

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

DOUGLAS PEREIRA CAVALCANTE

**ESTUDO DA PIRÓLISE DA SEMENTE DO JUÁ (*Ziziphus joazeiro Martius*)
VISANDO A VIABILIZAÇÃO DO EXTRATO PIROLENHOSO**

Maceió
2024

DOUGLAS PEREIRA CAVALCANTE

**ESTUDO DA PIRÓLISE DA SEMENTE DO JUÁ (*Ziziphus joazeiro Martius*)
VISANDO A VIABILIZAÇÃO DO EXTRATO PIROLENHOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dr. Sandra Helena Vieira de Carvalho.

Coorientadora: Prof. Dr. Livia Maria de Oliveira Ribeiro

Maceió
2024

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

C377e Cavalcante, Douglas Pereira.
Estudo da pirólise da semente do juá (*Ziziphus joazeiro Martius*) visando a viabilização do extrato pirolenhoso / Douglas Pereira Cavalcante. – 2024.
23 f. : il. color.

Orientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.
Coorientadora: Lívia Maria de Oliveira Ribeiro.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química)
– Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 22-23.

1. Juazeiro (*Ziziphus joazeiro Martius*). 2. Pirólise - Sementes do juá. 3. Extrato pirolenhoso. I. Título.

CDU: 66.092-977

AGRADECIMENTO

Primeiramente, toda honra e glória seja dada a Deus, o criador de todas as coisas.

Agradeço aos meus pais, Mônica e Fernando, que me deram todo apoio e incentivo, mesmo quando tudo conspirava para a desistência do curso. Também sou eternamente grato a minha noiva, Iasmin, por sempre se fazer presente, dando força, amor e acreditando em meu potencial.

Agradeço aos meus amigos de curso, Bruno Kelvin, Igor Gomes, Renatha Soares, Alisson Vilela, Amanda Santos, Vanessa Lins e Rogenes Marcelo por demonstrarem o significado de união e empatia. Agradeço em especial a Michelle Moraes, por além de ser uma amiga de curso e da vida, ter colaborado na realização das análises necessárias para o andamento deste trabalho.

Agradeço a todas as amigas e experiências que o esporte universitário me trouxe, seja com a equipe de Voleibol-UFAL e/ou com a Atlético Fúria. Meu carinho a todos que fizeram esta jornada mais alegre.

Agradeço ao Laboratório de Química Analítica – IFAL, com o Professor Jonas, por permitir a utilização do espaço e realização das análises do presente trabalho.

Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Sandra Helena por seus ensinamentos e apoio. Agradeço a minha coorientadora Profa. Dra. Livia Maria por toda troca nesta etapa final de graduação, mostrando que além de educadora é um ser humano incrível, que levarei em recordação para a vida.

Por fim, agradeço as minhas avós, Noemia e Palmira, *in memoriam*, por acreditarem que eu chegaria até aqui. Saibam que são a minha maior saudade por aqui e esta comemoração consigo sentir a alegria das senhoras.

