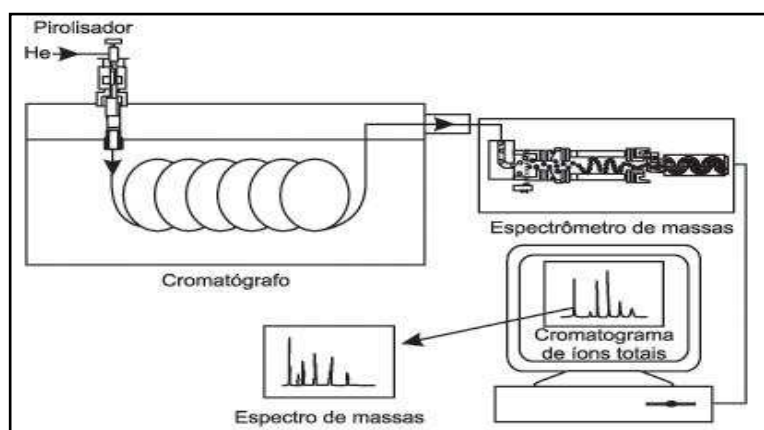
A pirolise pode ser considerada uma tecnologia inovadora e revolucionária por aproveitar qualquer tipo de resíduo com a finalidade de gerar energia elétrica ou térmica. Este processo é ideal na medida que se dá uma finalidade adequada aos resíduos (Pereira; Nascimento; Silva, 2022, p.1). Pode ser definido como um processo em que a decomposição da matéria ocorre devido as altas temperaturas (Mesquita, 2017 apud Silva, 2021, p.41). Esta reação pode então ser descrita pela seguinte equação:



Definindo o processo de forma mais específica, pode-se citar que:

Pirólise é o processo de degradação termoquímica de uma fonte sólida, na ausência parcial ou total de um agente oxidante, realizado pela quebra das ligações químicas de cadeias carbônicas pelo calor fornecido à biomassa e pela formação de ligações entre carbono e oxigênio, uma parte dos produtos é reduzida a carbono e a outra parte é composta por uma fração volátil de gases e vapores orgânicos que dão origem ao bio-óleo. Este processo tornou-se rota de conversão de biomoléculas para a produção de líquidos que dão origem a fontes de energia ou de insumos químicos (FOSTER et al. 2012, p. 154 apud De Lima Silva, 2016, p.17). Na figura 10 estão representados os principais componentes de um micro pirolisador acoplado a um cromatógrafo gasoso. Este é utilizado na pirolise analítica, quando se tem interesse apenas em caracterizar os componentes químicos presentes na biomassa.

Figura 8 - Micro pirolisador acoplado a um Cromatógrafo gasoso



FONTE: (Silvério et al., 2008)

Segundo Balat et al. (2009 apud Rosa, 2017, p.17), se levar em conta o ponto de vista das variáveis do processo, a temperatura é o fator que mais influencia na distribuição dos produtos formados na pirólise, sendo que a faixa de trabalho ideal deve ser mantida entre 350 a 500 °C. Com o aumento da temperatura é possível aumentar as frações líquida e gasosa, diminuindo a quantidade de char gerado.

E de acordo com as condições de operação a pirólise pode ser classificada em rápida ou lenta. A pirólise rápida se caracteriza por altas taxas de aquecimento (entre 170 e 1000°C/s), temperaturas entre 450 e 600°C e rápida condensação de vapores a fim de evitar conversões indesejadas da corrente de saída do reator. Na pirólise lenta, ou simplesmente carbonização, são empregadas baixas temperaturas e por longos tempos de residência favorecendo a produção de carvão vegetal. Temperaturas elevadas e longos tempos de residência favorecem a formação de gases. (Almeida, 2008; Borges, 2014; Bridgwater, A. V.; Carson; Coulson, 2007 apud Brum, 2019, p.34).

A composição lignocelulósica da biomassa apresenta um papel importante na distribuição variada dos produtos de pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado devido à proporção dos componentes que o constituem, (WILD 2011, p.5 apud De Lima Silva, 2016, p.28). Segundo Bridgwater (2012, p.69 apud De Lima Silva, 2016, p.28), as proporções dos produtos obtidos, podem variar de acordo com o método empregado, com os parâmetros do processo e com as características do material a ser pirolisado.

Tabela 1 - Métodos de pirólise, variantes e produtos obtidos

Tipo de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura°C	Produtos
Lenta	Dias	Baixa	400	Carvão
Convencional	5-30 minutos	Baixa	600	Bio-óleo, carvão e gás
Rápida	0,5-5 segundos	Média	550	Bio-óleo

FONTE: (De Lima Silva, 2016, p.28)

Pirólise Rápida

A pirólise rápida é um processo térmico caracterizado por uma elevada taxa de aquecimento (600-36.000°C/min) e um curto tempo de residência (0,003-0,05 min). Ocorre na ausência de oxigênio, em temperaturas entre 400 e 700°C. Para garantir eficiência, a biomassa deve ser previamente seca e moída em partículas de aproximadamente 1 mm antes de ser alimentada no reator. No reator, o material é aquecido rapidamente e decomposto em moléculas menores e gases. Em seguida, os produtos voláteis são resfriados rapidamente para a obtenção de biocombustíveis líquidos (Silva, 2021, p. 43)..

Segundo Sahoo et al. (2021) e Maniscalco et al. (2020, apud Silva, 2021, p. 43), para maximizar a produção de bio-óleo, é essencial adotar altas taxas de aquecimento, temperaturas elevadas e tempos de residência reduzidos, seguidos de um resfriamento rápido. Em geral, a pirólise rápida resulta em um rendimento de bio-óleo na faixa de 60-75%, enquanto os produtos sólidos e gasosos variam entre 15-25% e 10-20%, respectivamente. Esta é a principal razão pela qual o modo de pirólise rápida está detendo as atenções na produção de bio-óleo. O rendimento do bio-óleo produzido a partir deste processo pode ser identificado como uma mistura de água e outros compostos orgânicos. Com isso se observa que:

Esse alto rendimento de bio-óleo tem atraído grande interesse, pois o produto é uma mistura complexa de compostos orgânicos e água. No entanto, devido ao seu elevado teor de oxigênio, o bio-óleo apresenta instabilidade química, alta acidez e tendência à polimerização, o que pode dificultar seu armazenamento e uso direto como combustível. Apesar desses desafios, a pirólise rápida é considerada um dos métodos mais lucrativos e eficientes para a conversão de biomassa em biocombustíveis líquidos (Chen et al., 2015b, apud Silva, 2021, p. 43).

Embora a pirólise rápida apresente alto rendimento na produção de bio-óleo, seu elevado teor de oxigênio compromete a estabilidade do produto, exigindo processos adicionais de refinamento. Para contornar essa limitação, a pirólise catalítica surge como uma alternativa eficiente, pois permite modificar a composição química dos produtos, reduzindo a acidez e aumentando a qualidade do bio-óleo.

Pirólise Catalítica

Na pirólise catalítica, o uso de catalisadores acelera a decomposição térmica da biomassa, reduzindo a temperatura e o tempo de reação. Essa técnica possibilita o controle seletivo da composição dos produtos, permitindo maior rendimento de combustíveis líquidos de qualidade superior ou maior fração gasosa, conforme o catalisador empregado (Caballero, 2021).

Dentre os catalisadores mais comuns, destacam-se as zeólitas e os óxidos metálicos, que promovem a quebra seletiva das moléculas, reduzindo o teor de oxigênio do bio-óleo e melhorando sua estabilidade. A pirólise catalítica, portanto, apresenta vantagens significativas em relação à pirólise rápida, pois possibilita a obtenção de produtos mais próximos dos hidrocarbonetos convencionais, tornando-os mais compatíveis com aplicações energéticas e industriais.

4.3 Catalisadores Suportados

Os catalisadores suportados são amplamente utilizados em diversos processos industriais devido à sua alta eficiência e estabilidade. Esses materiais consistem em um suporte sólido, frequentemente óxidos metálicos, sobre os quais são depositadas fases ativas responsáveis pela atividade catalítica. A escolha do suporte influencia diretamente a dispersão do catalisador, a acessibilidade aos sítios ativos e a resistência térmica e mecânica.

