

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

WIDNA SUELLEN PAIVA DOS ANJOS

**VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA VIA PIRÓLISE
CATALÍTICA DE RESÍDUOS DA EXTRAÇÃO DE TANINOS
DE *Anacardium occidentale* L.**

Macaíba

Janeiro de 2025

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Rodolfo Helinski - Escola Agrícola de Jundiá - EAJ -
Macaíba

Anjos, Widna Suellen Paiva Dos.

Valorização energética via pirólise catalítica de resíduos da extração de teninos de *Anacardium occidentale* L / Widna Suellen Paiva Dos Anjos. - Macaíba, 2025.

61f.: il.

Monografia (Bacharel) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica Especializada em Ciências Agrárias, Curso de Graduação em Engenharia Florestal, Macaíba, RN, 2025.

Orientação: Profa. Dra. Renata Martins Braga.

1. pirólise catalítica - Monografia. 2. biomassa lignocelulósica - Monografia. 3. subproduto da extração de taninos - Monografia. 4. sustentabilidade - Monografia. I. Braga, Renata Martins. II. Título.

RN/UF/BSPRH

CDU 66.09

Widna Suellen Paiva dos Anjos

**VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA VIA PIRÓLISE
CATALÍTICA DE RESÍDUOS DA EXTRAÇÃO DE TANINOS
DE *Anacardium occidentale* L.**

Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado ao curso de graduação em
Engenharia Florestal da Universidade
Federal do Rio Grande do Norte, como
requisito parcial para obtenção do título
de Engenheiro Florestal.

Orientadora: Dra. Renata Martins Braga

Macaíba

Janeiro de 2025

Widna Suellen Paiva dos Anjos

**VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA VIA PIRÓLISE
CATALÍTICA DE RESÍDUOS DA EXTRAÇÃO DE TANINOS
DE *Anacardium occidentale* L.**

Projeto de conclusão apresentado ao componente curricular TCC II do curso de Graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte das exigências para obtenção do título de Graduado em Engenharia Florestal.

Orientador

Renata Martins Braga

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Examinador 1

Alexandre Santos Pimenta

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Examinador 2

Joemil Oliveira de Deus Junior

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Janeiro de 2025

Dedico este trabalho aos que partiram, mas jamais se despediram verdadeiramente, pois vivem em cada lembrança e em cada batida do meu coração: Tio Chico, Vovô Tomé, Gina e Genilson. Vocês são estrelas que iluminam meus passos e inspiração eterna em minha jornada.

AGRADECIMENTO

Primeiramente, agradeço a Deus, minha fortaleza, fonte de fé e perseverança.

Agradeço também a mim mesma, por ter sido resiliente e forte diante de tantos obstáculos. Enfrentei meus medos, desafiei limites e superei cada desafio até chegar aqui.

Aos meus queridos pais, Wellington e Soledade, minha eterna gratidão por todo apoio, esforço e dedicação que tornaram possível a realização deste sonho. Vocês são minha maior inspiração e força para enfrentar os desafios da vida com coragem, educação e gentileza. Obrigada por compreenderem minha ausência em tantos momentos importantes para nossa família. Esta conquista é nossa!

Às minhas amadas irmãs, Wedna e Willyanny, sou profundamente grata pelo acolhimento, companheirismo, cuidado e pela irmandade que compartilhamos. Cada instante ao lado de vocês é único e inesquecível, tornando nossos momentos verdadeiramente épicos.

A minha amada bisavó Maria e minha avó Francisca, obrigada por tantos ensinamentos e motivação diante da minha trajetória. Vocês são o verdadeiro significado de fortaleza.

À minha paciente e inspiradora orientadora, Dra. Renata Martins Braga, minha gratidão por sua orientação sensata, confiança depositada e por me guiar ao longo da graduação. Seu exemplo provou que, com esforço, metas claras e dedicação, é possível alcançar tudo o que desejamos.

Aos meus colegas de turma do curso de Engenharia Florestal, sou grata por compartilharmos uma jornada marcada por risadas, desafios e muitos "perrengues". Obrigada, especialmente, por nunca desistirem de me incentivar a ter uma vida social. Meu carinho especial vai para Amanda, Fernanda, Jessica, Joyce, Luiz, Lynnyker, Luana, Noelma e Priscila.

A todos os professores e professoras que contribuíram para a minha formação, meu sincero agradecimento por sua dedicação e empenho em compartilhar conhecimentos valiosos, moldando a profissional que me tornei. Em especial, agradeço aos professores Alexandre Pimenta, Fábio Vieira, Flavo Elano, Juliana Lorensi, Luciana Andrade, Mauro Pacheco, Paulo Oliveira e Sidney Praxedes, por todas as oportunidades e ensinamentos oferecidos ao longo dessa jornada.

A todos (as) os (as) meus queridos colegas do LabTam, em especial: Fernando, Iara, Joemil, Joyce, Jonathan, Júlio, Maria, Tomás, Thaís e Yuri. Obrigada por tornarem minha vida mais leve e por cada conhecimento compartilhado. Vocês são incríveis.

Ao meu trio favorito: Edla, Gislane e Karine, minha eterna gratidão por todo o cuidado, gentileza, paciência e amizade. Vocês foram peças fundamentais na minha formação e na minha vida pessoal. Obrigada por estarem sempre presentes e tornarem minha jornada muito mais especial.

A querida professora Dulce, que coordena o Labtam com tamanho empenho e dedicação, sendo uma inspiração a todos os alunos e pesquisadores que compõem o grupo.

Ao Labtam pelo acolhimento, possibilitando o desenvolvimento das minhas pesquisas durante toda a carreira acadêmica, tornando possível a realização desse projeto.

Ao Gepflonm pelo fornecimento da biomassa e por toda a ajuda diante da pesquisa realizada. Em especial a Coordenadora, Professora Tatiane Azevedo, que exerce sua profissão com excelência, acolhendo todos os alunos com paciência e sabedoria; e aos meus queridos amigos Kayo, Paula, Dênis e Pedro que contribuíram significativamente no desenvolvimento deste projeto.

Ao CNPq, pelo financiamento e incentivo com os projetos de iniciação científica que foram essenciais para meu aprimoramento científico.

A todos (as) meus amigos (as) da vida, pela paciência, motivação diária e entendimento da minha ausência. Em especial: Eberth, Emanuel, Gilmar, Manoella, Mirielle e Suelen.

A Escola Agrícola de Jundiaí, minha casa desde 2018 e que me acolheu de forma grandiosa.

Por fim, a todos os que contribuíram de alguma forma para minha formação e para a realização deste trabalho. Sou grata por ter cada um de vocês em minha vida. Meu muito obrigado!

“Foi o tempo que dedicaste à tua rosa que a fez tão importante.”

- Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO GERAL

VARORIZAÇÃO ENERGÉTICA VIA PIRÓLISE CATALÍTICA DE RESÍDUOS DA EXTRAÇÃO DE TANINOS DE *Anacardium occidentale* L.

A crescente demanda por energia sustentável tem intensificado o interesse na conversão energética de subprodutos lignocelulósicos, como os gerados na extração de taninos do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.). Este estudo avaliou o potencial energético desses subprodutos por meio da pirólise flash catalítica, com o objetivo de maximizar a eficiência e melhorar as propriedades, havendo a valorização do produto no processo. A caracterização físico-química da biomassa foi realizada através de análises imediata, elementar, composição bioquímica, termogravimétrica (TGA) e pirólise flash a 500°C em um micropirolisador acoplado a cromatógrafo gasoso e espectômetro de massa (Py-GC/MS), avaliando o impacto de diferentes catalisadores (HZSM-5 também conhecido como zeólita ácida, casca de ovo e carvão ativado) na composição dos produtos. Os resultados indicam alta concentração de voláteis (76,34%), no qual favorece a liberação de compostos energéticos durante os processos térmicos, enquanto o baixo teor de cinzas (1,75%) reduz os resíduos inertes, melhorando a eficiência e a viabilidade técnica da conversão energética. O catalisador HZSM-5 destacou-se pela formação de hidrocarbonetos aromáticos (95,91%), alta eficiência na desoxigenação (4,09%) e completa eliminação de compostos nitrogenados. Por outro lado, a casca de ovo e o carvão ativado demonstraram potencial para desoxigenação e geração de hidrocarbonetos, mas apresentaram limitações na desnitração. Esses catalisadores mostram-se mais adequados para aplicações que priorizem a remoção de oxigênio, além de possuírem potencial para otimização por meio de tratamentos químicos que aumentem sua eficiência catalítica e amplifiquem suas possibilidades de aplicação. Os resultados confirmam o potencial do subproduto da extração de taninos como uma fonte renovável e sustentável de bioenergia, com propriedades comparáveis a outras biomassas lignocelulósicas já utilizadas no setor energético.

Palavras-chave: pirólise catalítica, biomassa lignocelulósica, subproduto da extração de taninos, sustentabilidade

GENERAL ABSTRACT

ENERGY VALORIZATION THROUGH CATALYTIC PYROLYSIS OF RESIDUES FROM THE EXTRACTION OF TANNINS FROM *Anacardium occidentale* L.

The growing demand for sustainable energy has intensified interest in the energy conversion of lignocellulosic by-products, such as those generated during the extraction of tannins from cashew trees (*Anacardium occidentale* L.). This study evaluated the energy potential of these by-products through catalytic flash pyrolysis, aiming to maximize efficiency and enhance properties, thereby increasing the value of the products within the process. The physicochemical characterization of the biomass was performed using proximate, ultimate, biochemical composition, and thermogravimetric (TGA) analyses, along with flash pyrolysis at 500°C in a micro-pyrolyzer coupled to a gas chromatograph and mass spectrometer (Py-GC/MS). The impact of different catalysts (HZSM-5, also known as acidic zeolite, eggshell, and activated carbon) on product composition was evaluated. The results indicate a high volatile matter content (76.34%), favoring the release of energy compounds during thermal processes, while the low ash content (1.75%) reduces inert residues, improving the efficiency and technical feasibility of energy conversion. The HZSM-5 catalyst stood out for its production of aromatic hydrocarbons (95.91%), high deoxygenation efficiency (4.09%), and complete elimination of nitrogen compounds. Conversely, eggshell and activated carbon demonstrated potential for deoxygenation and hydrocarbon production but showed limitations in denitrogenation. These catalysts appear more suitable for applications prioritizing oxygen removal and have potential for optimization through chemical treatments to enhance their catalytic efficiency and expand their applicability. The results confirm the potential of tannin extraction by-products as a renewable and sustainable source of bioenergy, with properties comparable to other lignocellulosic biomasses already used in the energy sector.

Keywords: catalytic pyrolysis, lignocellulosic biomass, tannin extraction byproduct, sustainability

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1 Biomassa e Resíduos Florestais	17
2.2 Produtos florestais não-madeireiros	20
2.3 Rotas de conversão energética de biomassa.....	21
2.3.1 Pirólise.....	22
2.3.2. Pirólise catalítica	25
3. OBJETIVOS	28
3.1. Objetivo Geral.....	28
3.2. Objetivos Específicos	28
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	29
4.1. Obtenção da biomassa	29
4.1.1 Coleta do material	29
4.1.2 Extração do tanino.....	29
4.2. Caracterização da biomassa.....	30
4.2.1 Teor de umidade.....	30
4.2.2 Teor de Cinzas	30
4.2.3 Teor de Voláteis	31
4.2.4 Carbono fixo.....	31
4.2.5 Densidade aparente.....	31
4.2.6 Poder calorífico.....	31
4.2.7 Análise elementar	32
4.2.8 Análise termogravimétrica (TGA)	32
4.3. Obtenção dos catalisadores	32
4.3.1 HZSM-5.....	32
4.3.2 Casca de ovo.....	33
4.3.3 Carvão ativado	33
4.5. Pirólise	33
4.5.1. Pirólise flash analítica	33
4.5.2. Pirólise <i>flash</i> catalítica	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. Caracterização da biomassa.....	36
5.2. Pirólise flash analítica	40
5.3. Pirólise flash catalítica com uso da casca de ovo.....	43

5.4. Pirólise flash catalítica com uso de carvão ativado	45
5.5. Pirólise flash catalítica com uso de HZSM-5	47
5.6. Análise comparativa entre catalisadores.....	48
6. CONCLUSÃO	1
7. LITERATURA CITADA.....	2

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM: American Society for Testing and Materials

BEN: Balanço Energético Nacional Interativo

CAS: Chemical Abstracts Service

°C: graus Celsius

CF: Carbono Fixo

EPE: Empresa de Pesquisa Energética

FDA: Fibra em Detergente Ácido

FDN: Fibra de Detergente Neutro

GEE: Gases de Efeito Estufa

GC/MS: Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa

He: Hélio

IBÁ: Indústria Brasileira de Árvores

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MMA: Ministério do Meio Ambiente

MS: Matéria Seca

N₂: Nitrogênio

NaOH: Hidróxido de sódio

ODS: Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

ONU: Organização das Nações Unidas

PEVS: Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura

PFNMs: Produtos Florestais Não Madeireiros

PFM: Produtos Florestais Madeireiros

PERFMS: Potencial Energético de Resíduos Florestais do Manejo Sustentável

PNDF: Plano Nacional de Desenvolvimento de Florestas Plantadas

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos

Py-GC/MS: Pirolisador acoplado à Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa

RTC: Resíduos de Taninos do Cajueiro

TC: Teor de Cinzas

TGA: Análise Termogravimétrica

TU: Teor de Umidade

TV: Teor de Voláteis

UAECA: Unidade Acadêmica Especializada em Ciências Agrárias

UFRN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética brasileira 2023.	17
Figura 2. Matriz energética brasileira x Matriz energética mundial	18
Figura 3. Estrutura química da parede celular vegetal.....	19
Figura 4. Principais processos, portadores de energia intermediários e produtos energéticos finais provenientes da conversão termoquímica da biomassa.	22
Figura 5. Fluxograma do processo de pirólise e produtos obtidos.....	23
Figura 6. Sistema simples de Py-GC/MS.	25
Figura 7 . (a) extração da casca do tronco, (b) casca seca e pronta para extração de taninos e (c) subproduto do processo (biomassa utilizada).....	29
Figura 8. Equipamento Py-GC/MS (micropirólizador acoplado a cromatógrafo e espectrômetro de massa) utilizado na realização das pirólises analítica e catalítica.	34
Figura 9. Análise elementar da biomassa.	38
Figura 10. Análise termogravimétrica do RTC.	39
Figura 11. Compostos identificados nos produtos voláteis resultantes da pirólise flash RTC.	49
Figura 12. Comparação da concentração relativa dos compostos identificados nos produtos voláteis condensáveis das pirólises flash analítica e catalíticas, de acordo com a composição química.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Percentual dos produtos típicos dos diferentes tipos de pirólise.	23
Tabela 2 - Composição da diatomita e cinza de casca de arroz.	32
Tabela 3 - Resultados da caracterização das propriedades da biomassa.	37
Tabela 4 . Compostos identificados nos produtos voláteis resultantes da pirólise flash analítica do RTC.	40
Tabela 5 . Área total e proporção de compostos identificados nos produtos voláteis da pirólise flash analítica, conforme classificação química.	42
Tabela 6 . Compostos identificados nos produtos voláteis resultantes da pirólise flash catalítica do RTC com uso da casca de ovo como catalisador.	43
Tabela 7 . Compostos identificados nos produtos voláteis resultantes da pirólise flash catalítica do RTC com uso do carvão ativado como catalisador.	45
Tabela 8 . Compostos identificados nos produtos voláteis resultantes da pirólise flash catalítica do RTC com uso do HZSM-5 como catalisador.	47

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia e a dependência de fontes não renováveis, tais como os combustíveis fósseis, têm impulsionado a busca por alternativas sustentáveis baseadas em recursos renováveis. Nesse cenário, o desenvolvimento de sistemas energéticos limpos pode contribuir para o cumprimento de metas globais, como os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, especialmente o 7º, que visa assegurar energia acessível, confiável, sustentável e moderna para todos (HÁK *et al.*, 2016; ESCALANTE *et al.*, 2022).