RESUMO

O juazeiro (*Ziziphus joazeiro* Martius) é uma árvore típica do semiárido brasileiro, também conhecido por juá, laranjeira-de-vaqueiro, juá-fruta e juá-espinho. Há diversas formas de uso desse fruto. O córtex e as folhas do juá são ricos em saponina, sendo usado como xampu anticaspa e tônico capilar (LIMA, 1985). As raspas da entrecasca servem de sabão e dentifrício. A casca é excelente tônico capilar quando em infusão ou macerada (BARROS, 1982). A água de juá serve para amaciar e clarear a pele do rosto (BRAGA, 1960). A madeira do juazeiro apresenta alta qualidade e resistência, e, o pó do fruto é utilizado na produção de cosméticos e em formas naturais para alimentação orgânica (humana e animal). Apesar das inúmeras aplicações do juá, não foi encontrada nenhuma aplicação para a sua semente. Assim, este trabalho objetiva a pirólise da semente de juá, para a obtenção do extrato pirolenhoso, identificando as melhores condições do processo. A pirólise, consiste na degradação irreversível da matéria-prima na ausência de oxigênio, gerando compostos de cadeias menores, sendo: uma fração volátil; uma sólida, denominada biocarvão; e, uma líquida. O produto líquido da pirólise apresenta duas fases sendo uma delas o bio-óleo, também chamada de alcatrão, uma mistura multicomponente, densa e escura e com capacidade de combustão semelhante ao diesel de petróleo. A outra fase chamada de aquosa, ou extrato pirolenhoso, é proveniente de diversas reações, dentre elas, desidratação e apresenta muitos compostos oxigenados de maior polaridade que os da fase orgânica como fenóis, ácidos orgânicos, cetonas, aldeídos, dentre outros (QI, 2007). O processo de pirólise, a vácuo, foi realizado em planta piloto composta por: reator tubular de aço inoxidável; forno tubular modelo JUNG LT6 2010 de 1kW de potência com controlador de temperatura e de taxa de aquecimento JUNG J400, modelo 6.2010 de 2,5 kW; sistema de condensação, constituído por 4 condensadores de vidro ligados em série e resfriados por meio de um banho termostático, modelo TECNAL TE-18; e, bomba de vácuo FANEM. Foram realizadas análises utilizando um cromatógrafo CG/MS da Shimadzu e análise termogravimétrica em equipamento Shimadzu mod. TGA-51H. Como resultado, comprova-se que a biomassa estudada possui compostos com afinidade antimicrobiana e conferem a este produto seu potencial antifúngico e permitiu a caracterização da pirólise para uma faixa de temperatura entre 700°C~750°C.

Palavras-Chave: Juá, pirólise, sementes, óleo pirolenhoso.

ABSTRACT

The juazeiro tree (*Ziziphus joazeiro* Martius) is a typical tree of the Brazilian semi-arid region, also known as juá, laranjeira-de-vaqueiro, juá-fruta, and juá-espinho. There are various uses for this fruit. The bark and leaves of juá are rich in saponin, used as an anti-dandruff shampoo and hair tonic (LIMA, 1985). Shavings from the bark serve as soap and toothpaste. The bark is an excellent hair tonic when infused or macerated (BARROS, 1982). Juá water is used to soften and lighten facial skin (BRAGA, 1960). Juazeiro wood is of high quality and resistance, and the fruit powder is used in cosmetics production and as a natural form of organic nutrition (for both humans and animals). Despite the numerous applications of juá, no use was found for its seed. This study aims to pyrolyze the juá seed to obtain pyrolytic extract, identifying the best process conditions. Pyrolysis involves the irreversible degradation of raw material in the absence of oxygen, generating compounds with shorter chains: a volatile fraction, a solid one called biochar, and a liquid one. The liquid product of pyrolysis has two phases, one of which is bio-oil, also called tar, a dense and dark multicomponent mixture with a combustion capacity similar to petroleum diesel. The other phase, called aqueous or pyrolytic extract, comes from various reactions, including dehydration, containing many oxygenated compounds of higher polarity than those in the organic phase, such as phenols, organic acids, ketones, aldehydes, among others (QI, 2007). The vacuum pyrolysis process was carried out in a pilot plant composed of a stainless steel tubular reactor; a tubular furnace model JUNG LT6 2010 with 1 kW power, a temperature controller, and a heating rate controller JUNG J400, model 6.2010 with 2.5 kW; a condensation system consisting of 4 glass condensers connected in series and cooled by a thermostatic bath, model TECNAL TE-18; and a FANEM vacuum pump. Analyses were performed using a Shimadzu GC/MS chromatograph and thermogravimetric analysis on Shimadzu equipment mod. TGA-51H. As a result, it is confirmed that the studied biomass contains compounds with antimicrobial affinity, providing this product with its antifungal potential, and allowing the characterization of pyrolysis for a temperature range between 700°C~750°C.