Os catalisadores suportados podem ser classificados de acordo com a natureza do suporte e do agente ativo. No caso de óxidos metálicos, eles são amplamente empregados na produção de biodiesel via transesterificação, pois permitem a reutilização do catalisador e minimizam problemas como corrosão do reator e saponificação dos produtos, comuns na catálise homogênea. Conforme Gaidzinski et al. (2024), catalisadores heterogêneos à base de óxidos, como o óxido de cálcio, apresentam alta conversão em ésteres e elevada estabilidade, tornando-se uma alternativa promissora para processos sustentáveis.

Além disso, a modificação desses óxidos com dopantes ou o uso de materiais provenientes da calcinação de resíduos naturais pode ampliar sua eficiência e viabilidade econômica. A interação entre o suporte e a fase ativa é essencial para determinar a eficiência dos catalisadores suportados. Paiva (2020) destaca que a catálise heterogênea ocorre na interface entre o suporte e o reagente, tornando fatores como a área superficial, a porosidade e a distribuição dos sítios ativos determinantes para a atividade catalítica. Um exemplo de suporte amplamente estudado é o óxido de zircônia (ZrO_2), que apresenta alta estabilidade térmica e química, além de propriedades ácidas e básicas ajustáveis, tornando-se um material versátil para diversas reações catalíticas.

Segundo Gaidzinski et al. (2024), a modificação de suportes, como a zircônia dopada com metais de transição, pode aumentar significativamente a seletividade e a conversão de produtos em processos como a transesterificação. Assim, os catalisadores suportados,

incluindo aqueles baseados em óxido de zircônia, continuam sendo objeto de intensa pesquisa, visando otimizar sua aplicação em processos industriais e ambientais.

4.3.1 Zircônia Sulfatada

A zircônia sulfatada tem se destacado como um catalisador altamente eficiente em diversas reações químicas, especialmente na isomerização e craqueamento de hidrocarbonetos. Sua elevada acidez, que pode ser modulada por meio da impregnação com ácido sulfúrico, permite um desempenho superior quando comparado a outros catalisadores heterogêneos. Além disso, a conversão da fase monoclinica para a fase tetragonal, induzida pelo tratamento com sulfatação, resulta em um aumento significativo na atividade catalítica (RAIA et al., 2022).

O óxido de zircônia (ZrO_2) é amplamente utilizado como suporte catalítico devido à sua estabilidade térmica e química. Essa característica o torna uma excelente escolha para processos industriais, como a obtenção de biodiesel. Estudos demonstram que sua atividade catalítica pode ser aprimorada quando combinado com elementos dopantes, como sulfato ou tungstato, que aumentam a quantidade de sítios ácidos na superfície do material. Dessa forma, a modificação estrutural do óxido de zircônia permite uma maior eficiência na conversão de compostos orgânicos, tornando-o um catalisador promissor em aplicações energéticas (MALDONADO; PAUCAR, 2021).

A metodologia empregada na síntese da zircônia sulfatada influencia diretamente suas propriedades físico-químicas. Diferentes métodos de impregnação podem resultar em variações na área superficial, no volume de poros e na estabilidade das fases cristalinas do material. Estudos indicam que a síntese por precipitação, seguida de sulfatação com H_2SO_4 e posterior calcinação a temperaturas controladas, favorece a formação da fase tetragonal, que é desejável para a maioria das aplicações catalíticas. Além disso, análises termogravimétricas apontam que, acima de 600 °C, há uma conversão gradual da fase tetragonal para a fase monoclinica, o que pode reduzir a acidez e, consequentemente, a atividade catalítica do material (SANTOS et al., 2021).

A aplicação da zircônia sulfatada na produção de biocombustíveis é um exemplo de seu potencial tecnológico. Pesquisas recentes demonstram que sua alta acidez e estabilidade térmica permitem a conversão eficiente de óleos vegetais residuais em biodiesel por meio de reações de esterificação e transesterificação. A presença da fase tetragonal é um fator determinante para o sucesso do processo, pois essa estrutura cristalina proporciona maior

acessibilidade aos sítios ácidos do catalisador. Além disso, o uso da zircônia sulfatada contribui para um processo mais sustentável, pois reduz a necessidade de catalisadores homogêneos, que geram resíduos difíceis de separar e reciclar (MALDONADO; PAUCAR, 2021).

4.4 Produção De Bio-Óleo

O bio-óleo, conhecido também como óleo de pirolise, bio-óleo bruto, alcatrão pirolítico, licor pirolenhoso, é um líquido que apresenta uma coloração escura, apresenta-se como uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água. Sua composição varia de acordo com o tipo de biomassa e das condições do processo.

Podemos destacar que sua fabricação se dá a partir de uma série de transformações físico-químicas que dão origem a um líquido de cor negra e com um alto nível de viscosidade (A Pighinelli, 2014, p.22).

A obtenção do bio-óleo se dá por meio da pirolise. Esse processo se caracteriza pela queima e degradação térmica da biomassa (serragem, bagaço de cana de açúcar, resíduos agrícolas, casca de arroz, etc.) a temperatura entre 300 a 500 °C, na ausência de oxigênio. O resultado origina carvão, aerossóis, vapores e ácido piroligeneo (que passa por mais transformação para se produzir o metanol). Após a condensação desses vapores o processo é concluído em poucos minutos, e cerca de 60 % da biomassa se transformam num óleo negro, denominado de bio-óleo (A Pighinelli, 2014, p.22).

Existem diversas aplicações na indústria para o bio-óleo, apesar de apresentar características diferentes do biocombustível, ele pode ser aplicado para outros tipos de produção de energia, como para o uso em motores a diesel e turbinas, bem como na indústria química.

Muitos estudos estão sendo realizados para melhorar o bio-óleo obtido no processo de pirolise de biomassa, os métodos mais utilizados até o presente momento são: a hidrodesoxigenação, o craqueamento com zeólitas, entre outros.

5. METODOLOGIA

O projeto foi desenvolvido no laboratório de química orgânica do Centro de Educação e Saúde (CES/UFCG) com o apoio de laboratórios de pesquisa da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

As biomassas utilizadas neste trabalho foram coletadas a partir dos resíduos de plantações de agricultura familiar da região do Curimataú Paraibano.

Após a coleta, o material foi tratado para a remoção de impurezas inorgânicas, responsáveis pela formação de cinzas ao final do processo pirolítico. Em seguida, as biomassas passaram por um período de secagem de quatro dias, até apresentarem uma aparência livre de umidade. Após essa etapa, foram caracterizadas quanto à sua composição lignocelulósica.

5.1 Caracterização Das Biomassas Em Estudo

5.1.1 Granulometria

As biomassas, previamente secas ao sol por quatro dias, foram moídas em um moinho de facas com peneira de 30 mesh.

5.1.2 Análise Imediata

Esta análise referiu-se à determinação da umidade, cinzas e voláteis das amostras em termos percentuais de massa. O método utilizado baseou-se no protocolo da Embrapa do algodão N 236/2010, e todos os procedimentos foram realizados em triplicata, conforme descrito a seguir.

➤ Determinação do teor de umidade

1. Três cadinhos foram colocados em uma estufa de secagem a 105°C por 24 horas, resfriados em um dessecador por 30 minutos e, posteriormente, pesados.
2. Em cada cadinho, foram adicionados 2,0 g de amostra vegetal, que, então, foram mantidos na estufa a 105°C por 24 horas.

Após esse período, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e pesadas novamente.

O teor de umidade (TU) foi determinado pela equação 01:

$$TU (\%) = ((M_i - M_f) / M_i) \times 100 \quad \text{Equação 01}$$

Em que:

M_i = Massa inicial;

M_f = Massa final;

➤ Determinação do teor de cinzas

1. Foram pesados 2,0 g de material seco e colocados em um forno mufla a 700°C por 12 horas.
 2. Posteriormente, as amostras foram resfriadas em um dessecador por mais 12 horas e, então, pesadas.
- O teor de cinzas, TC, foi determinado pela diferença entre as massas iniciais e finais, de acordo com a Equação 02:

$$TC (\%) = ((M_i - M_f) / M_i) \times 100 \quad \text{Equação 02}$$

➤ Determinação do teor de voláteis

1. Após a determinação do teor de umidade, a mesma matéria de biomassa foi introduzida em uma mufla a 750°C ± 10°C por sete minutos.
2. Posteriormente, a amostra foi resfriada em um dessecador e pesada.