Entre as fontes renováveis, a biomassa se destaca por sua abundância e baixo custo, sendo uma matéria-prima promissora para aplicações sustentáveis. Segundo Lopes *et al.* (2019), o principal desafio do setor energético é encontrar recursos que sejam simultaneamente viáveis economicamente e menos impactantes ao meio ambiente. Nesse contexto, a valorização energética de resíduos lignocelulósicos provenientes da indústria florestal oferece uma solução eficiente e ambientalmente adequada, pois esses materiais são a terceira maior fonte de energia e uma das principais fontes de carbono renovável (Ojha *et al.*, 2021).

A extração de taninos, atividade destacada no setor florestal, reflete o significativo potencial econômico e ambiental desse segmento. O Brasil, destacado como um dos principais exportadores globais de taninos, desempenha um papel fundamental no crescimento acelerado do mercado de taninos naturais, que apresenta uma taxa de crescimento anual projetada em 6% até 2029 (Agência Escape, 2024).

Embora diversas espécies florestais sejam amplamente utilizadas na indústria de taninos, o cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) apresenta grande potencial, como demonstrado por Paes *et al.* (2006). No estudo, verificou-se que a casca do cajueiro contém aproximadamente 20% de taninos, destacando sua relevância como matéria-prima promissora. Além disso, a ampla produção do cajueiro reforça sua viabilidade industrial: em 2023, o Brasil produziu cerca de 127.931 toneladas de castanha de caju em uma área cultivada de 441.892 hectares, evidenciando a abundância de recursos disponíveis (IBGE, 2023).

Durante o processo de extração de taninos, são gerados subprodutos compostos por celulose, hemicelulose e lignina. Shultz (2016) verificou que o processamento de taninos a partir da casca de acácia-negra resulta em cerca de 70% de resíduos sólidos (lignocelulósico), o que corresponde a aproximadamente 40.000 toneladas de biomassa residual. Essa biomassa, devido às suas características semelhantes às de outras biomassas lignocelulósicas amplamente

utilizadas na produção de biocombustíveis, pode ser valorizada por meio de tecnologias como a pirólise, permitindo a geração de subprodutos de elevado valor agregado.

A pirólise, conversão termoquímica realizada em ambiente com pouco ou nenhum oxigênio, transforma biomassa em bio-óleo, carvão e gás. O bio-óleo gerado a partir de biomassas lignocelulósicas é composto majoritariamente por moléculas oxigenadas, como fenóis, cetonas e aldeídos, que, embora úteis, apresentam limitações como instabilidade, baixo poder calorífico e potencial corrosivo (Bridgwater, 2012; Cunha, 2023). O uso de catalisadores é essencial para superar os desafios dos processos químicos, pois eles aceleram as reações, promovem a desoxigenação e aumentam a produção de hidrocarbonetos de interesse (Félix *et al.*, 2017).

Nesse contexto, a escolha criteriosa dos catalisadores é fundamental, garantindo propriedades específicas que potencializem as reações e aprimorem a eficiência dos processos. Além de catalisadores tradicionais, como o HZSM-5 (zeólita ácida), estudos recentes têm explorado o uso de materiais alternativos. O carvão ativado, conhecido por sua elevada área superficial e capacidade de adsorção, tem sido amplamente estudado como suporte catalítico em diversas reações, como descrito por Magalhães (2022). Além disso, resíduos orgânicos, como a casca de ovo, têm sido estudados como fonte promissora para a produção de catalisadores heterogêneos (possuem fases diferentes dos seus reagentes), a exemplo o estudo de Zeferino *et al.* (2024) que descreve a produção de um catalisador heterogêneo básico a partir de casca de ovo calcinada para a síntese de biodiesel.

Embora existam estudos focados na valorização de resíduos lignocelulósicos gerados pela indústria florestal, como os provenientes da extração de taninos, ainda há uma carência de pesquisas que explorem a aplicação da pirólise flash catalítica para uma análise mais detalhada e sustentável, com o objetivo de compreender melhor o potencial energético desses subprodutos em específico.

Com isso, este trabalho busca preencher essa lacuna ao avaliar a valorização energética da biomassa (subproduto) proveniente da extração de taninos de *Anacardium occidentale L.*, conhecido popularmente como cajueiro, oferecendo *insights* valiosos para a maximização do potencial energético desses resíduos. A pirólise catalítica foi conduzida utilizando três diferentes catalisadores: HZSM-5, carvão ativado e casca de ovo, com o objetivo de otimizar a eficiência do processo e a qualidade dos produtos gerados, por meio de abordagens avançadas e sustentáveis.

2. REVISÃO DE LITERATURA

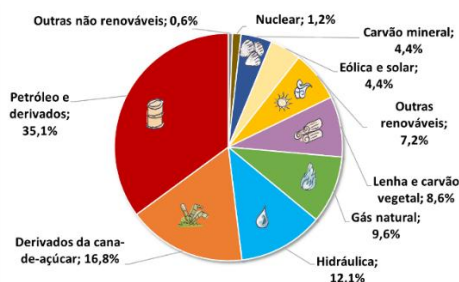
2.1 Biomassa e Resíduos Florestais

Entre as fontes de energia renováveis, como solar, eólica e hidrelétrica, a biomassa se destaca por sua abundância, baixo custo, fácil disponibilidade e ampla diversidade, além de ser considerada neutra em carbono (Dhyani e Bhaskar, 2018). A Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2018) aponta que a biomassa é uma das alternativas mais promissoras para um futuro energético sustentável. O Brasil, com sua localização geográfica privilegiada, clima favorável, alta produtividade nacional, infraestrutura para projetos de bioenergia e políticas públicas voltadas para o tratamento adequado de resíduos, possui grande potencial para a produção de energia em grande escala a partir da biomassa.

Por definição, entende-se que a biomassa é qualquer material de origem renovável, seja vegetal ou animal, utilizado como combustível para a geração de energia por meio de diversas rotas de conversão. Segundo Pedroso *et al.* (2018), a energia proveniente da biomassa representa 60,6% das energias renováveis e se manifesta em diversas formas de biocombustíveis: líquidos (como etanol, bioetanol e biodiesel), sólidos (como lenha, carvão, resíduos agroindustriais, bagaço de cana, capim, briquetes e pellets) e gasosos (como biogás).

A biomassa florestal é uma importante fonte dentro da matriz energética nacional, representando aproximadamente 9% (lenha e carvão vegetal) dos 30% de energia renovável proveniente da biomassa (Figura 1). Ela possui grande potencial para expandir sua contribuição nos próximos anos. Principalmente composta por lenha, folhas, resíduos florestais e subprodutos das indústrias, a biomassa florestal se destaca por sua alta densidade energética, facilidade de armazenamento, conversão e transporte (Saccol *et al.*, 2020).

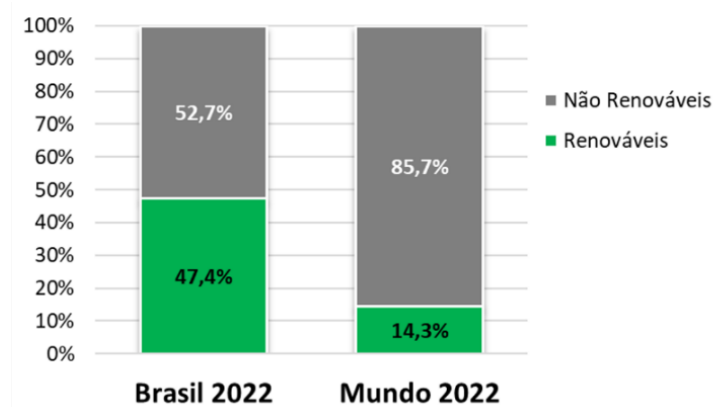
Figura 1. Matriz energética brasileira 2023.



Fonte: EPE, 2023.

Atualmente, cerca de 50% da matriz energética nacional é composta por recursos renováveis, o que coloca o Brasil em posição de grande destaque em comparação com o cenário mundial, onde esse percentual é de cerca de 15% (Figura 2) (EPE, 2021), ou seja, o Brasil tem três vezes mais participação de recursos renováveis em sua matriz energética. O grande potencial de biomassa florestal do país é impulsionado pelas suas condições edafoclimáticas, que permitem a prospecção rápida e em grande escala de biomassa, além de novas políticas públicas e incentivos direcionados a sua utilização (MAPA, 2024).

Figura 2. Matriz energética brasileira x Matriz energética mundial



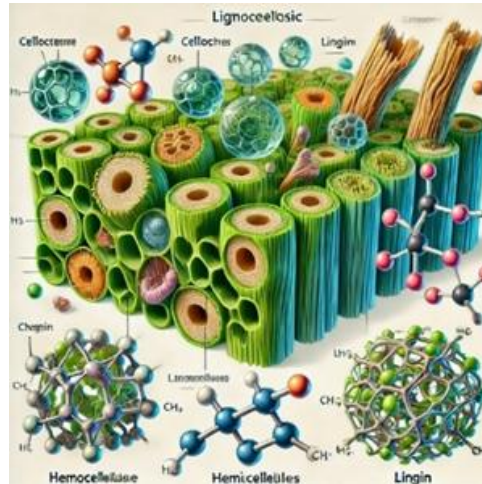
Fonte: EPE, 2021.

O Brasil é um dos maiores produtores de florestas plantadas do mundo, com 9,94 milhões de hectares, segundo a Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2023). Essa área é projetada para crescer 20% até 2030, consolidando a posição estratégica do país no setor florestal. Em 2018, o setor gerou cerca de 52 milhões de toneladas de resíduos sólidos, sendo 70,9% provenientes de atividades florestais, como manejo e extração de madeira, e 29,1% de atividades industriais (IBÁ, 2019; Amorim *et al.*, 2021).

Esses resíduos, predominantemente lignocelulósicos, possuem grande potencial energético devido à sua composição, formada por celulose, hemicelulose e lignina, que

compõem a parede celular das plantas (Figura 3). A lignina, em particular, se destaca por sua estabilidade e alta capacidade de geração de energia.

Figura 3. Estrutura química da parede celular vegetal.



Fonte: Figura criada por inteligência artificial utilizando a ferramenta DALL·E da OpenAI, gerada a partir de uma descrição elaborada pelo autor, 2024.

O aumento do preço dos combustíveis fósseis e a adoção de políticas ambientais têm impulsionado a demanda por biomassa florestal como alternativa energética sustentável (Rothe *et al.*, 2015; Pena-Vergara *et al.*, 2022). A biomassa lignocelulósica destaca-se nesse contexto por sua abundância e pelas vantagens ambientais e econômicas que oferece. Do ponto de vista ambiental, o reaproveitamento de materiais vegetais ricos em celulose, hemicelulose e lignina reduz impactos como o assoreamento de rios, a contaminação do solo e as emissões de gases de efeito estufa (GEE). A transformação de resíduos em insumos valiosos para a geração de energia ou bioprodutos, fortalecendo a economia circular, é um tema amplamente discutido na literatura. A Fundação Ellen MacArthur (2022) destaca que o primeiro princípio da economia circular é eliminar resíduos e poluição, enfatizando a importância de transformar materiais em fluxos cíclicos para maximizar o uso eficiente de recursos. Além disso, a Agência FAPESP (2021) relata que o uso de resíduos para geração de bioenergia pode neutralizar as emissões dos GEE, contribuindo para a sustentabilidade e agregando valor ao processo produtivo.

No âmbito econômico, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010) estabelece diretrizes para a gestão integrada e ambientalmente adequada desses materiais, incentivando seu aproveitamento e promovendo a sustentabilidade (Brasil, 2010). A pesquisa da EPE (2018) sobre o Potencial Energético de Resíduos Florestais do Manejo Sustentável

reforça a importância do gerenciamento eficiente de resíduos para a viabilidade econômica e ambiental do setor florestal.

2.2 Produtos florestais não-madeireiros

A indústria florestal abrange produtos florestais madeireiros (PFM) e não madeireiros (PFNM). Os PFNM, que excluem a madeira, têm aplicações amplas, especialmente nas indústrias farmacêutica e alimentícia. Segundo descrito no site oficial do Ministério do Meio Ambiente (MMA), eles incluem resinas, óleos, sementes, plantas medicinais e ornamentais, além de serviços ambientais, como sequestro de carbono e conservação genética.

Entre os PFNM, os taninos destacam-se como um importante produto de exportação brasileira. Apesar de ainda pouco difundido neste setor, o cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) é uma fonte relevante e promissora contendo aproximadamente 20% de taninos em suas cascas (Paes *et al.*, 2006), comparado a 30% da acácia-negra (*Acacia mearnsii*) (Mello - Farias *et al.*, 2008), espécie mais utilizada no setor atualmente. Além de que, para essa espécie, toda a planta é aproveitada, incluindo pseudofrutos e amêndoas, conferindo ao cajueiro relevância econômica e social. Em 2023, o Brasil produziu 127.931 toneladas de castanha de caju em 441.892 hectares, sendo o Ceará o principal produtor (IBGE, 2023).

Taninos, compostos polifenólicos presentes em todas as plantas, desempenham funções biológicas importantes, como proteção contra organismos xilófagos (Paiva *et al.*, 2024). Sua versatilidade industrial inclui aplicações em cosméticos, fármacos, adesivos e remoção de metais pesados (Chen *et al.*, 2016; Giovando *et al.*, 2019). No entanto, fatores como clima, solo e período de coleta influenciam sua composição e rendimento.

O processamento de taninos, independentemente da espécie utilizada, resulta em resíduos lignocelulósicos, com grande potencial para a produção de biocombustíveis e biomateriais. Shultz (2016), cita que são gerados cerca de 70% dos resíduos gerados na extração de taninos da acácia-negra (*Acacia mearnsii*) correspondendo a aproximadamente 40.000 toneladas de biomassa residual. Apesar de frequentemente descartados, esses subprodutos possuem um valor energético significativo. Tecnologias como briquetagem e peletização podem aumentar a densidade e a eficiência energética desses resíduos, viabilizando seu uso como combustíveis de alto desempenho (Moreno *et al.*, 2016; Da Silva *et al.*, 2019).

A valorização desses resíduos como subprodutos do processo é essencial para mitigar a extração excessiva de recursos florestais, especialmente em regiões tropicais e neotropicais

suscetíveis à exploração ilegal (Althoff *et al.*, 2018; Brancalion *et al.*, 2018). Estudos como o de Gomes (2021), que exploram o potencial energético desses materiais, são fundamentais para alinhar a sustentabilidade ambiental e a geração de valor econômico. Além disso, a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) publicou em 2023 um estudo sobre a utilização de resíduos florestais para a produção de energia, destacando a importância dessa prática para a sustentabilidade e a economia circular.

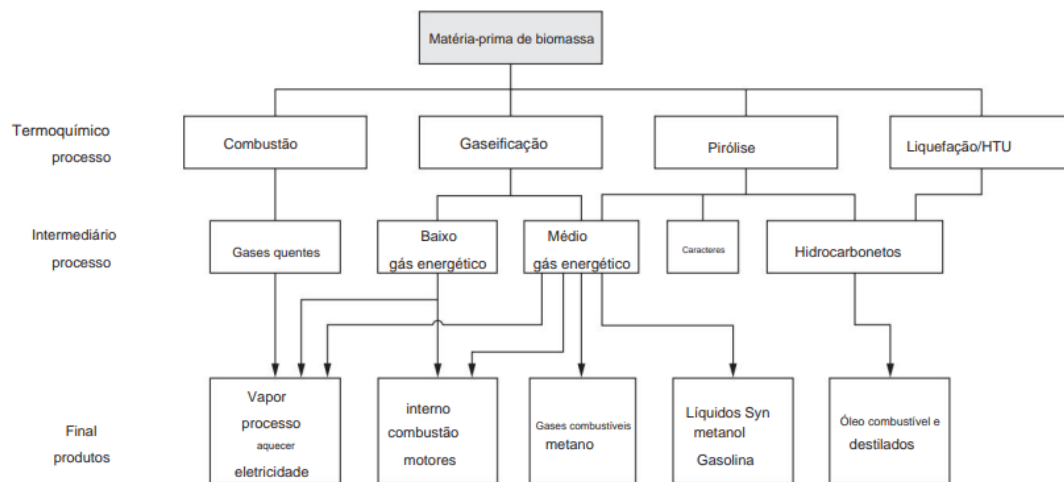
2.3 Rotas de conversão energética de biomassa

A conversão de biomassa em energia pode ser realizada por meio de três principais tecnologias: bioquímica, termoquímica e físico-química. A escolha do processo de conversão é influenciada por diversos fatores, como o tipo, quantidade e características da biomassa, os requisitos de energia ou a forma desejada de uso final, além de aspectos relacionados a padrões ambientais e regulatórios, políticas públicas, condições econômicas e especificidades técnicas do projeto (McKendry, 2017).

Nos últimos anos, tem-se registrado um avanço significativo no desenvolvimento de estudos e tecnologias voltados à conversão termoquímica da biomassa. Esse processo engloba quatro métodos principais: pirólise, gaseificação, liquefação e combustão, cada um com características específicas que determinam sua aplicação, dependendo das propriedades da biomassa e dos objetivos energéticos almejados. Esses aspectos são amplamente discutidos em estudos como o de Fonseca da Silva (2021).

Esses métodos são seguidos de fluxos específicos, como descrito na Figura 4, que representa um fluxograma adaptado de Adams *et al.* (2018). A figura ilustra os principais processos termoquímicos, destacando os portadores de energia intermediários e os produtos energéticos finais gerados, como calor, eletricidade, combustíveis líquidos e gases de síntese.

Figura 4. Principais processos, portadores de energia intermediários e produtos energéticos finais provenientes da conversão termoquímica da biomassa.



Fonte: Adams *et al.*, 2018.

De maneira geral, em termos comparativos entre processos de conversão energética, os processos termoquímicos oferecem maior eficiência em comparação aos processos bioquímicos/biológicos, além de tempos de reação significativamente mais rápidos (Silva, 2022). Enquanto os processos termoquímicos, como a pirólise flash, podem durar apenas alguns segundos ou minutos, os processos bioquímicos, como a fermentação, podem levar dias, semanas ou até mais (Bridgwater, 2001; Embrapa, 2019). Isso ocorre devido a diferentes fatores, como a necessidade de microrganismos ou enzimas para o processo de fermentação, enquanto a pirólise oferece um ambiente controlado, como temperatura e ausência de oxigênio, otimizando a conversão energética.

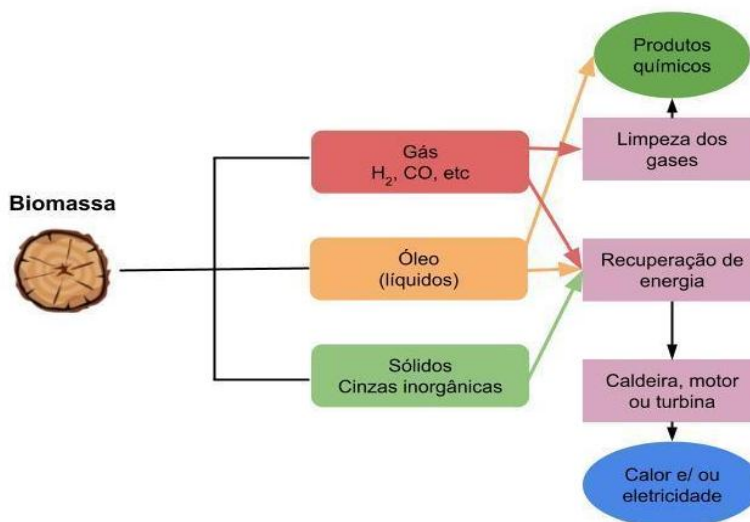
Além disso, os processos termoquímicos demonstram maior capacidade de decompor os compostos orgânicos. Por exemplo, materiais como a lignina, presentes na biomassa, que são normalmente considerados não fermentáveis e não podem ser completamente decompostos por métodos biológicos, são eficientemente degradados por processos termoquímicos (Williams e Jenkins, 2003; Jenkins *et al.*, 2017; Adams *et al.*, 2018).

2.3.1 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico no qual a biomassa é submetida a temperaturas controladas na ausência de oxigênio, resultando na decomposição da matéria orgânica em três principais produtos: sólido (biochar), líquido (bio-óleo) e gasoso (gás de pirólise), conforme ilustrado na Figura 5. O rendimento de cada fração é dependente de variáveis operacionais,

como a taxa de aquecimento, a temperatura final e as propriedades específicas da biomassa (Silva, 2021). Com base nesses fatores, a pirólise pode ser classificada como lenta, rápida ou ultra-rápida (flash).

Figura 5. Fluxograma do processo de pirólise e produtos obtidos.



Fonte: adaptado de Paradela, 2007.

Na pirólise lenta, a biomassa é submetida a baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência, o que resulta em um alto rendimento em produto sólido, o carvão vegetal. Em contrapartida, a pirólise rápida (ou flash), que opera com altas taxas de aquecimento e curtos tempos de residência, favorece a produção de bio-óleo (Kim e Choi, 2018).

Isso ocorre porque, na pirólise lenta, o aquecimento gradual e o longo tempo de residência promovem a formação de carvão vegetal, já que os compostos voláteis são liberados lentamente, permitindo que uma maior quantidade de carbono permaneça na biomassa sólida. Por outro lado, na pirólise flash, os compostos voláteis se vaporizam quase instantaneamente, sendo rapidamente condensados como bio-óleo (Foong *et al.*, 2020). A Tabela 1 apresenta os rendimentos típicos para diferentes tipos de pirólise, destacando as diferenças nos produtos gerados em cada processo.

Tabela 1 - Percentual dos produtos típicos dos diferentes tipos de pirólise.

Pirólise	Condições	Líquido	Sólido	Gás
Rápida	~500 °C, curto tempo de residência (~1s)	75%	12%	13%

Intermediária	~500 °C, tempo de residência entre 10 e 30 s	50%	25%	25%
Carbonização	~400 °C, longo tempo de residência (dias)	30%	35%	35%
Gaseificação	~750-900 °C	5%	10%	85%
Torrefação	~290 °C, tempo de residência (10-60 min)	0%	80%	20%

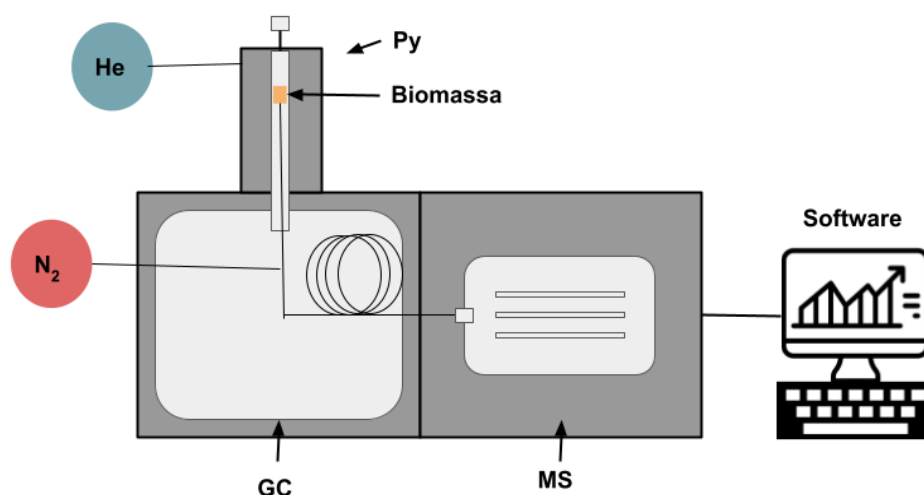
Fonte: adaptado de Bridgwater, 2012.

Félix *et al.* (2017) descrevem a pirólise como um processo de oxidação-redução. Durante esse processo, parte da biomassa é convertida em carbono (biochar), enquanto a outra parte é oxidada e hidrolisada, resultando em uma ampla gama de hidrocarbonetos. Esses compostos podem ser classificados em diferentes grupos orgânicos, como cetonas, fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos, sendo especialmente proeminentes nas biomassas lignocelulósicas, que apresentam compostos oxigenados em sua composição.

A compreensão detalhada da composição química do bio-óleo é essencial para sua posterior aplicação industrial. De acordo com Dhyani e Bhaskar (2018), a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS) é a técnica mais utilizada para caracterização do bio-óleo, devido à sua capacidade de identificar e quantificar uma ampla variedade de compostos orgânicos.

Além disso, o uso de um pirolisador acoplado ao GC/MS (Py-GC/MS) (Figura 6), permite investigar de forma detalhada o comportamento térmico e a composição dos produtos obtidos, bem como os efeitos sinérgicos em processos de co-pirólise (Burra e Gupta, 2018; UZOEJINWA *et al.*, 2018). O pirolisador controla as condições de reação, como a faixa de temperaturas e as taxas de aquecimento, enquanto o GC/MS separa e identifica os componentes do bio-óleo (Quiao *et al.*, 2019). Essa abordagem tem sido amplamente empregada na caracterização prévia de biomassas para futuras aplicações em escala industrial.

Figura 6. Sistema simples de Py-GC/MS.



Fonte: autoria própria.

Segundo Mullen *et al.* (2010), a avaliação por pirólise analítica viabiliza investigar a influência de catalisadores na produção de hidrocarbonetos e outros produtos químicos de interesse antes que os experimentos sejam realizados em equipamentos de larga escala. Esse método oferece uma abordagem preliminar para otimizar as condições do processo, reduzindo custos e tempo de desenvolvimento. Além disso, possibilita uma análise detalhada dos produtos gerados, como gases, líquidos e sólidos, sob diferentes condições.

Os produtos derivados da pirólise possuem elevado potencial de aplicação industrial, especialmente em refinarias e processos químicos, devido à sua alta eficiência, emissões reduzidas e controle operacional simplificado (LIU *et al.*, 2021). No entanto, para maximizar o aproveitamento desses produtos, é fundamental o uso de tecnologias de aprimoramento, como a incorporação de catalisadores. Esses materiais ajudam a melhorar a seletividade na produção de hidrocarbonetos específicos, aumentando a viabilidade econômica e ambiental do processo.

2.3.2. Pirólise catalítica

A pirólise catalítica é um processo semelhante a pirólise convencional, mas com a aplicação de catalisadores, que têm o objetivo de melhorar as propriedades dos produtos gerados. Essa tecnologia desponta como uma alternativa promissora para aprimorar a composição do bio-óleo, uma vez que o bio-óleo produzido por pirólise possui características

distintas do petróleo bruto de fontes fósseis (Imran et al., 2016). Entre essas diferenças, destaca-se o elevado teor de oxigênio, considerado indesejável para o produto.

Os catalisadores utilizados no processo não apenas facilitam a desoxigenação, removendo compostos oxigenados indesejáveis, mas também promovem a desnitração, reduzindo o teor de compostos nitrogenados presentes no bio-óleo. Esses compostos, quando não removidos, podem comprometer a qualidade do combustível, aumentando sua instabilidade e emissões de poluentes. Assim, a pirólise catalítica permite a produção de bio-óleo e produtos químicos de alta qualidade a partir de biomassa lignocelulósica, melhorando significativamente suas propriedades como combustível (Rahman *et al.*, 2018).

A seleção de catalisadores é orientada pelas características desejadas para o produto, já que cada catalisador possui propriedades específicas que favorecem diferentes reações químicas. Por exemplo, as zeólitas, materiais porosos com relações ajustáveis de Si/Al, destacam-se no craqueamento catalítico por sua capacidade de aumentar a seletividade na produção de hidrocarbonetos aromáticos (Hartati et al., 2020; Widyastuti et al., 2024). A relação Si/Al influencia diretamente propriedades cruciais das zeólitas, como acidez, hidrofobicidade e estabilidade térmica, tornando-se um parâmetro essencial para o ajuste de suas aplicações.