A porcentagem do teor de voláteis foi calculada de acordo com a equação 03:

$$TV = (M_i - M_f) / M_i \times 100 \quad \text{Equação 03}$$

➤ Determinação do teor de carbono fixo

O percentual de carbono fixo foi determinado pela diferença entre os valores de umidade, cinzas e voláteis, conforme a equação 04:

$$CF\% = 100 - (TU\% + TC\% + TV\%) \quad \text{Equação 04}$$

Em que:

TU%= Porcentagem do teor de umidade;

TC%= Porcentagem do teor de cinzas;

TV%= Porcentagem do teor de voláteis;

5.1.3 Composição Lignocelulósica Das Biomassas

➤ Determinação do teor de holocelulose

1. Em um erlenmeyer de 500 mL, foram adicionados 3,0 g de material vegetal (sem umidade e sem extrativos) e 120 mL de água destilada ou deionizada.
2. Em uma capela de exaustão, foi preparado um banho-maria com temperatura constante de 70°C.
3. Ao erlenmeyer, foram adicionados 2,5 g de cloreto de sódio (NaClO₂) 80% e 1 mL de ácido acético 99%. Foi acrescentada uma barra magnética para garantir agitação constante. Este procedimento foi repetido a cada 30 minutos por um período de 3 horas.
4. Após essa etapa, a amostra foi resfriada em um banho de gelo.
5. O material foi então filtrado a vácuo, e o resíduo foi lavado com água destilada até que o pH se aproximasse de 7. Em seguida, o resíduo foi levado à estufa a 105°C até atingir massa constante (aproximadamente 18 horas).

Após a secagem, o resíduo foi mantido em um dessecador por 30 minutos e o teor de holocelulose foi determinado..

O teor de holocelulose foi determinado de acordo com a equação 05:

$$TH \% = \frac{MFMHS - MF}{MA} \times 100\% \quad \text{Equação 05}$$

Em que:

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

MF= Massa do funil limpo e seco;

MA= Massa da amostra inicial.

➤ Determinação do teor de alfacelulose (celulose) e determinação de hemicelulose

1. Foi pesada uma amostra de 1,0 g de holocelulose, que foi adicionada a um almofariz juntamente com 15 mL de NaOH 17,5%, aguardando-se 2 minutos. Em seguida, a mistura foi agitada magneticamente por 8 minutos.
2. Após a agitação, foram adicionados 40 mL de água destilada e a solução foi filtrada a vácuo.
3. O precipitado foi lavado até neutralização e levado à estufa a 105°C por 18 horas, sendo então pesado.

Este precipitado é a celulose alfa e seu teor, TA, foi determinado de acordo com a Equação 06.

$$TA (\%) = \text{MFMAS-MF/MAH} \times 100\%$$

Equação 06

Em que:

MFMAS= Massa do funil somada a massa de alfacelulose após secagem;

MF= Massa do funil limpo e seco;

MAH: Massa da amostra de holocelulose.

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

➤ Determinação do teor de lignina

1. Foram utilizados 2,0 g de material seco e sem extrativos, adicionados a um almofariz juntamente com 17 mL de ácido sulfúrico 72%, previamente resfriado a 10°C – 15°C.
2. Após 15 minutos de agitação vigorosa, aguardou-se 24 horas para a etapa seguinte.
3. Para a diluição do ácido a 4%, foram adicionados 306 mL de água destilada ao almofariz, e o conteúdo foi transferido para um balão de 1 L sob aquecimento a 60°C.
4. O balão foi conectado a um condensador por 4 horas. Em seguida, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente.
5. Após essa etapa, a filtração foi realizada a vácuo.

6. O funil foi então levado à estufa a 105°C por 3 horas. Depois, o funil com a lignina foi transferido para um dessecador por 30 minutos e, finalmente, pesado.

Para a determinação do teor da lignina, TL, foi usada a Equação 07.

$$TL (\%) = (MFMLS - MF/MA) \times 100\% - TC(\%)$$
Equação 07

Em que:

MFMLS= Massa do funil somada a massa de lignina seca;

MF: Massa do funil limpo e seco;

MA: Massa da amostra.

5.2 Síntese Do Catalisador Zircônia Sulfatada

A síntese do catalisador Zircônia Sulfatada foi realizada pelo método da impregnação com excesso de solvente. A **Tabela 2** apresenta os reagentes e equipamentos utilizados na síntese do catalisador.

Tabela 2 - Reagentes e equipamentos utilizados na síntese da Zircônia Sulfatada

Itens
Óxido de Zircônio
Ácido Sulfúrico, 98%
Água Deionizada
Estufa
Forno Mufla
Sistema de Filtração a Vácuo

FONTE: Autoria Própria

Os catalisadores à base de zircônio contendo íons sulfatos, denominados de Zircônia Sulfatada (ZS), foram sintetizados de acordo com a metodologia descrita por SUN et al. (2005).

De forma geral, a síntese foi realizada a partir do método de impregnação com solvente, no qual 10 g de ZrO_2 foram submetidos ao processo de sulfatação com ácido sulfúrico em concentração de 1,0 M.

No processo de sulfatação, o óxido foi imerso em 100 mL da solução de H_2SO_4 e submetido à agitação magnética por um período de 6 horas.

Posteriormente, foi realizada a filtração para separação do material da solução e, em seguida, o material foi seco em estufa a 110°C por 12 horas. Após a secagem, a amostra foi calcinada em mufla a 600°C por 4 horas, com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Finalizada a etapa de calcinação, o catalisador foi acondicionado em um béquer dentro de um dessecador para evitar a absorção de umidade.

A síntese foi realizada em triplicata e em quantidade suficiente para caracterização e estudos posteriores.

5.3 Caracterização Dos Catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios-X (DR-X) e área superficial específica (método BET). Todas as caracterizações foram realizadas no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LABrefino-LATECLIM), localizado no Laboratório Integrado de Tecnologias em Petróleo, Gás e Biocombustíveis (LITPEG).

Determinação Da Composição Química

A fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) foi utilizada para analisar a composição química do catalisador, com o objetivo de quantificar os teores metálicos presentes.

O catalisador sintetizado na forma de óxido foi submetido à análise via EDX, utilizando-se um equipamento da Shimadzu, modelo EDX-720. Durante a análise, uma corrente de hélio (He) de alta pureza, com vazão de 200 mL.min⁻¹, foi aplicada entre o porta-amostra e o detector, a fim de purgar o ar.

Os resultados obtidos na análise de EDX foram utilizados para verificar a eficiência do processo de impregnação dos íons sulfatos adotado neste trabalho.

5.3.1 Difração De Raio-X

As análises de difração de raios-X (DRX) foram conduzidas para detectar as estruturas cristalinas formadas. Os padrões de DRX resultantes das amostras de Zircônia Sulfatada e Óxido de Zircônio, utilizadas como referência, foram obtidos em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD-6000, empregando-se uma fonte de radiação de Cu-K α . Os dados foram coletados na faixa de 2 θ entre 5° e 80°.

5.3.2 Espectroscopia Na Região Do Infravermelho Por Transformada De Fourier

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos para fornecer informações sobre a presença de grupos funcionais e ligações químicas, analisando as vibrações moleculares resultantes da absorção eletromagnética das ligações presentes no material estudado. O equipamento utilizado foi o Bruker, modelo Tensor 30, com ATR (Attenuated Total Reflectance), realizando-se 30 varreduras na faixa de 4000 a 500 cm⁻¹.

5.3.3 Determinação Das Propriedades Texturais

A porosidade e a área superficial específica das amostras foram determinadas por meio das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio líquido a 77 K, com o objetivo de analisar as propriedades texturais dos materiais. As medições foram realizadas em um equipamento modelo ASAP 2020, utilizando-se aproximadamente 0,2 g da amostra previamente calcinada. As amostras foram pré-tratadas para remoção da umidade presente na superfície do sólido. Esse equipamento permitiu a realização de análises de área superficial pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), bem como a determinação do diâmetro médio e do volume dos poros pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

5.4 Pirólise Térmica e Catalítica Das Biomassas

A pirólise rápida das biomassas (térmica e catalítica) foi realizada no micropirolisador Py-GCMS QP2010 Plus da marca Shimadzu, à temperatura de 600°C, permanecendo por aproximadamente 10 segundos, com uma vazão de 150 mL.min⁻¹ de hélio como gás de arraste.