Além disso, a análise da composição do bio-óleo por meio de pirólise analítica desempenha um papel fundamental na escolha dos catalisadores mais adequados. Essa ferramenta permite identificar os compostos presentes no bio-óleo e selecionar catalisadores que atuem de maneira eficiente sobre eles, otimizando o processo e maximizando a produção dos produtos desejados.

Atualmente, os agentes catalíticos heterogêneos com características ácidas têm se mostrado eficientes para aplicação na pirólise catalítica. Dentre a gama de substâncias catalíticas disponíveis, os materiais heterogêneos, notadamente mais investigados, são as zeólitas, óxidos metálicos, sólidos lamelares sintéticos, silicatos, sólidos carbonosos e argilominerais (Aransiola et al., 2014; Dang et al., 2017; Widyastuti et al., 2024).

Destacando-se entre esses, a HZSM-5 é uma zeólita particularmente eficaz, uma vez que favorece reações de craqueamento, resultando em um bio-óleo mais estável e enriquecido com hidrocarbonetos. Além disso, esse catalisador facilita a formação de compostos desoxigenados e monoaromáticos voláteis conhecidos como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) (Liu *et al.*, 2022), que são de grande valor para diversas aplicações industriais.

Além dos catalisadores tradicionais, há um crescente interesse em utilizar resíduos como fontes alternativas e sustentáveis para a derivação de catalisadores. As cascas de ovos, por exemplo, têm se destacado como precursor econômico e ambiental, a partir do qual se pode obter CaO, um catalisador básico heterogêneo. Esse material é altamente valorizado devido à sua abundância nos recursos naturais, alta basicidade e baixa solubilidade no meio de reação, tornando-o um catalisador eficaz e amplamente utilizado (Paiva *et al.*, 2024).

Além disso, materiais como o carvão ativado têm sido amplamente explorados como suportes de catalisadores, destacando-se por sua elevada área superficial específica e capacidade de adsorção. Essas propriedades tornam o carvão ativado um excelente suporte para catalisadores ativos, contribuindo para a melhoria da estabilidade e seletividade dos produtos desejados (Priya e Bambu, 2024; Nie *et al.*, 2024).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Avaliar a valorização energética via pirólise flash catalítica dos subprodutos lignocelulósicos da extração de taninos do cajueiro (RTC), utilizando três catalisadores para aplicação no setor energético de forma econômica e ambientalmente viável.

3.2. Objetivos Específicos

- Analisar a composição e características do RTC avaliando seu potencial energético;
- Avaliar a eficácia de três catalisadores na pirólise catalítica desses resíduos, com foco na melhoria das propriedades do produto;
- Investigar o impacto dos catalisadores na redução dos teores de oxigênio e nitrogênio, além da melhoria do rendimento e qualidade do produto;
- Valorizar os resíduos da extração de taninos, transformando-os em coprodutos do processo;
- Contribuir para o desenvolvimento de alternativas sustentáveis para o aproveitamento de resíduos florestais, promovendo a economia circular e o uso eficiente da biomassa.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Obtenção da biomassa

4.1.1 Coleta do material

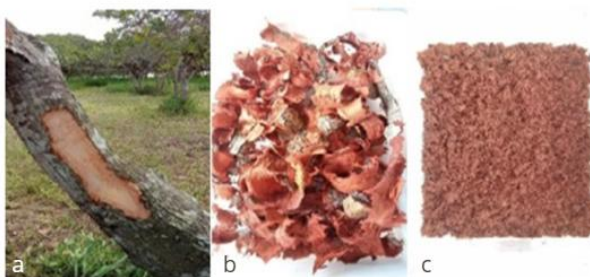
Foram coletadas cascas dos troncos de 5 indivíduos da espécie *Anacardium occidentale* L., localizados na Unidade Acadêmica Especializada em Ciências Agrárias (UAECA) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), no município de Macaíba, Rio Grande do Norte – Brasil (5°51'36" S e 35°20'59" W). Após a coleta, o material foi seco em estufa por 24 horas a 100 ± 3 °C, seguido de trituração em picador de forragem, dando início ao processo de extração dos taninos.

4.1.2 Extração do tanino

Utilizou-se 30 g de amostra para 300 mL de água em *beckers*, sequencialmente levados a banho maria digital da Solid Steel, por 3 h / 70 °C. As amostras passaram por uma peneira comum para a separação da fase sólida (subproduto lignocelulósico) da fase líquida (água + taninos). Esse processo foi repetido para a garantia de máxima extração dos taninos.

Para uniformizar a granulometria das biomassas, os subprodutos sólidos obtidos foram levados para secagem natural em casa de vegetação e em seguida separados por frações através de peneiras de diferentes granulometrias. Foram produzidas amostras na fração de -28+60# (0,250 mm) para a realização deste trabalho (Figura 7).

Figura 7 . (a) extração da casca do tronco, (b) casca seca e pronta para extração de taninos e (c) subproduto do processo (biomassa utilizada).



Fonte: autoria própria.

4.2. Caracterização da biomassa

4.2.1 Teor de umidade

O teor de umidade (TU) foi determinado conforme a ASTM E871-82, em triplicata. Pesou-se cerca de 1 g da amostra em cadinhos de cerâmica. As amostras foram levadas para a estufa por 16 h a 100 ± 3 °C. As amostras foram retiradas da estufa e colocadas em um dessecador até atingir a temperatura ambiente para pesagem. Após a primeira pesagem, os cadinhos foram colocados novamente na estufa por 1 hora sob a mesma temperatura, repetindo esse processo até a estabilização da massa da biomassa. Para o cálculo do percentual de umidade, utilizou-se a equação (1):

$$\% \text{ TU} = \frac{(M_i - M_f)}{(M_i - M_r)} \times 100 \quad (1)$$

Mr= massa do recipiente (g);

Mi= massa inicial da amostra (g);

Mf= massa final da amostra (g).

4.2.2 Teor de Cinzas

O teor de cinzas (TC) foi obtido do material previamente seco para determinação do TU. Os cadinhos foram colocados em forno do tipo mufla a temperatura de $600 \text{ °C} \pm 25 \text{ °C}$, numa taxa de 10 °C/min com permanência de 3 h. Posteriormente, os cadinhos foram colocados em dessecador para a pesagem final. O cálculo para obtenção da TC é de acordo com a equação (2) conforme a ASTM E1755-01.

$$\% \text{ TC} = \frac{(M_f - M_r)}{(M_i - M_r)} \times 100 \quad (2)$$

Mr= massa do recipiente (g);

Mi= massa inicial da amostra (última pesagem para determinação do teor de umidade) (g);

Mf= massa final da amostra (g).

4.2.3 Teor de Voláteis

O teor de voláteis (TV) foi determinado de acordo com a ASTM E872-82, também realizado em triplicata utilizando 1 g de biomassa em cadinhos de cerâmica. Os cadinhos foram colocados em forno do tipo mufla a 750 °C por 7 min. Em seguida levados ao dessecador para atingir temperatura ambiente e posterior pesagem. A fórmula usada para obtenção do TV é demonstrada na equação (3).

$$\%TV = \frac{(Mi - Mf)}{(Mi - Mr)} \times 100 \quad (3)$$

Mr= massa do recipiente (g);

Mi= massa inicial da amostra (g);

Mf= massa final da amostra (g).

4.2.4 Carbono fixo

O Carbono fixo foi determinado através do somatório do percentual de TU, TC e TV subtraído de 100, como representado na equação (4) e de acordo com a ASTM 3172-89.

$$\%CF = 100 - (\%TU + \%TC + \%TV) \quad (4)$$

4.2.5 Densidade aparente

A densidade aparente foi realizada em triplicata baseada na ASTM E873-82. Pesou-se inicialmente três provetas vazias, e posteriormente foi colocada a amostra (previamente seca em estufa) até atingir o volume de 5 mL. O cálculo para obtenção da densidade é conforme a equação (5).

$$\rho_a = \frac{\text{massa amostra}}{\text{volume}} \quad (5)$$

4.2.6 Poder calorífico

O poder calorífico foi medido pelo equipamento 6400 Automatic Isoperibol Calorimeter com temperatura inicial de aproximadamente 30°C com temperatura de aquecimento de 5°C.

A amostra foi prensada em pellets (cerca de 0,5 g) para uniformizar a transferência de calor, aos quais foram acrescidos aproximadamente 0,2 g de óleo mineral (43,1MJ/kg) para facilitar a queima. A amostra foi queimada sob pressão de oxigênio de aproximadamente 3 MPa.

4.2.7 Análise elementar

Determinou-se a partir de correlações com a análise imediata seguindo o modelo proposto por Parikh et al. (2007). Os modelos de correlação estimados por Parikh et al. (2007) estão descritos conforme as equações 7, 8 e 9.

$$C (\%) = 0,637(CF) + 0,455(TV) \quad (7)$$

$$H (\%) = 0,052(CF) + 0,062(TV) \quad (8)$$

$$O (\%) = 0,304(CF) + 0,476(TV) \quad (9)$$

Onde, C é o percentual de Carbono, O é o percentual de oxigênio e H é o percentual hidrogênio.

4.2.8 Análise termogravimétrica (TGA)

Utilizou-se 5,9530 mg de biomassa em uma balança termogravimétrica PERSEUS STA 449 Jupiter, submetida a uma faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10,0 K/min. A temperatura foi aumentada continuamente durante a análise, enquanto a biomassa era exposta a fluxo de nitrogênio (N₂) com vazão de 250 mL.min⁻¹.

4.3. Obtenção dos catalisadores

4.3.1 HZSM-5

Neste trabalho, utilizou-se o catalisador sintetizado por Barbosa *et al.* (2019), cuja produção foi realizada a partir de resíduos de diatomita e cinza da casca de arroz. Os componentes empregados na síntese estão detalhados na Tabela 2, seguindo a razão Si/Al de 50, conforme descrito na metodologia apresentada pelo autor.

Tabela 2 - Composição da diatomita e cinza de casca de arroz.

Componente	Diatomita (%)	Cinza de casca de arroz (%)
------------	---------------	-----------------------------

SiO ₂	88,53	96
Al ₂ O ₃	10,02	NI
TiO ₂	0,48	NI
Fe ₂ O ₃	0,42	NI
K ₂ O	0,35	2,18
P ₂ O ₅	NI	0,86
CaO	NI	0,49

NI – Não identificado

Fonte: Barbosa *et al.*, 2019.

4.3.2 Casca de ovo

A casca de ovo foi submetida a um processo de calcinação em mufla a uma temperatura de 850 °C por 3 horas. Esse procedimento teve como objetivo remover componentes orgânicos e transformar a casca em uma matriz predominantemente mineral, rica em carbonato de cálcio (CaCO₃), para posteriormente ser utilizada como catalisador.

4.3.3 Carvão ativado

O carvão ativado utilizado foi um produto comercial da marca ISO FAR, caracterizado por uma alta área superficial específica e porosidade, propriedades que o tornam eficaz na adsorção de substâncias químicas. Possui uma massa molar de 12,01 g/mol, correspondente ao carbono puro, e está registrado sob o número CAS 7440-44-0.

4.5. Pirólise

4.5.1. Pirólise flash analítica

A pirólise flash foi realizada em um sistema Py – GC/MS (Figura 8), a 500 °C, utilizando um micro-pirolisador Py-5200 HP-R da CDS Analytical com taxa de aquecimento de 10 °C/ms. No centro de um tubo de quartzo foi inserido cerca de 2 mg de biomassa com lã de vidro nas extremidades. Posteriormente, inserido no pirolisador e aquecido por filamento de platina.

Como gás de arraste dos vapores da pirólise em um fluxo de 50 mL/min, foi utilizado nitrogênio (N₂). Os gases foram arrastados para um *trap* de Tenax, sendo dessorvidos a 300 °C

e em seguida transferidos para o cromatógrafo a gás 3800 VARIAN. Os vapores foram injetados no GC/MS no modo split 1:50, e separados em coluna cromatográfica vF-5ms (0,30 m x 0,25 um x 0,25 mm) utilizando hélio ($1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) como gás de arraste. O forno da coluna cromatográfica estava com a programação de: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 min, $40 - 280 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, temperatura constante de $280 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 14,5 min.

Os analitos foram identificados por um espectrômetro de massas (MS) do modelo Saturn 2100T VARIAN, sob condições de impacto de elétrons (EI) na verificação completa de m/z 40 - 500. A identificação dos picos cromatográficos foi realizada utilizando o espectro de massa da biblioteca NIST, com similaridade superior a 85%. A estimativa semiquantitativa do rendimento dos compostos identificados foi calculada dividindo a área do pico desejado pela área total, obtendo o resultado em percentual.

Figura 8. Equipamento Py-GC/MS (micropirolisador acoplado a cromatógrafo e espectrômetro de massa) utilizado na realização das pirólises analítica e catalítica.



Fonte: autoria própria.

4.5.2. Pirólise flash catalítica

O procedimento foi executado seguindo os mesmos passos da pirólise flash analítica, utilizando 2 mg de biomassa. A principal diferença consistiu no direcionamento dos produtos voláteis gerados para um leito catalítico aquecido a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, contendo 10 mg de catalisador. O experimento foi realizado em triplicata para cada catalisador empregado no leito catalítico.

Após a reação, os produtos voláteis foram capturados, dessorvidos e analisados por meio de GC/MS, utilizando o mesmo protocolo de identificação descrito anteriormente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da biomassa

A densidade da biomassa, de 227,6 kg/m³ determinada no presente trabalho, é comparável à de resíduos agrícolas, como o resíduo do processamento de café (249 kg/m³) (Protássio *et al.*, 2011), mas inferior à de espécies florestais, como o *Eucalyptus botryoides* (391 kg/m³) (Jesus *et al.*, 2017). Essa característica pode favorecer a redução de custos nas etapas de trituração, transporte e processamento termoquímico, como pirólise e combustão, uma vez que a biomassa de resíduos florestais, como a analisada neste estudo, tende a ser mais leve e fácil de manejar. Porém, do ponto de vista energético, acarreta na obtenção de menor rendimento.