Para a pirólise térmica, 0,1 g de biomassa foi inserido em um cadinho de quartzo, com lã de vidro adicionada em suas extremidades, sendo então rapidamente aquecido por um filamento de platina que envolvia o tubo.

Na pirólise catalítica, além da biomassa, foram adicionados 0,1 mg do catalisador previamente sintetizado.

A análise cromatográfica foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, utilizando-se o equipamento Shimadzu, modelo GCMS QP2020, conectado ao micropirolisador.

Os resultados foram avaliados por meio da identificação dos compostos obtidos, com base em bibliotecas comerciais de espectros de massa. Os picos cromatográficos registrados nas reações de pirólise foram identificados por meio do banco de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), além de comparações com dados disponíveis na literatura.

A probabilidade de identificação dos produtos foi considerada aceitável quando igual ou superior a 90% para a maioria dos picos analisados.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização das Biomassas

A caracterização da biomassa é essencial para determinar seu potencial energético, uma vez que suas propriedades influenciam diretamente a qualidade e o rendimento do bio-óleo na pirólise. Neste estudo, avaliamos as biomassas da casca e das sementes do maracujá, analisando parâmetros como umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo. Os resultados para a caracterização das biomassas quanto a análise imediata, estão demonstrados na **Tabela 03**.

Tabela 3 - Análise imediata das biomassas do maracujá

CARACTERIZAÇÃO	AMOSTRAS	
	Casca do Maracujá	Sementes do Maracujá
Análise Imediata (%)		
Umidade	18,8	13,1
Cinzas	10,2	10,5
Voláteis	74,5	73,9
Carbono Fixo	15,3	15,6

^alivre de umidade

Fonte: Dados da Pesquisa, 2025

O teor de umidade é uma propriedade fundamental na caracterização da biomassa, pois influencia diretamente sua viabilidade para processos termoquímicos. Neste estudo, foram analisadas duas biomassas provenientes do maracujá: a casca e as sementes, que apresentaram teores de umidade de 18,8% e 13,1%, respectivamente.

Esses valores estão em conformidade com os dados disponíveis na literatura para a conversão de biomassa em bio-óleo por meio da pirólise. Segundo Souza Neto (2014), para otimizar a eficiência da combustão e minimizar o desgaste dos equipamentos, a biomassa deve apresentar um teor de umidade inferior a 30% na base úmida. Dessa forma, as biomassas analisadas demonstram características adequadas para aplicação nesse processo.

Para que a biomassa seja submetida aos processos de conversão termoquímica, é ideal que apresente um baixo teor de cinzas. No entanto, biomassas oriundas de rejeitos agrícolas podem conter teores de cinzas que variam de 0,1% a 16% (Yaman, 2004; Özyüğüran; Yaman, 2017), o que justifica os valores coletados na casca e nas sementes do maracujá. Conforme os dados da tabela, a casca do maracujá apresentou um teor de cinzas de 10,2%, enquanto as sementes registraram 10,5%. Esses valores permitem que esses materiais sejam utilizados em processos de conversão termoquímica para obtenção de bio-óleos.

Segundo Lopes Amaral Costa et al.(2020), a quantidade de cinzas influencia a formação de compostos durante a degradação térmica, podendo impactar o desempenho dos equipamentos de queima devido à presença de componentes minerais. Além disso, um teor elevado de cinzas pode afetar o poder calorífico da biomassa, reduzindo sua eficiência energética.

O teor de voláteis de uma biomassa representa a fração que se volatiliza com o aumento da temperatura, englobando substâncias como água, hidrocarbonetos leves, oxigênio, hidrogênio e monóxido de carbono. Esse parâmetro é um dos mais relevantes na análise imediata, pois impacta diretamente a conversão térmica da biomassa e a qualidade do biocombustível gerado.

De acordo com Carvalho et al. (2020), biomassas lignocelulósicas com teores de voláteis entre 70% e 85% são mais eficientes na produção de bio-óleo, o que reforça a adequação das amostras analisadas, que apresentaram valores dentro dessa faixa.

Conforme Maciel Filho (2023), o teor de carbono fixo corresponde à fração da biomassa remanescente após a liberação dos voláteis, desconsiderando os teores de cinzas e umidade. No caso da casca e das sementes do maracujá, esses valores são de 15,3% e 15,6%, respectivamente. Para a pirólise rápida, é desejável que o teor de carbono fixo seja baixo, idealmente inferior a 20%, pois valores elevados indicam uma maior propensão da biomassa à formação de carvão em detrimento da produção de bio-óleo.

Além da análise imediata, 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. A **tabela 04** apresenta os resultados obtidos a partir da composição química das biomassas casca e semente do maracujá.

Tabela 4 - Composição Química das Biomassas

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	AMOSTRAS	
	Casca do Maracujá	Sementes do Maracujá
Teor de Celulose (%)	42,28	36,19
Teor de Hemicelulose (%)	13,33	23,49
Teor de Lignina (%)	26,00	14,67

Fonte: Dados da Pesquisa, 2025

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por três componentes essenciais: celulose (38-50%), hemicelulose (23-32%) e lignina (15-25%) (Nunes et al., 2024). Cada um desses componentes desempenha um papel fundamental nas propriedades e no rendimento do bio-óleo.

De acordo com os resultados da análise da composição química das biomassas da casca e das sementes do maracujá presentes na tabela 04, revelou que os teores de celulose foram de 42,28% e 36,19%, respectivamente. A celulose, um polissacarídeo estrutural, é a principal responsável pela formação de compostos oxigenados durante a pirólise, influenciando a estabilidade térmica do bio-óleo.

Já os teores de hemicelulose foram de 13,33% na casca e 23,49% nas sementes. Sendo um polímero heterogêneo e de menor estabilidade térmica que a celulose, a hemicelulose se decompõe a temperaturas mais baixas, contribuindo para a liberação de gases voláteis e favorecendo a formação de compostos ácidos no bio-óleo.

Por fim, a lignina apresentou concentrações de 26,00% na casca e 14,63% nas sementes. Como um polímero altamente aromático e resistente, a lignina é responsável pela produção de compostos fenólicos e hidrocarbonetos durante a conversão térmica da biomassa, o que pode influenciar na tração e na estabilidade do bio-óleo.

6.1 Caracterização do Catalisador Zircônia Sulfatada

Espectroscopia De Raios-x Por Energia Dispersiva

A fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) foi empregada para determinar a composição química do catalisador, permitindo a quantificação dos teores de óxidos metálicos presentes. Os resultados obtidos por meio das análises de EDX foram utilizados para avaliar a eficiência do processo de impregnação adotado neste estudo. A **Tabela 05** apresenta a quantificação dos constituintes do catalisador. Com base nos dados obtidos, verificou-se que o processo de sulfatação atingiu uma eficiência aproximada de 50%.

Tabela 5 - Concentrações dos componentes químicos dos catalisadores

CATALISADOR	%ZrO ₂	%SO ₃	Razão molar Zr/SO ₄ ²⁻ (a)	Razão molar Zr/SO ₄ ²⁻ (b)
ZrO ₂	99,6	-	-	-
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	68,5	31,5	0,8	1,5

(a) Teórico.

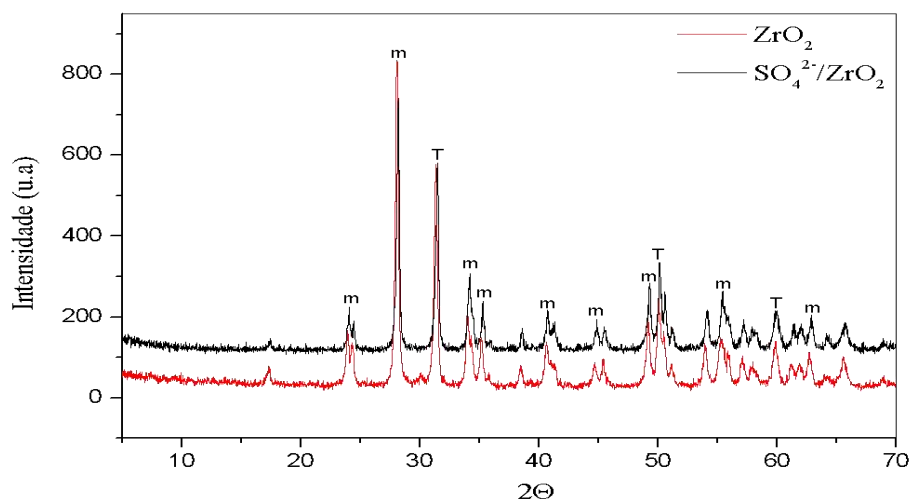
(b) Experimental.

Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

Difração De Raios-X

A técnica de difração de raios-X foi empregada para determinar a estrutura cristalina dos catalisadores sintetizados. Os difratogramas obtidos, apresentados na **Figura 9**, revelaram padrões de difração característicos das fases monoclinica e tetragonal do óxido de zircônio.

Figura 9 - Difratograma de raio-X dos catalisadores sintetizados



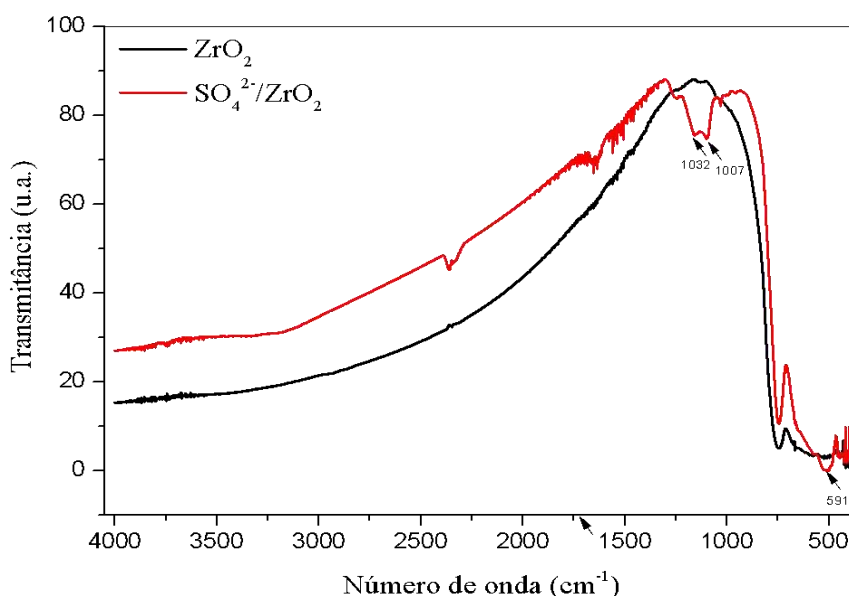
Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

O óxido de zircônio pode apresentar estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica, sendo as duas primeiras as mais estáveis até 1200°C. A análise dos difratogramas do óxido de zircônio puro e impregnados com íons sulfato revela a predominância da fase monoclinica, destacada pelos principais picos em $2\theta = 23,8^\circ, 28^\circ, 34^\circ, 35,2^\circ, 40,8^\circ, 49,9^\circ, 55,3^\circ$ e $63,7^\circ$. Além disso, a presença da fase tetragonal é confirmada pelos picos característicos em $2\theta = 30,2^\circ, 50,1^\circ$ e $60,2^\circ$. Esses resultados demonstram que os íons sulfato estão localizados na superfície do óxido, sem comprometer sua estrutura cristalina.

Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As bandas presentes nos espectros, relacionadas aos grupos funcionais do óxido de zircônio puro e impregnado com íons sulfato, foram confirmadas por comparação com dados da literatura. A **Figura 10** apresenta os espectros obtidos na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), onde se observa a presença de bandas entre 800 e 500 cm^{-1} , associadas aos modos de estiramento $\text{Zr-O}_2\text{-Zr}$ do óxido de zircônio. Para a amostra do catalisador contendo zircônia sulfatada, foram identificadas bandas centradas em 591, 1007 e 1032 cm^{-1} , atribuídas aos íons sulfato impregnados.

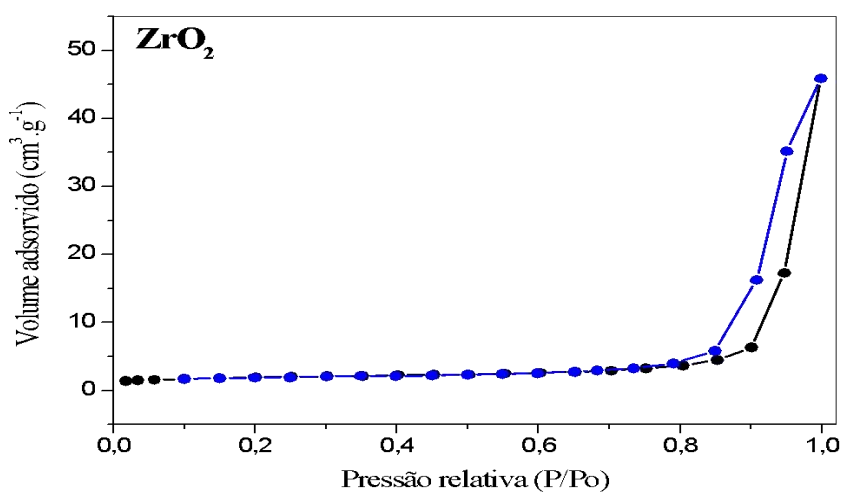
Figura 10 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores



Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

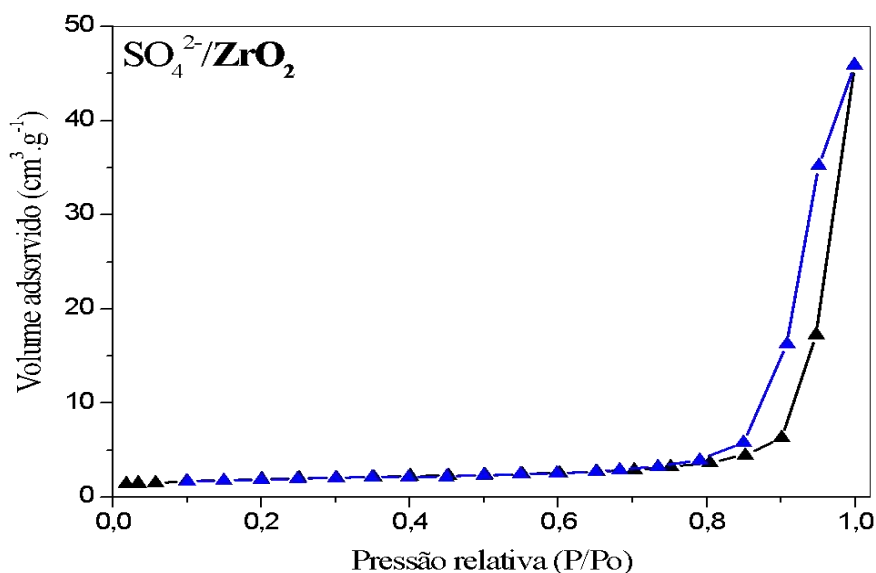
As **Figuras 11 e 12** apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o catalisador sintetizado e calcinado a 600°C, enquanto suas propriedades texturais estão listadas na **Tabela 06**. Os resultados indicam que a zircônia sulfatada exibe isotermas do tipo IV, caracterizadas por um fenômeno de histerese, que ocorre quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, apresentando a dessorção em uma pressão inferior à da adsorção correspondente. Esse comportamento é típico de materiais mesoporosos.

Figura 11 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do Oxido



Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

Figura 12 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da Zircônia Sulfatada



Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

Tabela 6 - Propriedades texturais dos catalisadores sintetizados.

CATALISADOR	Diâmetro Médio De Poro (nm)	*A _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Volume Médio De Poro (cm ³ . g ⁻¹)
ZrO ₂	20,2	15	0,068
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	16,9	16	0,046

* ABET: área superficial específica calculada pelo método B.E.T.

Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

Os resultados obtidos indicam que a presença de íons sulfato, na concentração avaliada, não exerce uma influência significativa nas propriedades texturais do óxido de zircônio. O material SO₄²⁻/ZrO₂ apresentou uma área superficial específica semelhante à do óxido de zircônio puro. No entanto, os catalisadores apresentaram variações no diâmetro e no volume médio dos poros. De modo geral, a presença dos íons sulfato tende a reduzir o diâmetro e o volume dos poros, possivelmente devido ao bloqueio causado pelos íons SO₄²⁻.