O teor de umidade da biomassa, de 14,61%, na qual foi secada em casa de vegetação, foi superior ao observado em outras biomassas, como o bagaço de cana (4,99%) (Balasundram *et al.*, 2018), a coroa de abacaxi (8,96%) (Braga *et al.*, 2015) e o resíduo de sementes de urucum (10,55%) (Melo *et al.*, 2021), e está mais próximo ao do resíduo de pinho (11,5%) (Silva *et al.*, 2023). Embora um teor elevado de umidade possa reduzir a eficiência energética e dificultar a combustão, o valor encontrado para o resíduo florestal está próximo do intervalo ideal de 15% a 25% recomendado por Demirbas (2004). Esse teor de umidade reflete o processo de extração de taninos, que satura as fibras da biomassa e justifica a necessidade de secagem em estufa para otimizar seu desempenho como biocombustível.

O teor de cinzas, composto por materiais inorgânicos sem valor energético, foi de 1,75%, inferior ao encontrado para a casca *in natura* do cajueiro (2,64%) (Montenegro *et al.*, 2010). A redução no teor de cinzas pode ser explicada pela extração aquosa dos taninos, que solubiliza minerais, o que contribui para a melhoria da eficiência energética e para a diminuição de resíduos sólidos em sistemas de combustão.

Com um teor de materiais voláteis de 76,34%, o subproduto apresenta elevado potencial para conversão termoquímica, semelhante a outras biomassas, como a casca da vagem (74,09%) e a torta de semente de moringa (77,48%) (Aquino, 2021). Esse alto percentual de voláteis sugere que grande parte do material se converte em vapor e gás a temperaturas próximas a 700 °C (Correia *et al.*, 2022), sendo indicativo de sua boa performance em processos termoquímicos.

O conteúdo de carbono fixo, de 7,30%, é similar ao encontrado para o resíduo de urucum (6,1%) (Melo *et al.*, 2021), reforçando a compatibilidade da biomassa com outras fontes para combustão e estabilidade energética. Esses resultados indicam o equilíbrio das propriedades da biomassa, mostrando sua viabilidade para aplicações termoquímicas e como combustível sólido.

Com poder calorífico de 24,94 MJ/kg, o resíduo florestal da extração de taninos se enquadra na faixa ótima de 24,22 a 29,09 MJ/kg, conforme Ossei-Bremang *et al.* (2024). Esse valor proporciona eficiência energética superior à de combustíveis tradicionais, como lenha e carvão, tornando a biomassa ideal para aplicações que demandam altas temperaturas, destacando sua viabilidade como fonte sustentável de energia térmica.

O melhor detalhamento das propriedades da biomassa é apresentado na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Resultados da caracterização das propriedades da biomassa.

Categoria	Propriedade	Valor Obtido
Análise imediata	Teor de umidade	14,61%
	Teor de cinzas	1,75%
	Teor de voláteis	76,34%
Outras propriedades	Densidade	227,6 kg/m ³
	Teor de carbono fixo	7,30 %
	Poder calorífico	24,94 MJ/ kg

Fonte: autoria própria.

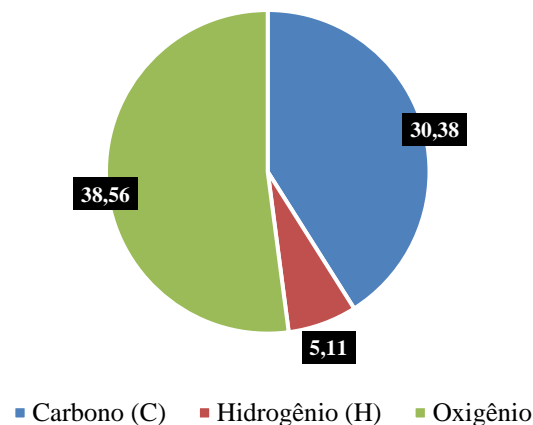
A composição elementar dos combustíveis é determinante para seu potencial energético, já que a energia liberada na combustão está relacionada à entalpia dos elementos, como destacado por Trugilho *et al.* (2012). No caso do RTC, os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio apresentados na Figura 9 são indicadores importantes para essa avaliação.

Protásio *et al.* (2011) apontam que altos teores de carbono e hidrogênio favorecem o aumento do poder calorífico, enquanto o oxigênio, em concentrações elevadas, reduz a energia disponível na biomassa (Nordin, 1994; Huang *et al.*, 2009). Isso ocorre porque o oxigênio consome mais energia para quebrar suas ligações durante a combustão, reduzindo a eficiência

energética do processo. Em contrapartida, carbono e hidrogênio, sendo altamente energéticos, aumentam a energia liberada na oxidação (Demirbas, 2004).

Os resultados obtidos para o RTC mostram um teor elevado de oxigênio, o que pode limitar sua eficiência calórica. Assim, embora o material tenha potencial para geração de bioenergia, estratégias como a pirólise catalítica favorecem a redução do teor de oxigênio e otimizam sua composição, aumentando seu valor energético.

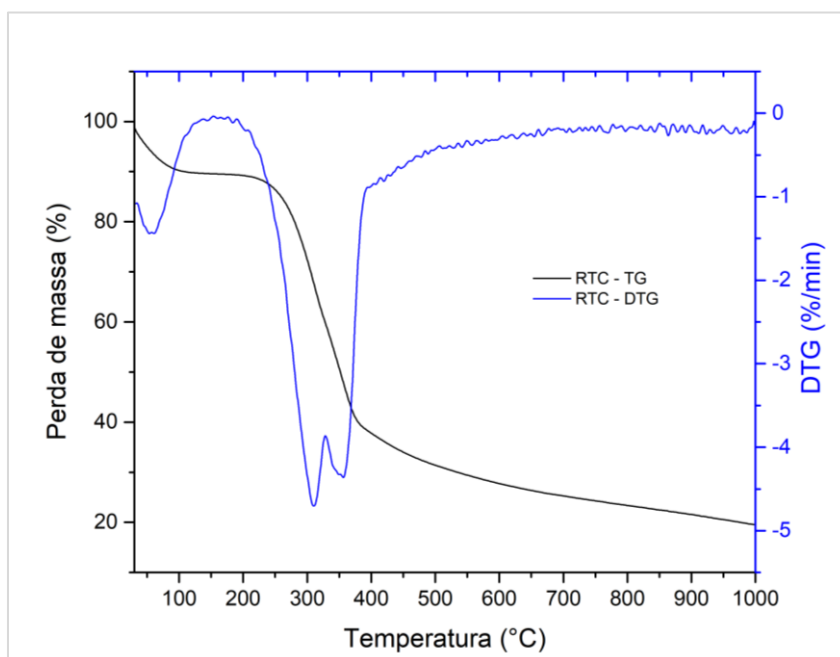
Figura 9. Análise elementar da biomassa.



Fonte: autoria própria.

A análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG), apresentadas na Figura 10, permitiram uma avaliação detalhada do comportamento térmico do RTC, com ênfase nos estágios de decomposição térmica típicos de biomassas lignocelulósicas. A curva TG evidenciou uma perda significativa de massa ao longo da variação de temperatura, refletindo os diferentes processos de decomposição dos componentes principais da biomassa: umidade, hemicelulose, celulose e lignina. De acordo com Sanchez-Silva *et al.* (2012) e conforme observado no trabalho de Panzio *et al.* (2024), a pirólise da biomassa lignocelulósica pode ser dividida em quatro estágios, que foram claramente observados no RTC.

Figura 10. Análise termogravimétrica do RTC.



Fonte: autoria própria.

No primeiro estágio, até aproximadamente 100 °C, a perda de massa está associada à remoção de umidade e compostos voláteis leves (Escalante *et al.*, 2022). No segundo estágio da degradação térmica, entre 200 e 300 °C, a massa diminui significativamente devido à degradação da holocelulose. As hemiceluloses se decompõem em uma faixa de temperatura aproximada de 220–315°C, seguida pelo terceiro estágio, situado entre 300 °C e 400 °C, com a decomposição da celulose (Yang *et al.*, 2007; Protásio *et al.*, 2021) e o início da degradação da lignina. Finalmente, no quarto estágio, na faixa de 400 °C – 700 °C, a lignina se degrada de forma mais gradual e resistente, devido à sua estrutura complexa e alta estabilidade térmica (Sanchez-Silva *et al.*, 2012). O restante corresponde às cinzas, composto mineral que não foi queimado (Wang *et al.*, 2016; Cong *et al.*, 2019).

A curva DTG (Derivada da análise termogravimétrica), ao fornecer a taxa de variação da perda de massa, destacou os picos de maior intensidade em cada um desses estágios de decomposição. A taxa de decomposição foi particularmente pronunciada durante a degradação da hemicelulose e celulose, com picos evidentes entre 300 °C e 350 °C, correspondendo às temperaturas de maior liberação de energia e formação de compostos voláteis. A decomposição da lignina, que ocorre de forma mais lenta, foi identificada por uma taxa de perda de massa reduzida a partir de 400°C, refletindo a resistência da lignina à degradação térmica.

Esses resultados estão em consonância com os observados em outras biomassas lignocelulósicas, que exibem uma decomposição em etapas bem definidas, com variações significativas na taxa de perda de massa, influenciadas pela estrutura química e pela estabilidade térmica dos componentes principais (Protásio *et al.*, 2021; Escalante *et al.*, 2022). Além disso, os resultados da análise termogravimétrica forneceram *insights* para a determinação das condições ideais da pirólise, como a temperatura mais adequado para a decomposição eficiente da biomassa (500°C).

5.2. Pirólise flash analítica

O objetivo principal deste estudo foi avaliar a pirólise flash como método de valorização do RTC. Durante o processo, os compostos identificados foram classificados em quatro grupos principais: hidrocarbonetos, compostos nitrogenados, compostos oxigenados e compostos contendo simultaneamente nitrogênio e oxigênio, como apresentado nas Tabelas 4 e 5. Observou-se uma predominância de compostos oxigenados (82%), seguidos por compostos nitrogenados e oxigenados (16%).

Tabela 4. Compostos identificados nos produtos voláteis resultantes da pirólise flash analítica do RTC.

Py analítica					
T.R.	Área	Composto	Fórmula Molecular	Massa	CAS
2,174	2,69E+06	Acetamida	C ₂ H ₅ NO	59	60-35-5
2,863	1,37E+06	2-Nitropenteno	C ₅ H ₁₁ NO ₂	117	4609-89-6
3,038	2,40E+06	2-Metilfuran	C ₅ H ₆ O	82	534-22-5
3,435	5,01E+06	Ácido metanocarbotiólico	C ₂ H ₄ OS	76	507-09-5
3,829	2,51E+06	Ácido acetohidroxâmico	C ₂ H ₅ NO ₂	75	546-88-3
4,549	1,01E+06	2,5-Dimetilfuran	C ₆ H ₈ O	96	625-86-5
5,387	2,26E+05	3-Metil-1,5-hexadieno	C ₇ H ₁₂	96	1541-33-9
5,482	2,63E+05	1-Etilciclopenteno	C ₇ H ₁₂	96	2146-38-5
5,738	2,60E+06	Metil cetona benzílica	C ₉ H ₁₀ O	134	103-79-7
5,972	4,12E+05	3,3-Dimetil-1,2-butanodiol	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	59562-82-2
6,13	9,76E+05	Ciclobutanol	C ₄ H ₈ O	72	2919-23-5
6,339	1,66E+06	5-Propil-2(3H)-furano	C ₇ H ₁₂ O ₂	128	105-21-5

7,142	4,25E+06	2-Ciclopenteno-1-butanal, ç,çç- 2,3-tetrametil	C ₁₂ H ₂₂ O	194	607-25-2
7,26	2,04E+05	3-Dimetilaminoacrilonitrila	C ₅ H ₈ N ₂	96	2407-68-3
7,598	1,76E+06	2-Furanometanol	C ₅ H ₆ O ₂	98	98-00-0
7,851	3,89E+05	3-Hexino-2,5-diol	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	3031-66-1
7,927	3,47E+05	2,3-Diidrooxazol, 2-terc-butil- 4-(1-hidroxi-1-metiletil)-3- metoxicarbonil-5-metil	C ₆ H ₁₀ O	98	36808-01-2
8,277	3,16E+05	2-Metilcicloexanol	C ₇ H ₁₄ O	114	583-59-5
8,766	2,31E+05	2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	C ₆ H ₈ O	96	1120-736
8,924	4,10E+05	2H-Pirano, 3,4-diidro	C ₅ H ₈ O	84	110-87-2
9,169	2,03E+06	2-Piperidinona	C ₅ H ₉ NO	99	675-20-7
10,013	1,77E+06	5-Metil-2-furancarboxaldeído	C ₆ H ₆ O ₂	110	620-02-0
10,329	1,58E+06	Fenol	C ₆ H ₆ O	94	108-95-2
10,802	3,05E+06	Éster dimetílico do ácido butenodioico	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	106-65-0
11,398	1,22E+06	2-Hidroxi-3-metil-2- ciclopenten-1-ona	C ₆ H ₈ O ₂	112	80-71-7
11,687	4,88E+05	3,3-Diacetil-2,3,4,5-tetraidro-2- oxofurano	C ₈ H ₁₀ O ₄	170	None
11,893	2,05E+05	3-Metilfenol	C ₇ H ₈ O	108	95-48-7
12,305	1,07E+06	4-Metilfenol	C ₇ H ₈ O	108	106-44-5
12,63	6,61E+05	2,5-Dimetil-4-hidroxi-3(2H)- furano	C ₆ H ₈ O ₃	128	3658-77-3
12,716	2,58E+06	Mequinol	C ₇ H ₈ O ₂	124	150-76-5
13,814	2,24E+05	(E)-5,9-Dimetil-5,8-decadieno- 2-ona	C ₁₂ H ₂₀ O	180	130876-99-2
14,624	4,95E+05	2-Nonen-1-ol	C ₉ H ₁₈ O	142	22104-79-6
14,75	3,48E+06	2-Metoxi-4-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	93-51-6
16,347	1,30E+06	4-Etil-2-metoxifenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	2785-89-9
16,977	3,12E+06	2,3,5,6-Tetrametilfenol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	527-35-5
17,597	4,98E+05	2,6-Dimetoxifenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	91-10-1
17,733	4,05E+05	2-Metoxi-3-(2-propenil)fenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	1941-12-4-

19,288	6,25E+05	(E)-2-Metoxi-4-(1-propenil)fenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	5932-68-3
--------	----------	----------------------------------	--	-----	-----------

Fonte: autoria própria.

Tabela 5. Área total e proporção de compostos identificados nos produtos voláteis da pirólise flash analítica, conforme classificação química.

Classificação	Área total	Concentração relativa (%)
Hidrocarbonetos	4,89E+05	0,91
Nitrogenados	2,04E+05	0,38
Nitrogenados e oxigenados	8,95E+06	16,62
Oxigenados	4,42E+07	82,09

Fonte: autoria própria.