6.2 Pirólise

As pirólises térmica e catalítica das biomassas foram realizadas a 600°C. Os produtos obtidos nesses processos estão apresentados nas **Tabelas 07 e 08** para a biomassa da casca do maracujá, com e sem a presença do catalisador, e nas **Tabelas 09 e 10** para a biomassa das sementes do maracujá, também com e sem catalisador. Os produtos listados foram agrupados conforme suas características.

Tabela 7 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise térmica da biomassa casca do maracujá na temperatura de 600°C

APEX (PICOS)	ÁREA	COMPOSTOS
2.187 min	84531	Anidrido acético
2.890 min	70480	Anidrido acético
3.493 min	455492	Anidrido acético
3.882 min	483716	Ácido 2,3-dihidroxiopropanoico
4.561 min	48434	2,5-Dimetilfurano
4.969min	30492	1-Hidroxiopropan-2-ona
5.742 min	100948	1,1-Diacetoxipropano
5.987 min	49851	3-Etoxicarbonil-5-Hidroxitetrahidropiran-2-Ona
6.131 min	47086	Anidrido acético
7.143 min	184019	4,6-O-Furilideno-D-Glucopiranoose
7.627 min	82643	1,6:2,3-Dianhidro-4-O-Acetil-.Beta.-D-Alopiranoose
7.853 min	58421	1-Hidroxiopropan-2-ona
8.765 min	27044	N-Metil-2-butanamida
9.167 min	128895	Cicloexanona
10.002 min	146786	2,2-Dihidroxifeniletanona
11.414 min	78614	3-Metilciclopentano-1,2-diona
12.695 min	91947	4-Metoxifenol
14.720 min	32034	2-Metoxi-4-metilfenol

Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

Tabela 8 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise catalítica da biomassa casca do maracujá na temperatura de 600°C

APEX (PICOS)	ÁREA	COMPOSTOS
2.194 min	89576	Anidrido acético
2.897 min	65367	Anidrido acético
3.474 min	327345	Anidrido acético
3.895 min	412824	Acetato de 2-propoxipropano
4.585 min	45824	Furano, 2,5-dimetil
4.974 min	23057	Anidrido acético
5.760 min	93981	2,3-Pentanodiona
6.005 min	33876	3-Etoxicarbonil-5-Hidroxitetra- Hidropiran-2-Ona
6.156 min	47168	Acetato de vinila
7.162 min	142268	4,6-O-Furilideno-D- Glucopiranoose
7.652 min	64895	1,6:2,3-Dianhidro-4-O-Acetil- .Beta.-D-Alopiranoose
7.872 min	54476	1-Hidroxiopropan-2-ona
8.784 min	27189	2-Metil-2-ciclopenten-1-ona
9.192 min	109608	2-Hidroxi-2-ciclopenten-1-ona
10.015 min	159138	2-(formiloxi)-1-feniletanona
11.435 min	73630	3-Metil-1,2-ciclopentanodiona
11.680 min	26453	2,3-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona
12.716 min	57266	4-Metoxifenol
13.702 min	22842	Benzil nitrila (Cianeto de benzila)
14.733 min	15885	2-Metoxi-5-metilfenol

Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

Tabela 9 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise térmica da biomassa semente do maracujá na temperatura de 600°C

APEX (PICOS)	ÁREA	COMPOSTOS
2.194 min	30761	Anidrido acético
2.884 min	15598	Metilglioxal
3.248 min	85798	Anidrido metanoico-acético
3.813 min	54946	Ácido acetohidroxâmico
7.142 min	70878	4,6-O-Furilideno-D-Glucopirranose
9.571 min	105006	2-Hidroxipirazina
10.017 min	24787	5-Metilfurfural
12.703 min	149504	4-Metoxifenol
14.721 min	52974	2-Metoxi-4-metilfenol
16.316 min	30619	4-Etil-2-metoxifenol

Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

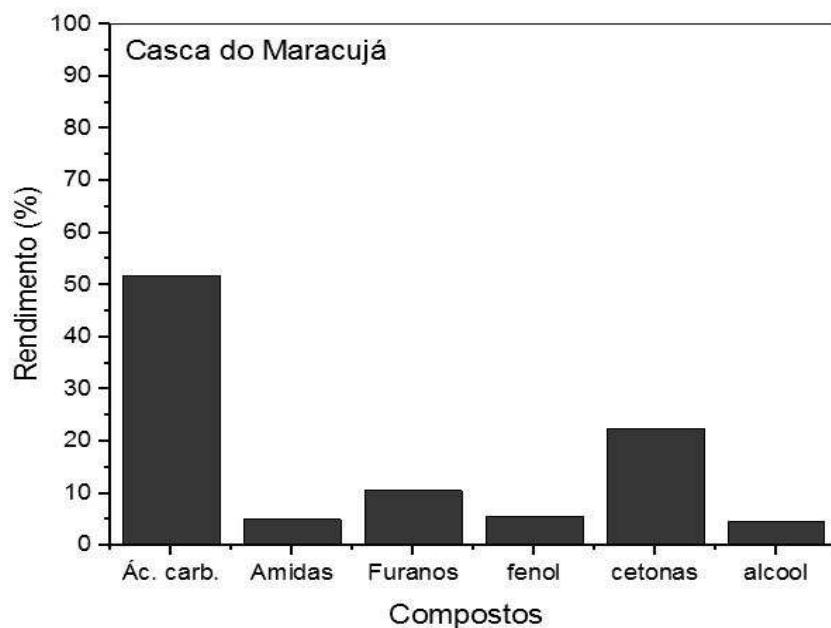
Tabela 10 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise catalítica da biomassa semente do maracujá na temperatura de 600°C

APEX (PICOS)	ÁREA	COMPOSTOS
2.173 min	64573	Diacetamida
3.145 min	17337	Anidrido metanoico-acético
3.822 min	17470	Ácido acetohidroxâmico
5.765 min	36688	Tolueno
7.146 min	63225	4,6-O-Furilideno-D-Glucopirranose
9.655 min	353049	4(1H)-Pirimidona
10.038 min	36315	5-Metilfurfural
12.700 min	24869	4-Metoxifenol

Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

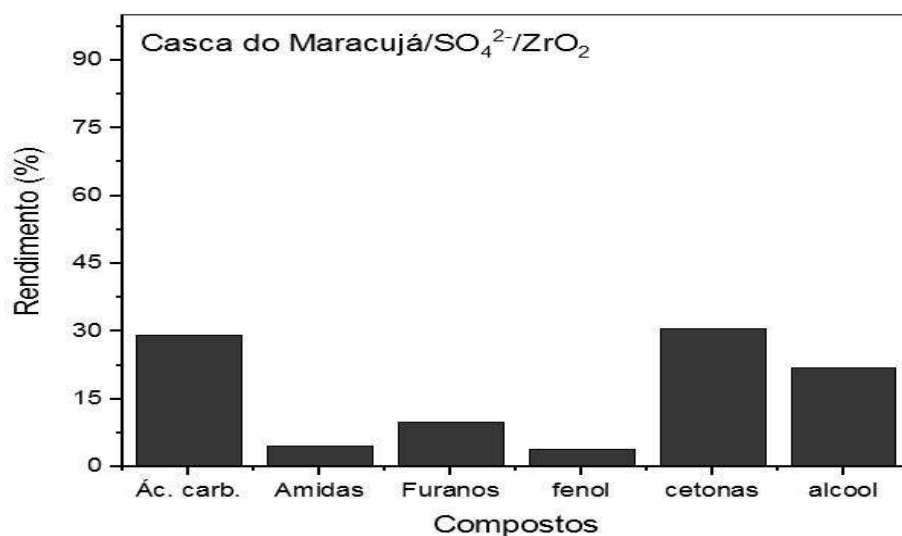
Os gráficos das **Figuras 13 e 14** comparam os compostos obtidos na pirólise térmica e catalítica da casca do maracujá, evidenciando as mudanças na distribuição química dos produtos. Já as **Figuras 15 e 16** ilustram os rendimentos das principais substâncias formadas na pirólise das sementes do maracujá, destacando o impacto do catalisador na composição final.