A decomposição das biomassas lignocelulósicas, composta por celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, gera uma grande variedade de compostos durante a degradação térmica, refletindo a diversidade observada nos dados obtidos (Lessa, 2019). Aproximadamente 5,3% dos compostos identificados pertencem à categoria C1-C4, composta por ácidos orgânicos de cadeia curta, como ácidos acéticos e seus derivados, que são produtos oxigenados típicos da degradação da celulose e da lignina (Collard *et al.*, 2012; Braga *et al.*, 2015; Melo *et al.*, 2021). Esses compostos são derivados da despolimerização instantânea e fragmentação da composição lignocelulósica (Bu *et al.*, 2015).

A predominância de cetonas e fenóis, como observados nos resultados, está associada à decomposição da celulose e da lignina, sendo produtos típicos de pirólise de biomassa lignocelulósica (Varma e Mondal, 2017; Correia *et al.*, 2022). No entanto, a presença de compostos oxigenados em bio-óleos não é ideal para aplicações industriais devido à sua instabilidade térmica e química, causada pela alta reatividade de grupos funcionais polares, que pode levar a alterações indesejáveis durante o armazenamento e uso (Brems *et al.*, 2011).

Além disso, esses compostos possuem menor poder calorífico em comparação com hidrocarbonetos, pois o oxigênio já está parcialmente oxidado, reduzindo a densidade energética do bio-óleo. Para viabilizar seu uso industrial, é necessário reduzir o teor de oxigênio por meio de processos de *upgrade*, como processos físicos, químicos, biológicos e catalíticos (Bridgwater, 2012; Kumar *et al.*, 2020). A alta concentração de compostos nitrogenados, por sua vez, pode gerar efeitos ambientais adversos, como a emissão de óxidos de nitrogênio e a poluição atmosférica (Oberberger *et al.*, 2006, Protásio *et al.*, 2013).

5.3. Pirólise flash catalítica com uso da casca de ovo

O uso de catalisadores na pirólise surge como uma estratégia eficaz para melhorar as propriedades dos produtos, reduzindo a formação de compostos oxigenados e nitrogenados, tornando os bio-óleos mais adequados para aplicações industriais de alto valor agregado (Simão *et al.*, 2018). A pirólise flash catalítica do RTC, utilizando casca de ovo como catalisador, resultou em um perfil variado de compostos químicos (Tabela 6), incluindo compostos nitrogenados, oxigenados e hidrocarbonetos.

Tabela 6. Compostos identificados nos produtos voláteis resultantes da pirólise flash catalítica do RTC com uso da casca de ovo como catalisador.

Py - Casca de ovo					
T.R.	Área	Composto	Fórmula Molecular	Massa	CAS
2,132	5,33E+06	Guanidina	CH ₅ N ₃	59	113-00-8
2,844	9,86E+04	Pentano, 2,3,4-trimetil	C ₈ H ₁₈	114	565-75-3
2,902	2,35E+05	Acetamidoacetaldeído	C ₄ H ₇ NO ₂	101	647790-08-5
3	8,01E+05	Furano-2-metil	C ₅ H ₆ O	82	534-22-5
3,479	1,58E+05	Benzeno	C ₆ H ₆	78	71-43-2
3,793	2,82E+05	Benzeno	C ₆ H ₆	78	71-43-2
3,947	7,12E+04	3-buteno-2-ona, 3-metil	C ₅ H ₈ O	84	814-78-8
4,161	1,14E+05	2-pentanona	C ₅ H ₁₀ O	86	107-87-9
4,526	3,89E+05	Furano, 2,5-dimetil	C ₆ H ₈ O	96	113102
5,178	2,58E+05	1,8-nonadiyno	C ₉ H ₁₂	120	2396-65-8
5,446	1,40E+05	1-etilciclopentano	C ₇ H ₁₂	98	2146-38-5
5,712	8,10E+05	Tolueno	C ₇ H ₈	92	108-88-3
7,781	1,48E+05	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106	100-41-4
7,957	2,11E+05	p-xileno	C ₈ H ₁₀	106	106-42-3
8,49	5,19E+04	p-xileno	C ₈ H ₁₀	106	106-42-3
10,714	5,95E+04	Benzeno, 1,2,3-trimetil	C ₉ H ₁₂	120	526-73-8

Fonte: autoria própria.

Comparando os resultados da pirólise com e sem o uso de catalisador, a aplicação da casca de ovo calcinada resultou em uma redução significativa no percentual de compostos nitrogenados e oxigenados, que passaram de 16,6% para 2,6%, sendo este último representado exclusivamente pela acetamida. Além disso, houve um aumento no percentual de hidrocarbonetos (24,22%), apresentando seletividade na formação de compostos aromáticos (18,80%), como tolueno, benzeno e xileno. Esses hidrocarbonetos, conhecidos como BTX, possuem ampla aplicação na indústria química, especialmente como aditivos em gasolina e solventes orgânicos (Ma *et al.*, 2018; Che *et al.*, 2019).

A redução significativa tanto na concentração (15%) quanto na diversidade de compostos oxigenados, como furano-2-metil, 3-butenona, 3-metil-2-pentanona e furano-2,5-dimetil, pode ser atribuída à presença de óxido de cálcio (CaO) na casca de ovo calcinada. O CaO atua como um catalisador básico eficiente, promovendo reações de descarboxilação e descarbonilação, o que facilita a decomposição de compostos oxigenados (Castro e Baranão, 2016). Além disso, o uso de CaO proporcionou maior seletividade na formação de compostos intermediários de biocombustíveis, apresentando densidade energética relativamente alta, como os furanos (13%) (Wang *et al.*, 2018).

No entanto, observou-se um aumento relativo expressivo no percentual de compostos nitrogenados, alcançando 58,2%. Esse incremento pode estar relacionado às interações específicas entre os compostos da biomassa e o catalisador. Apesar disso, o perfil dos compostos nitrogenados foi simplificado, com a predominância de apenas um composto, a guanidina. Ressalta-se que os compostos nitrogenados apresentam desafios ambientais, uma vez que contribuem para a formação de óxidos de nitrogênio (NOx) e podem causar chuvas ácidas (Crandal *et al.*, 2019).

Esses resultados sugerem uma possível melhoria na qualidade do bio-óleo, enfatizando a necessidade de otimizar a síntese do catalisador e aprofundar o entendimento de suas propriedades. Estudos anteriores destacam que a calcinação da casca de ovo em temperaturas entre 900 e 1100 °C promove a obtenção de CaO altamente ativo, como demonstrado por Pandit *et al.* (2017), Alshaimi *et al.* (2020) e Farid *et al.* (2020). Essas temperaturas asseguram a maximização da eficiência do CaO como catalisador em processos de pirólise, melhorando assim a qualidade do produto obtido.

5.4. Pirólise flash catalítica com uso de carvão ativado

A pirólise catalítica utilizando carvão ativado puramente como catalisador foi algo inovador, visto que este material é muito encontrado na literatura como suporte catalítico, destacando-se principalmente pela procissão de alta área de superfície ajustável, porosidade, disponibilidade local e sustentabilidade (Moreira *et al.*, 2020). Com isso, conforme apresentado na Tabela 7, é destacável a gama de compostos resultantes, como furanos e ácidos orgânicos, com ênfase na eliminação total de compostos nitrogenados e oxigenados simultâneos.

Tabela 7. Compostos identificados nos produtos voláteis resultantes da pirólise flash catalítica do RTC com uso do carvão ativado como catalisador.

Py - Carvão ativado					
T.R.	Área	Composto	Fórmula Molecular	Massa	CAS
2,159	2,49E+06	Guanidina	CH ₅ N ₃	59	113-00-8
2,841	7,18E+04	1-hexanol, 3-metil	C ₇ H ₁₆ O	116	13231-81-7
3,017	1,06E+06	Furano, 2-metil	C ₅ H ₆ O	82	534-22-5
3,132	2,60E+04	Furano, 3-metil	C ₅ H ₆ O	82	930-27-8
3,81	3,53E+05	Benzeno	C ₆ H ₆	78	71-43-2
3,958	1,19E+05	3-buten-2-ona, 3-metil	C ₅ H ₈ O	84	814-78-8
4,533	3,30E+05	Furano, 2,5-dimetil	C ₆ H ₈ O	96	625-86-5
4,863	1,36E+05	Fenol	C ₆ H ₆ O	94	108-95-2
5,192	1,55E+05	2-Metilpirrol	C ₅ H ₇ N	81	NONE
5,72	1,00E+06	Tolueno	C ₇ H ₈	92	108-88-3
7,084	8,56E+04	Fenol, 4-metil	C ₇ H ₈ O	108	106-44-5
7,788	9,61E+04	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106	100-41-4
7,956	2,14E+05	O-Xileno	C ₈ H ₁₀	106	95-47-6
8,441	2,56E+05	Estireno	C ₈ H ₈	104	100-42-5
10,716	2,24E+04	Benzeno, 1,2,4-trimetil	C ₉ H ₁₂	120	95-63-6
10,802	9,28E+04	Benzo-furano	C ₈ H ₆ O	118	271-89-6

Fonte: autoria própria

Foi observada uma elevada concentração relativa de compostos nitrogenados (40,60%), com destaque para a guanidina (38,26%) e o 2-metilpirrol (2,38%), quando comparados à concentração relativa dos demais compostos. Apesar do aumento em relação à pirólise

analítica, houve uma redução significativa em comparação à pirólise catalítica com o uso de casca de ovo. A menor efetividade na desnitração pode ser atribuída à limitada seletividade do carvão ativado puro em relação a compostos específicos, conforme descrito por Arcibar-Orozco e Rangel-Mendez (2013). Os autores também destacaram que a quantidade de grupos de oxigênio no carbono desempenha um papel decisivo na absorção de compostos de nitrogênio.

Os compostos oxigenados foram predominantemente representados por furanos (compostos cíclicos), totalizando 29,55%. Esse valor indica uma redução expressiva em relação à biomassa sem catalisador, embora permaneça ligeiramente superior ao obtido com o uso da casca de ovo como catalisador. Apesar de sua natureza oxigenada, conforme destacado por Zhu *et al.* (2024), a transformação de grupos C-O/C em compostos furanos resulta na produção de produtos químicos de valor agregado e biocombustíveis, apresentando aplicações promissoras na reutilização de derivados de biomassa e na produção sustentável de produtos químicos finos.

Adicionalmente, os furanos citados anteriormente representam uma oportunidade promissora de conversão em compostos aromáticos. De acordo com Asomaning *et al.* (2014), a presença de hidrocarbonetos, como alcanos, alcenos ramificados e alcadienos, desempenha um papel fundamental na formação de compostos cíclicos, que podem ser convertidos em compostos aromáticos por meio de reações de desidrogenação.

No entanto, é necessário explorar oportunidades para reduzir a concentração desses compostos, equilibrando sua presença para evitar excedentes indesejados.

Além disso, foi observado um aumento no percentual de hidrocarbonetos (29,84%), todos pertencentes à classe dos compostos aromáticos. Esses compostos possuem relevância significativa para diversas aplicações industriais, sendo amplamente utilizados como aditivos em combustíveis, como a gasolina, para melhorar sua octanagem, além de serem incorporados na produção de bioquerosene, que contém hidrocarbonetos aromáticos em sua composição (Chen *et al.*, 2022).

Embora os resultados positivos obtidos para desoxigenação e em comparação a pirólise sem uso do catalisador. Visa-se uma otimização das propriedades catalíticas do carvão ativado a fim de aprimorar sua eficiência em processos como a pirólise para remoção de compostos oxigenados e nitrogenados. Com isso, recomenda-se a impregnação de metais ou óxidos metálicos. Conforme descrito por Mahene *et al.*, (2023), o desempenho do catalisador é determinado por fatores como a natureza da fase ativa e materiais de suporte. Assim, a

impregnação de metais suportados na superfície carbonosa pode apresentar maior seletividade dos compostos (Santilan - Jimenez *et al.*, 2017; Ameen, *et al.*, 2017; Tsiotsias *et al.*, 2023).

5.5. Pirólise flash catalítica com uso de HZSM-5

A pirólise catalítica do RTC com o uso do catalisador HZSM-5 reduziu os compostos oxigenados de 82% para cerca de 4%, além de eliminar completamente os compostos nitrogenados (Tabela 8). Como resultado, foi predominantes a formação de hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno (BTEX), além de derivados como estireno e naftaleno. Esses compostos, característicos da degradação térmica de biomassa lignocelulósica, possuem alta demanda na indústria petroquímica, sendo amplamente utilizados como intermediários na produção de plásticos, solventes e produtos químicos finos (Zhang *et al.*, 2017).

Tabela 8. Compostos identificados nos produtos voláteis resultantes da pirólise flash catalítica do RTC com uso do HZSM-5 como catalisador.

Py catalítica - HZSM-5					
T.R.	Área	Composto	Fórmula		
			Molecular	Massa	CAS
		Acetato de 4-penten-1-			
2,149	4,04E+05	ila	C ₇ H ₁₂ O ₂	128	1576-85-8
3,778	1,29E+06	Benzeno	C ₆ H ₆	78	71-43-2
5,702	4,51E+06	Tolueno	C ₇ H ₈	92	108-88-3
7,769	2,89E+05	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106	100-41-4
7,947	2,59E+06	O-Xileno	C ₈ H ₁₀	106	95-47-6
8,43	7,56E+04	Estireno	C ₈ H ₈	104	100-42-5
8,48	6,95E+04	O-Xileno	C ₈ H ₁₀	106	95-47-6
10,029	9,81E+04	Benzeno, 1-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂	120	622-96-8
10,706	1,17E+05	Benzeno, 1,2,3-trimetil	C ₉ H ₁₂	120	526-73-8
10,806	8,33E+04	Benzeno, ciclopropil	C ₉ H ₁₀	118	873-49-4
11,645	1,24E+05	Indano	C ₉ H ₁₀	118	0496-11-7
14,708	1,29E+05	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128	91-20-3

16,758	1,15E+05	1,4-Metanonaftaleno	C ₁₁ H ₁₀	142	4453-90-1
--------	----------	---------------------	---------------------------------	-----	-----------

Fonte: autoria própria.

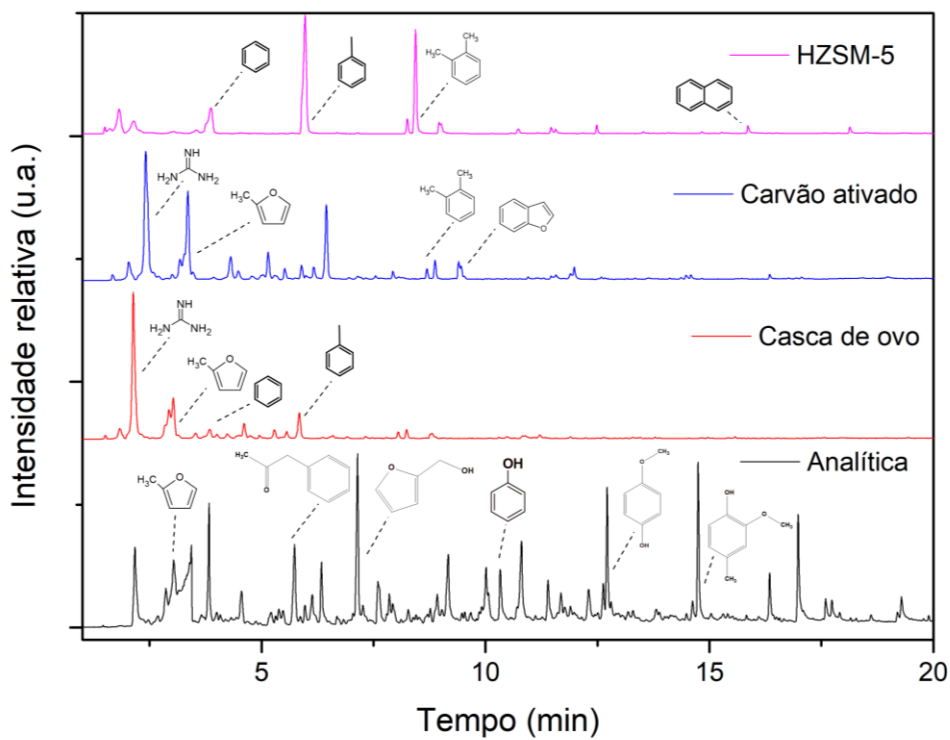
A eficiência do HZSM-5 como catalisador destaca-se por promover reações que favorecem a formação de produtos de alto valor agregado, com aplicações promissoras tanto como combustíveis quanto em setores industriais especializados. Além disso, sua atuação reduz significativamente compostos indesejados, como os que contêm nitrogênio e oxigênio.

Estudos adicionais apontam que a zeólita HZSM-5 é amplamente utilizada como catalisador em diversas reações químicas, incluindo a conversão de metanol em olefinas leves e p-xileno (Huang *et al.*, 2017). A formação de compostos de maior massa molecular, como o 1,4-metanonaftaleno, expande ainda mais o potencial do bio-óleo produzido, com aplicações em materiais avançados e adesivos, reforçando a versatilidade do HZSM-5 no processo de pirólise.

5.6. Análise comparativa entre catalisadores

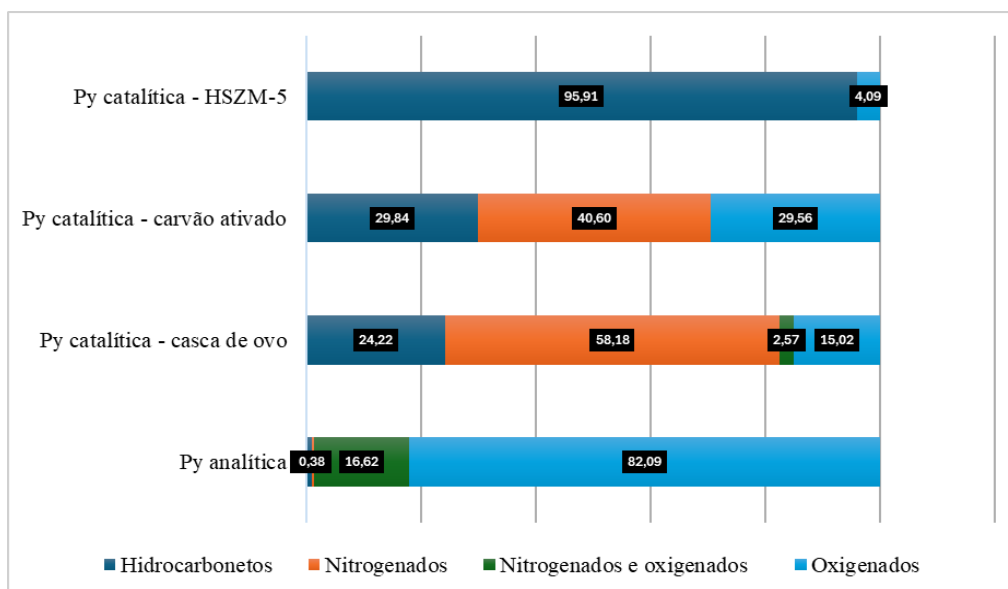
A análise do cromatograma das pirólises (Figura 11) e o gráfico comparativo dos compostos identificados (Figura 12) oferecem uma visão clara dos resultados obtidos. Na pirólise flash analítica, observa-se a predominância de compostos oxigenados, como fenóis e ácidos carboxílicos, que são produtos característicos da degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina presentes no RTC (Varma e Mondal, 2017). A ausência de catalisadores nesse processo resulta em uma pirólise não seletiva, caracterizada por alta presença de oxigênio nos produtos, o que compromete a qualidade do bio-óleo devido à sua instabilidade térmica e ao baixo poder calorífico (Bridgwater, 2012).

Figura 11. Compostos identificados nos produtos voláteis resultantes da pirólise flash RTC.



Fonte: autoria própria.

Figura 12. Comparação da concentração relativa dos compostos identificados nos produtos voláteis condensáveis das pirólises flash analítica e catalíticas, de acordo com a composição química.



Fonte: autoria própria.

Com a utilização da casca de ovo como catalisador, evidenciou-se seu potencial catalítico com seletividade para a redução de compostos oxigenados, predominantemente representados por furanos. Além disso, observou-se um aumento no percentual de hidrocarbonetos aromáticos, demonstrando sua capacidade de contribuir para a formação de produtos de maior valor agregado. No entanto, uma limitação significativa desse catalisador é sua baixa eficiência na redução da concentração de compostos nitrogenados. Apesar disso, destacou-se por apresentar seletividade na formação de um único composto nitrogenado, a guanidina, o que indica uma tendência de direcionamento nos produtos gerados.

O carvão ativado, por sua vez, apresentou um cromatograma com maior diversidade de compostos, incluindo oxigenados e nitrogenados, como furanos e guanidina. Sua alta área superficial específica promove uma quebra térmica mais eficiente do RTC, embora menos seletiva em comparação ao HZSM-5, o que resulta em uma maior variedade de produtos (Zhang *et al.*, 2015). Esses resultados indicam que o carvão ativado atua como um catalisador intermediário, promovendo uma maior conversão do material e desoxigenação, mas ainda com presença significativa de compostos nitrogenados.

Em contrapartida, o catalisador HZSM-5 apresentou um desempenho superior na redução de compostos indesejáveis (oxigenados e nitrogenados), com predominância de hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno, tolueno, naftaleno e derivados, incluindo compostos como estireno. Isso se deve à estrutura microporosa e à elevada acidez do HZSM-5, que promovem reações de desoxigenação, craqueamento e aromatização, direcionando a formação de produtos de alto valor agregado para a indústria petroquímica (Zhang *et al.*, 2015; Liang *et al.*, 2018).

6. CONCLUSÃO

A análise das propriedades da biomassa proveniente do resíduo florestal da extração de taninos do cajueiro, associada à sua valorização por pirólise flash, evidencia seu potencial como fonte energética renovável, com características comparáveis a outras biomassas comumente utilizadas em conversões termoquímicas.

Na pirólise flash catalítica, a casca de ovo e o carvão ativado demonstraram eficiência na redução de compostos oxigenados. Contudo, ambos apresentaram limitações em relação à seletividade para remoção de nitrogênio, sendo mais adequados para aplicações que demandem desoxigenação. Esses catalisadores também podem ser otimizados por meio de tratamentos químicos que potencializem a redução da área relativa de compostos nitrogenados quando comparado aos demais compostos, bem como na sua remoção. Em contraste, o HZSM-5 mostrou o melhor desempenho, promovendo uma formação substancial de hidrocarbonetos aromáticos, redução significativa de compostos oxigenados e eliminação total de nitrogenados, sendo uma opção promissora para processos que visam produtos de alto valor agregado.

7. LITERATURA CITADA

ADAMS, T. A.; et al. Analysis of thermochemical pathways for the valorization of biomass. *Journal of Renewable Energy*, v. 13, n. 2, p. 123-139, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101036-5.00008-2>

AGÊNCIA ESCAPE. *Seta*. Disponível em: <https://www.setaoficial.com/noticia/perspectivas-de-mercado-para-taninos-naturais>. Acesso em: 2 jan. 2025.

AGÊNCIA FAPESP. 2021. Uso de resíduos para geração de bioenergia pode neutralizar as emissões de gases de efeito estufa de São Paulo. Disponível em: [agencia.fapesp.br](https://www.agencia.fapesp.br). Acesso em: 29 dez. 2024.

ALTHOFF, T. D.; et al. The role of forests in tropical and neotropical sustainability. *Forest Ecology and Management*, v. 415, p. 56-70, 2018.

ALSOHAIMI, I. H., NASSAR, A. M., SEAF ELNASR, T. A., & CHEBA, B. AMAR. (2020). A novel composite silver nanoparticles loaded calcium oxide stemming from egg shell recycling: A potent photocatalytic and antibacterial activities. *Journal of Cleaner Production*, 248, 119274. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119274>

AMEEN, M. et al. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, p. 1072–1088, dez. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.268>

AMORIM, J. P.; et al. Solid biomass residues from Brazilian forest sector. *Journal of Cleaner Production*, v. 219, p. 199-210, 2021.

AQUINO, C. B. Avaliação de resíduos de Moringa Oleífera Lam como matéria prima na produção de hidrocarbonetos via pirólise rápida. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2021.

ARCIBAR-OROZCO, J. A.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Model diesel denitrogenation by modified activated carbon with iron nanoparticles: Sulfur compounds effect. *Chemical Engineering Journal*, v. 230, p. 439–446, ago. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.102>

ASOMANING, J.; MUSSONE, P.; BRESSLER, D. C. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, p. 1–7, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.005>

ASTM Standard E1755-01 (2007) Standard test method for ash in biomass. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia.

ASTM Standard E711-87. (1987) Standard test method for gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimeter (ASTM), Philadelphia.

ASTM Standard E871-82 (2006) Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia.

ASTM Standard E872-82 (2006) Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia.

ASTM Standard E873-82 (2006) Standard test method for bulk density of densified particulate biomass fuels. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia.

BARBOSA, Andrey S. et al. Renewable aromatics through catalytic flash pyrolysis of pineapple crown leaves using HZSM-5 synthesized with RHA and diatomite. *Waste Management*, v. 88, p. 347-355, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.052>

BALASUNDRAM, V.; IBRAHIM, N.; KASMANI, R. M.; ISHA, R.; HAMID, M. K. A.; HASBULLAH, H.; ALI, R. R. Catalytic upgrading of sugarcane bagasse pyrolysis vapours over rare earth metal (Ce) loaded HZSM-5: Effect of catalyst to biomass ratio on the organic compounds in pyrolysis oil. *Applied Energy*, v. 220, n. March, p. 787–799, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.141>

BRAGA, R. M.; QUEIROGA, T. S., CALIXTO, G. Q., ALMEIDA, H. N., MELO, D. M. A., MELO, M. A. F., & CURBELO, F. D. S. (2015). The energetic characterization of pineapple crown leaves. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(23), 18987-18993. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-5082-6>

BRANCALION, P. H. S.; et al. Tropical forest resilience in face of illegal logging. *Nature Sustainability*, v. 2, n. 1, p. 1-4, 2018.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm. Acesso em: 05 jun. 2024.

BREMS, R. Dewil, J. Baeyens, JPK Seville, C. Prayogo, G. Bending, O futuro da pirólise de biomassa na produção de produtos de valor agregado , *Anais da Conferência SDEWES Dubrovnik Setembro (2011)* 26–29

BRIDGEWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2001. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.

BU, Q. et al. Biofuel production from catalytic microwave pyrolysis of Douglas fir pellets over ferrum-modified activated carbon catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 112, p. 74–79, mar. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.019>

BURRA, K. G.; GUPTA, A. K. Synergistic effects in co-pyrolysis of biomass and plastics. *Applied Energy*, v. 220, p. 253-265, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.11.001>

Castro, L.S; Barañano, A. G.; "Caracterização do catalisador e casca de ovo in natura pelo método do indicador de Hammett", p. 72-76 . In: . São Paulo: Blucher, 2017. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/SEQUFES2016-017

CHEN, Y.; et al. Tannins in industrial and environmental applications: A review. *Industrial Crops and Products*, v. 64, p. 25-37, 2016.

CHEN, D.; CEN, K.; CHEN, F.; ZHANG, Y. Solar pyrolysis of cotton stalks: Combined effects of torrefaction pretreatment and HZSM-5 zeolite on the bio-fuels upgradation. *Energy Conversion and Management*, v. 261, n. March, p. 115640, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115640>

CHE, Q. et al. Influence of physicochemical properties of metal modified ZSM-5 catalyst on benzene, toluene and xylene production from biomass catalytic pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 278, p. 248–254, abr. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.081>

COLLARD, F. X., BLIN, J., BENSACKHRIA, A., & VALETTE, J. Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 95, p. 213-226, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.009>

CONG, K. et al. The investigation of co-combustion characteristics of tobacco stalk and low rank coal using a macro-TGA. *Fuel*, v. 237, p. 126–132, fev. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.149>

CORREIA, L. A. S.; SILVA, J. E.; CALIXTO, G. Q.; MELO, D. M. A.; BRAGA, R. M. Valorização das cascas dos frutos da *Pachira aquática*: fenólicos renováveis através de estudo analítico de pirólise (Py-GC/MS). *FORESTRY SCIENCE, Cienc. Rural* 52 (2) 2022. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20210068>

CRANDALL BS, ZHANG J, STAVILA V, ALLENDORF MD, LI Z. Dessulfurização de combustíveis de hidrocarbonetos líquidos com materiais microporosos e mesoporosos: estruturas metal-orgânicas , zeólitas e sílicas mesoporosas. *Ind Eng Chem Res* 2019;58:19322–52.

CUNHA, Flavia. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2022.

DA SILVA, J. R.; et al. Briquetting and densification of biomass residues. *Energy and Fuels*, v. 33, n. 3, p. 1227-1235, 2019.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 30, n. 2, p. 219–230, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.10.004>

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, v. 129, p. 695-716, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>

EMBRAPA Agroenergia. Processos termoquímicos de conversão de biomassa. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2019. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1102429/1/DOC29CNPAE.pdf> f. Acesso em: 29 dez. 2024.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética (2018). Papel da Biomassa na Expansão da Geração de Energia Elétrica. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-457/Biomassa%20e%20Expans%C3%A3o%20de%20Energia.pdf>>.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. MATRIZ ENERGÉTICA. 2023. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>.