Figura 13 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise térmica da biomassa casca do maracujá na temperatura de 600°C



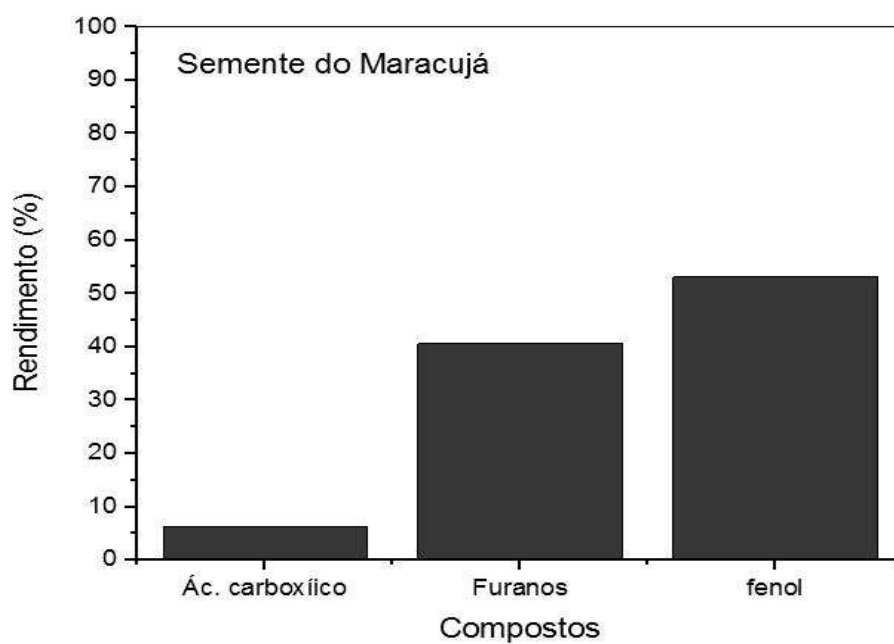
Fonte: Dados da pesquisa. 2025.

Figura 14 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise catalítica da biomassa casca do maracujá na temperatura de 600°C



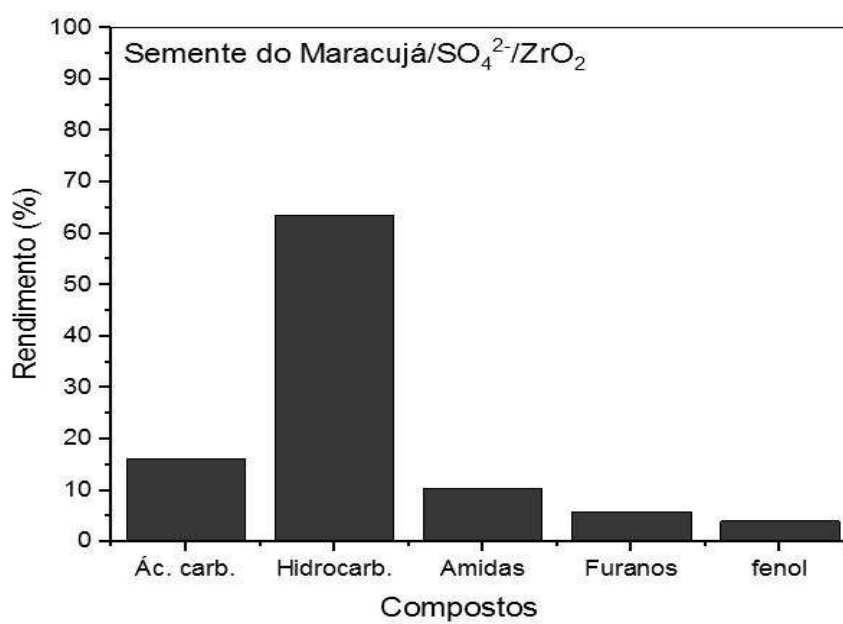
Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

Figura 15 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise térmica da biomassa semente do maracujá na temperatura de 600°C



Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

Figura 16 - Rendimento dos compostos obtidos da pirólise catalítica da biomassa semente do maracujá na temperatura de 600°C



Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

Os gráficos apresentados indicam que a pirólise térmica da casca do maracujá resultou em uma maior diversidade de compostos em comparação com a semente. Na casca, observou-se uma predominância de ácidos carboxílicos, além da formação de cetonas e furanos. Já na pirólise térmica da semente, destacaram-se compostos fenólicos e furanos.

Com a adição do catalisador, houve uma alteração significativa na composição dos produtos gerados. Na pirólise catalítica da casca, verificou-se uma redução na quantidade de ácidos carboxílicos, acompanhada por um aumento na produção de cetonas e álcoois, o que pode indicar um bio-óleo de melhor qualidade. Já na pirólise catalítica das sementes, os gráficos mostram um aumento na produção de hidrocarbonetos, sugerindo um maior potencial dessa biomassa para a obtenção de biocombustíveis.

Esses resultados evidenciam que a zircônia sulfatada melhora a seletividade dos produtos da pirólise, reduzindo a formação de frações oxigenadas indesejadas e favorecendo a obtenção de compostos com maior potencial energético.

7. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização e avaliação do catalisador zircônia sulfatada na pirólise térmica e catalítica das biomassas da casca e da semente do maracujá.

A análise imediata das biomassas revelou um alto teor de voláteis, indicando seu potencial para a produção de bio-óleo. Além disso, os teores de cinzas, umidade e carbono fixo apresentaram valores compatíveis com aqueles observados em outras biomassas utilizadas em processos de conversão térmica.

O catalisador zircônia sulfatada foi sintetizado com sucesso, mantendo a estrutura cristalina predominantemente monoclinica do óxido de zircônio, sem alteração significativa pelo grupo sulfato. A caracterização do material confirmou sua estabilidade estrutural e sua influência na modificação dos produtos gerados na pirólise.

As pirólises térmicas das biomassas analisadas resultaram em diferentes distribuições de produtos. Na pirólise térmica da casca, predominam os ácidos carboxílicos, cetonas e furanos, enquanto na das sementes há uma maior presença de fenóis e furanos. Com a adição do catalisador, observou-se uma redução na formação de compostos oxigenados e um aumento na produção de hidrocarbonetos, especialmente para a semente do maracujá, indicando um maior potencial dessa biomassa para a obtenção de biocombustíveis.

Os resultados confirmam a viabilidade do uso da zircônia sulfatada na conversão térmica da biomassa. No entanto, estudos adicionais são necessários para otimizar o processo, explorando parâmetros como temperatura, tempo de residência e carga catalítica. Para que a aplicação do bio-óleo seja viável em larga escala, estudos futuros devem aprofundar a investigação sobre sua estabilidade e qualidade, bem como otimizar as condições da pirólise para aumentar a eficiência energética do processo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A DEMIRBAS,. **Combustion characteristics of different biomass fuels**. Progress In Energy And Combustion Science, [S.L.], v. 30, n. 2, p. 219-230, 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2003.10.004>.
- A PIGHINELLI (org.). **Bio-Óleo: O combustível da sustentabilidade. Campo & Negócios - Florestas**, desconhecido, v. 11, n. 2, p. 21-25, mar. 2014
- BALAT, M. et al. **Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals.:** Part 1: Pyrolysis systems. Energy Conversion And Management.?, p. 3147-3157. ago. 2009.
- BISPO, CARLOS. **O que é a biomassa lignocelulósica?** Biotecnologia Industrial. Disponível em: <http://biotecnologiaindustrialufpb.blogspot.com/2016/06/o-que-e-biomassa-lignocelulosica.html>. Acesso em: 04 abr. 2024.
- BRAGA, RENATA MARTINS. **Pirólise Rápida Catalítica do Capim Elefante Utilizando Materiais Mesoporosos e Óxidos Metálicos para Desoxigenação em Bio-Óleo**. 2012. 46 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo - Ppgcep, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.
- BRIDGWATER, A.V. **Review of fast pyrolysis and product upgrading**. Biomass and Bioenergy. No38. p. 68-94. 2012.
- BRUM, LARA DA SILVA. **Pirólise Rápida De Folhas De Eucalipto Com E Sem Microondas**. 2019. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- CABALLERO, L. **Pirólise: tudo o que você precisa saber** . - eCycle, , 16 nov. 2021. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/pirolise/>>. Acesso em: 15 fev. 2025
- CARDOSO, BRUNO MONTEIRO. **Uso da biomassa como alternativa energética**. 2012. 112 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- CARVALHO, Natália et al. **Caracterização física e química da biomassa usada como combustível sólido em uma caldeira**. Química Nova, Sorocaba – Sp, v. 44, n. 1, p. 35-40, 04 nov. 2020. Bimestralmente. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170663>.
- 62° CBQ - **Desenvolvimento De Catalisadores Superácidos Para Aplicação Em Pirólise Catalítica De Biomassas Lignocelulósica**. Disponível em: <<https://www.abq.org.br/cbq/2023/trabalhos/3/24735-30047.html>>. Acesso em: 20 mar. 2024.
- CUNHA, IZABEL FIGUEIREDO. **Análise Térmica E Pirólise Analítica De Sabugo De Milho**. 2020. 51 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química., Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

DF. SÍLVIO VAZ JÔNIO. (ed.). **Biomassa para Química Verde**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2013. 198 p. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/222509/1/Biomassa-para-Quimica-Verde-Embrapa-2013.pdf>. Acesso em: 20 maio 2021.

ENERGÉTICA, Epe - Empresa de Pesquisa. **BEN: balanço energético nacional. Balanço energético nacional. 2022**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-ben>. Acesso em: 10 abr. 2023.

FAHMI, R.; BRIDGWATER, A.V.; DARVELL, L.I.; JONES, J.M.; YATES, N.; THAIN, S.; DONNISON, I.s.. **The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow**. Fuel, Reino Unido, v. 86, n. 10-11, p. 1560-1569, jul. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.030>.

FERREIRA, NATHÁLIA DE LIMA. **Pirólise De Biomassa Lignocelulósica Utilizando Diferentes Catalisadores Para Produção De Bio-Óleo**. 2014. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

FORTUNATTO, ANA CARLA. **Alternativas Para o Aproveitamento do Licor Negro na Indústria de Papel e Celulose**. 2014. 81 f. Monografia (Especialização) - Curso de Especialização em Gestão Ambiental e Negócios no Setor Energético, Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

GAIDZINSKI, ROBERTA et al. **Catalisadores Heterogêneos Do Tipo Óxidos Para A Produção De Biodiesel Por Transesterificação**. Engenharias: produtividade e inovação tecnológica 2, Rio de Janeiro, p. 1-12, 30 out. 2024. Atena Editora. <http://dx.doi.org/10.22533/at.ed.909122430102>

GEOCIÊNCIAS. **Em 2018, o Brasil gerou R\$ 84 bilhões em produtos energéticos da biomassa**. 2021. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/324>. Acesso em: 01 abr. 2024.

JARAMILLO, PAULA MARCELA DUQUE. **Produção, Caracterização e Aplicação Biotecnológica de Pectinases produzidas pelo fungo Aspergillus oryzae cultivado em casca de maracujá-amarelo**. 2014. 165 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Biológicas, Departamento de Biologia Celular, Universidade de Brasília – Unb, Brasília, DF 2014.

JUNGHANS, TATIANA GÓES et al (ed.). **Maracujá: Do Cultivo à Comercialização**. Brasília, Df: Embrapa, 2017. 344 p.

KLOCK, UMBERTO. **Disciplina Química da Madeira: celulose**. Paraná: Universidade Federal do Paraná, 2007. 51 slides, color.

LI, Li et al. **An introduction to pyrolysis and catalytic pyrolysis: Versatile techniques for biomass conversion**. In: SUIB, Steven L. (Ed.). New and future developments in catalysis: Catalytic biomass conversion. Poland: Elsevier, 2013. Cap. 8. p. 173-208.

LOPES AMARAL COSTA, A. C. et al. **Caracterização física, química e mecânica de pellets de bagaço de cana-de-açúcar**. Energia na agricultura, v. 35, n. 1, p. 38–45, 20 mar. 2020.

MACIEL FILHO, GILVAN FIGUEIREDO. **Produção e avaliação energética de biocombustível sólido a partir de resíduos orgânicos provenientes de indústria de revestimentos**. 2023. 45 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2023.

MALDONADO, KAREN THALIA; PAUCAR, Estelita America. **Influencia del óxido de zirconio y la temperatura en la obtención de biodiesel a partir de aceite reciclado de pollería en Huancayo**. Huancayo: Universidad Nacional del Centro del Perú, 2021

MONTEIRO, BRUNO CARDOSO. **Uso da Biomassa como Alternativa Energética**. 2012. 112 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Elétrica, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MORAES, MARÍLIA RAMALHO DE FIGUEIREDO DOS SANTOS. **Pirólise Catalítica De Biomassa Vegetal Para Produção De Biocombustíveis**. 2017. 103 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

NUNES, R. S. et al. **Caracterização de biomassas lignocelulósicas visando a produção de produtos bioenergéticos via pirólise rápida**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 63., 2024, Salvador - BA. Anais [...]. Salvador: ABQ, 2024.

ÖZYUĞURAN, A. E YAMAN, S. (2017) **Predição do valor calorífico da biomassa a partir da análise próxima**. Energy Procedia 107, 130-136.<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.149>

PAIVA, MATEUS FREITAS. **Catalisadores e catálise: introdução e aspectos históricos**. Brasília: Universidade de Brasília, Instituto de Química, 2020.

PEREIRA, HELDER DE LUCENA; NASCIMENTO, TATIANE MARIA DO; SILVA, ADRIANO LIMA DA. **Aspectos técnicos do processo de pirólise**. Paraíba: Realize, 2022. 12 p.

RAIA, RODRIGO ZUNTA et al. **Influência do tempo de sulfatação nas características estruturais e acidez do catalisador zircônia sulfatada**. Latin American Journal Of Development, Curitiba, v. 4, n. 5, p. 1684-1689, 23 set. 2022. South Florida Publishing LLC. <http://dx.doi.org/10.46814/lajdv4n5-008>.

RAÍZEN. **Energia a partir da biomassa: entenda o que é e para que serve!**. entenda o que é e para que serve!. 2022. Disponível em: <https://www.raizen.com.br/blog/energia-biomassa>. Acesso em: 30 mar. 2024.

RATTNER, HENRIQUE. **O esgotamento dos recursos naturais: catástrofe interdependência?**. Revista de Administração de Empresas, [S.L.], v. 17, n. 2, p. 15-21, abr. 1977. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0034-75901977000200002>.

ROSA, AMANDA ASSUNÇÃO. **Conversão Termoquímica De Biomassas Residuais Em Gás Combustível**. 2017. 102 DF. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

SANTOS, Milena Maria Ferreira Dos et al.. Obtenção de catalisadores de cobre e níquel suportados em zircônia sulfatada para a reação de hidrodessoxigenação do bio-óleo. Anais do IV CONEPETRO E VI WEPETRO... Campina Grande: Realize Editora, 2021. Disponível em: <<https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/75359>>.

SAITER, O. **Utilização de resíduos agrícolas e florestais como fonte de energia para a secagem de grãos de Coffe**. 2008. 29 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Florestal, Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.

SILVA, TÁCIA THAISA DE LIMA. **Análise da influência do catalisador de Ni/MCM-41 no processo de pirólise rápida analítica (PY-GC/MS) do bagaço de sisal**. 2016. 104f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia) – Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité.

SILVÉRIO, FLAVIANO OLIVEIRA *et al.* **A pirólise como técnica analítica**. Química Nova, [S.L.], v. 31, n. 6, p. 1543-1552, ago. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422008000600045>.

SUN, Yinyong *et al.* Solvent-Free Preparation of Nanosized Sulfated Zirconia with Brønsted Acidic Sites from a Simple Calcination. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 109, n. 7, p. 2567-2572, 22 jan. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp046335a>.

VAZ JÚNIOR, SÍLVIO. **Biomassa para Química Verde**. Brasília, Df: Embrapa Agroenergia, 2013. 198 p.

VIEIRA, A.C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura) Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavél-PR. 2012.

WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E.-U.; OGADA, T.; SIAGI, Z.. **Combustion of agricultural residues**. Progress In Energy And Combustion Science, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 1-27, fev. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0360-1285\(99\)00005-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0360-1285(99)00005-2).

ZHANG, W.; WANG, Z.; HUANG, J.; JIANG, Y. **Zirconia-Based Solid Acid Catalysts for Biomass Conversion**. Energy & Fuels, v. 35, p. 9209