ESCALANTE, J. A. et al. Sustainable energy systems and renewable resources: A review. *Renewable Energy*, v. 187, p. 523-540, 2022.

ESCALANTE, J. et al. Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 169, p. 112914, 1 nov. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112914>

FARID, M., KAMARONZAMAN, F., KAHAR, H., HASSAN, N., HANAFI, M. F., & SAPAWE, N. (2020). Materials Today : Proceedings Biodiesel production from waste cooking oil using nickel doped onto eggshell catalyst. *Materials Today: Proceedings*, (xxxx).

FÉLIX, D. R. et al. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for biofuel production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 126, p. 357-365, 2017.

FOONG, et al. Valorization of biomass Waste to Engineered Activated Biochar by Microwave Pyrolysis: Progress, Challenges, and Future Directions. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 389. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124401>

FONSECA DA SILVA, V. et al. PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA. [s.l.: s.n.]. 2021. Disponível em: <https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/24726/1/Vera_Silva.pdf?utm_source=chatgpt.com>. Acesso em: 17 jan. 2025.

FUNDAÇÃO ELLEN MACARTHUR. 2022. Primeiros princípios da economia circular. Disponível em: ellenmacarthurfoundation.org. Acesso em: 29 dez. 2024.

GIOVANDO, S.; et al. Tannin-based technologies in heavy metals removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 342, p. 223-231, 2019.

HÁK, T.; JANOUŠKOVÁ, S.; MOLDAN, B. Sustainable development goals: A need for relevant indicators. *Ecological Indicators*, v. 60, n. 2, p. 565–573, jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.08.003>

HARTATI, TRISUNARYANTI, W., MUKTI, RR, KARTIKA, IA, FIRDA, PBD, SUMBOGO, SD, PRASETYOKO, D., BAHRUJI, H., 2020. ZSM-5 hierárquico altamente seletivo de caulim para craqueamento catalítico de óleo de *calophyllum inophyllum* para biocombustível. *J. Energy Inst.* 93, 2238–2246. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.06.006>.

HUANG, C.; Han, L.; YANG, Z.; LIU, X. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. *Waste Management*, Oxford, v. 29, p. 1793-1797, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.027>

IMRAN, A.; et al. Catalytic upgrading of bio-oil produced from pyrolysis of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 62, p. 1172-1188, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Produção Agrícola Municipal 2017. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 jun. 2024.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Produção Agrícola Municipal 2023. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 jun. 2024.

INDUSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. Relatório anual 2019. Disponível em: <http://www.iba.org>. Acesso em: 10 jun. 2024.

INDUSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. Relatório anual 2022. Disponível em: <http://www.iba.org>. Acesso em: 10 jun. 2024.

INDUSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. Relatório anual 2022. Disponível em: <http://www.iba.org>. Acesso em: 16 jan. 2025.

JESUS, M. S. et al. Caracterização Energética De Diferentes Espécies De *Eucalyptus*. FLORESTA, v. 47, n. 1, p. 11, 31 mar. 2017.

JENKINS, B. M.; et al. Thermochemical conversion of biomass. Biomass and Bioenergy, v. 32, p. 67-77, 2017.

KIM, H.; CHOI, J. Characteristics of slow and fast pyrolysis of biomass. Fuel Processing Technology, v. 171, p. 65-72, 2018.

KUMAR, R.; STREZOV, V.; WELDEKIDAN, H.; HE, J.; SINGH, S.; KAN, T.; DASTJERDI, B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 123, p. 109763, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763>.

LESSA, M de O. Pirólise flash de diferentes cultivares do Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum). Tese de doutorado, Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2019.

LIU, Y.; et al. Advances in catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. Progress in Energy and Combustion Science, v. 76, p. 100819, 2021.

LIU, X. et al. Catalytic Pyrolysis of Nonedible Oils for the Production of Renewable Aromatics Using Metal-Modified HZSM-5 Catalysts. v. 7, n. 22, p. 18953–18968, 27 maio 2022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02011?urlappend=%3Fref%3DPDF&jav=VoR&rel=cite-as>

MA, Z. et al. Relationship of thermal degradation behavior and chemical structure of lignin isolated from palm kernel shell under different process severities. v. 181, p. 142–156, 1 dez. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.020>

LOPES, K.; Martins, E. M.; Miranda, R. L. A Potencialidade Energética da Biomassa no Brasil. Revista Desenvolvimento Socioeconômico em Debate- RDSD. V.5, n.1, p.94-106. 2019. Disponível em: A-Potencialidade-Energética-da-Biomassa-no-Brasil.pdf

MAGALHÃES. Carvão ativado de casca de laranja aplicado como suporte catalítico para vanádio. [s.l: s.n.].

Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/20896/1/ALLMagalh%C3%A3es.pdf>?utm_source=>. Acesso em: 29 dez. 2024.

MAHENE, W. L.; KIVEVELE, T.; MACHUNDA, R. L. The role of textural properties and surface chemistry of activated carbon support in catalytic deoxygenation of triglycerides into renewable diesel. **Catalysis Communications**, v. 181, p. 106737–106737, 1 ago. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106737>

MELLO-FARIAS, P., C.; KUHN, A.; KINAST, E. J.; CHAVES, A L. S. Potencial bioquímico e biotecnológico da acácia negra visando sua exploração comercial. R. Bras. Agrociência. Pelotas, v.14, n.3-4, p.11-20, jul-set, 2008.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (MAPA). Plano Nacional De Desenvolvimento De Florestas Plantadas Pdf. 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/florestas-plantadas/2024/61a-ro-06-03/plano-nacional-de-desenvolvimento-de-florestas-plantadas-digital-1.pdf?utm_source= >. Acesso em: 29 dez. 2024.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass. Bioresource Technology, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2017. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)

MELO, T. C. S.; CALIXTO, G. Q.; MELO, D. M. A.; AGUIAR, E. M.; BRAGA, R. M. Valorização dos resíduos do processamento do urucum através da pirólise flash. Processos Químicos e Biotecnológicos Volume 7. Editora Poisson. Belo Horizonte, 2021. 10.36229/978-65-5866-059-0

MORENO, A. I.; et al. Improving biomass fuel quality via densification processes. Renewable Energy, v. 117, p. 456-468, 2016.

MONTENEGRO, A. A. T; LIMA, C. R.; PARENTE, J. I. G. Chemical characterization of the wood of cashew tree (*Anacardium occidentale* L.). EMBRAPA. 2010.

MULLEN, C. A.; et al. Catalytic pyrolysis of lignin for biofuel production. Fuel, v. 89, p. 792-803, 2010.

NOBRE, C. et al. Characterization of hydrochar and process water from the hydrothermal carbonization of Refuse Derived Fuel. Waste Management, v. 120, p. 303–313, fev. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.040>

NORDIN, A. Chemical and elemental characteristics of biomass fuels. Biomass and Bioenergy, Oxford, v. 6, p. 339-347, 1994. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(94\)E0031-M](https://doi.org/10.1016/0961-9534(94)E0031-M)

NIE, W. et al. Effect of modified Fe₂O₃/activated carbon catalysts for low-temperature CO selective catalytic reduction of NO_x in underground diesel vehicle exhaust. Journal of environmental chemical engineering, v. 12, n. 6, p. 114695–114695, 5 nov. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114695>

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BARNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. Biomass and Bioenergy, v. 30, n. 11, p. 973-982, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.06.011>

OJHA, D. K. et al. Lignocellulosic biomass valorization and bioenergy production. *Energy Conversion and Management*, v. 217, p. 112-123, 2021.

OSSEI-BREMANG, R. N. et al. Effects of compression pressure, biomass ratio and binder proportion on the calorific value and mechanical integrity of waste-based briquettes. *Bioresource Technology Reports*, v. 25, p. 101724, 1 fev. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101724>

PAES, J. B.; Diniz, C. E. F.; Marinho, I. V.; Lima, C. R. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro. *Cerne, Lavras*, v.12, n.3, p. 232-238, 2006.

PAIVA, K. L. B.; NASCIMENTO, P. E. P. SOUZA, D. S.; SILVA, P. L. A.; SILVA, L. C.; AZEVEDO, T. B. Utilização de agitação mecânica na extração de taninos do resíduo oriundo da indústria de beneficiamento de Cocos nucifera. *Agropecuária Científica no Semiárido*. Patos-PB, v. 20, n.2, p.112-114, 2024. ISSN: 1808-6845. <http://dx.doi.org/10.30969/acsa.v20i2.1413>

PANDIT, P. R., & FULEKAR, M. H. (2017). Egg shell waste as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: Optimized by response surface methodology. *Journal of Environmental Management*, 198, 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.100>

PANIZIO, R. et al. Investigation of biochars derived from waste lignocellulosic biomass and insulation electric cables: A comprehensive TGA and Macro-TGA analysis. *Heliyon*, v. 10, n. 18, p. e37882, set. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e37882>

PARADELA, F. et al. Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa Orientadores: Professor Nuno Lapa. 2007. Disponível em: <<http://repositorio.ineg.pt/bitstream/10400.9/450/1/DISSERTA%c3%87%c3%83O%20FP.pdf>>. Acesso em: 2 jan. 2023.

PARIKH, J. et al. Analytical Models for Elemental Composition of Biomass. *Journal of Biomass Science*, 2007.

PEDROSO, C. E.; et al. Energetic contributions of biomass in renewable energy scenarios. *Renewable Energy*, v. 115, p. 234-240, 2018.

PENA-VERGARA, G. et al. Energy from planted forest and its residues characterization in Brazil. *Energy*, v. 239, p. 122243, jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122243>

PROTÁSIO, T. P.; Bufalino, L.; Tonoli, G. H. D.; Couto, A. M.; Tugilho, P. F.; Guimarães Júnior, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais

da biomassa vegetal. *Pesquisa Florestal Brasileira*, v.31, p.122-133, 2011. <https://doi.org/10.4336/2011.pfb.31.66.113>.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; GUIMARÃES JUNIOR, M.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M. Brazilian Lignocellulosic Wastes for Bioenergy Production: Characterization and Comparison with Fossil Fuels. *Bioresources*, v. 8, p. 1166-1185, 2013. <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1166-1185>.

PROTÁSIO, P. et al. Revealing the influence of chemical compounds on the pyrolysis of lignocellulosic wastes from the Amazonian production chains. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 19, n. 5, p. 4491–4508, 31 maio 2021. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03416-w>

PROTÁSIO, T.P. et al. Análise de correlação canônica entre características da e do carvão vegetal de Eucalyptus. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, v.40, n.95, p.317-326, 2012. Disponível em: http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/26_ano_2012/vol40_n95.pdf. Acesso em: 08 jun. 2024.

PRIYA, R. L.; BABU, S. G. Porous activated carbon from waste chili pedicle encapsulating Cu₂O nanoparticles with fine-tuned morphologies: A custom-designed catalyst for Friedel-Crafts arylation reactions. *Sustainable Materials and Technologies*, p. e01226, dez. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e01226>

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

ROTHER, A. et al. Current and potential use of forest biomass for energy in Tasmania. *Biomass and Bioenergy*, v. 80, p. 162–172, set. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.04.021>

SACCOL, A.F.deO; WELTER, C.A.; ROSA, R.C.da; COLDEBELLA, R.; LONGHI, S.J. FARIAS, J.A.de; PEDRAZZI, C. Aproveitamento da biomassa florestal na fabricação de briquetes. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v. 25, n. 2, 17 out. 2020. Trimestral.

SANCHEZ-SILVA, L. et al. Thermogravimetric–mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 109, p. 163–172, abr. 2012.

SANTILLAN-JIMENEZ, E. et al. Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over carbon-supported nickel. *Fuel*, v. 103, p. 1010–1017, jan. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.035>

SCHULTZ, J. Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual para a adsorção de poluentes. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SIMÃO, et al., Pyrolysis of *Spirulina maxima*: Kinetic modeling and selectivity for aromatic hydrocarbons. *Algal Research*, v. 32, n. April, p. 221–232, 2018.

SILVA, Vera. Avaliação de processos termoquímicos para a valorização energética da biomassa residual. Bragança: Instituto Politécnico de Bragança, 2022. Disponível em: https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/24726/1/Vera_Silva.pdf. Acesso em: 29 dez. 2024.

TSIOTSIAS, A. I. et al. Selective catalytic deoxygenation of palm oil to produce green diesel over Ni catalysts supported on ZrO₂ and CeO₂–ZrO₂: Experimental and process simulation modelling studies. *Renewable Energy*, v. 206, p. 582–596, 15 fev. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.02.038>

TRUGILHO, P. F., SILVA, D. A., & ANDRADE, C. R. (2012). Análise elementar de clones de madeira de eucalipto. *Pesquisa Florestal Brasileira*, 32(69), 57-67.

VARMA AK, MONDAL P (2017) Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Industrial Crops and Products* 95: 704–717.

WANG, Y.; ZHANG, Y.; LI, K.; WANG, J. Pyrolysis and catalytic pyrolysis of biomass: Products and processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 62, p. 426-448, 2016.

WANG, G. et al. Thermal behavior and kinetic analysis of co-combustion of waste biomass/low rank coal blends. v. 124, p. 414–426, 15 set. 2016.

WANG, W. et al. Catalytic fast pyrolysis of cellulose for increasing contents of furans and aromatics in biofuel production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 131, p. 93–100, 8 fev. 2018.

WILLIAMS, R. B.; JENKINS, B. M N D. Conversão de resíduos sólidos: uma revisão e banco de dados de tecnologias atuais e emergentes – relatório final. Califórnia: Conselho Integrado de Gestão de Resíduos da Califórnia; 2003.

WIDYASTUTI et al. Catalytic cracking of crude palm oil into biogasoline over HZSM-5 and USY-Zeolite catalysts: A comparative study. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 50, p. 27–38, 21 jul. 2024.

YANG H, YAN R, CHEN H, LEE DH, ZHENG C (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86:1781– 1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

ZEFERINO, C. et al. UTILIZAÇÃO DE CaO OBTIDO A PARTIR DE CASCAS DE OVO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<https://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2024/anais/arquivos/0476_0898_01.pdf?utm.com>.
Acesso em: 29 dez. 2024.

ZHANG, L.; et al. Catalytic pyrolysis of biomass over zeolites: A review. *Journal of Energy Chemistry*, v. 26, p. 249-257, 2017.

ZHANG, Y.; et al. Biomass pyrolysis products and their applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, p. 408-429, 2017.