Key words: Juá, pyrolysis, seeds, pyrolytic oil.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	5
2	OBJETIVOS	7
2.1	Geral.....	7
2.2	Específicos	7
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
4	METODOLOGIA	11
4.1	Caracterização da Biomassa.....	11
4.2	Processo de Pirólise.....	12
4.3	Análise Cromatográfica CG/MS	13
4.4	Análise Termogravimétrica (TG).....	14
5	RESULTADOS	15
5.1	Rendimento e análises referentes a Pirólise 1	15
5.2	Rendimento e análises referentes a Pirólise 2	17
5.3	Correlação dos produtos obtidos e caracterização da pirólise.....	19
6	CONCLUSÃO	22
7	REFERÊNCIAS	23

1. INTRODUÇÃO

Biomassa refere-se à matéria orgânica renovável derivada de plantas, resíduos agrícolas, florestais e outros materiais biológicos. Pode ser transformada em energia por meio de processos como a combustão ou a produção de biogás. A biomassa é considerada uma fonte de energia sustentável, pois, ao contrário dos combustíveis fósseis, sua queima libera apenas o carbono recentemente absorvido pelas plantas, contribuindo menos para o aumento do CO₂ na atmosfera. Nesse contexto, o aproveitamento de resíduos torna-se crucial, pois permite a transformação de subprodutos agrícolas, florestais e urbanos em fontes sustentáveis valiosas (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

A biomassa aparece como uma opção atraente de sustentabilidade, apresentando aspectos positivos no campo econômico, ambiental, político e social, para diminuir a utilização ou substituição dos combustíveis fósseis e fortalecendo a indústria química pela reutilização desses resíduos na geração de novos produtos (BISPO, 2018).

O aproveitamento de biomassa para obtenção de extrato pirolenhoso refere-se ao processo de produção desse líquido complexo obtido a partir da pirólise da biomassa, geralmente resíduos vegetais. O extrato pirolenhoso é rico em compostos químicos, como ácidos orgânicos, fenóis e aldeídos, que possuem propriedades antifúngicas. Ao utilizar esse extrato em uma abordagem sustentável e natural, proveniente de fontes renováveis, apresenta-se uma alternativa mais ecológica em comparação aos produtos químicos sintéticos. Essa prática destaca-se pela utilização eficiente de recursos naturais na busca por soluções ambientalmente amigáveis no controle de patógenos (MADANAYAKE et al., 2017).

Esta tecnologia consiste em aquecer o material em atmosfera não reativa (sem a presença de oxigênio) com temperaturas na faixa de 400 °C a 1000 °C e, tem como resultado a formação de três produtos: carvão, gases não-condensáveis (CO₂, CO, CH₄, H₂ e outros) e vapores orgânicos condensáveis, este último também conhecido como óleo pirolenhoso ou bio-óleo (ZHAO et al., 2016).

A biomassa florestal do Bioma Caatinga é de grande importância para a população da região. A Caatinga ocupa mais de 10% do território nacional, sendo considerado o bioma semiárido mais rico do mundo em biodiversidade (BRASIL, 2007).

Das espécies arbóreas, sendo o *Ziziphus joazeiro*, é um fruto típico da vegetação do semiárido nordestinos. É uma espécie de maior ocorrência nas caatingas, no Sertão e no

Agreste. Amplamente utilizada na medicina popular e na alimentação animal (COELHO et al., 2011).

Seguindo a rota de encontrar novas alternativas para a redução/substituição dos combustíveis fósseis, o presente trabalho visa, através da pirólise, caracterizar este processo e identificar os compostos presentes no óleo pirolenhoso da semente de juá. Através destas análises, foi possível identificar as possibilidades de aplicação e afinidades de comércio para o produto.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho teve como objetivo principal o estudo da pirólise da semente de juá (*Ziziphus joazeiro*), analisando quantitativamente e qualitativamente os produtos obtidos, através de análises termogravimétricas do carvão e de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, do bio-óleo, prospectando viabilidade para esta biomassa.

2.2 Específicos

- Executar a pirólise da semente de Juá, para obtenção dos seus produtos;
- Calcular o rendimento da pirólise a biomassa estudada;
- Realizar a análise termogravimétrica (TG) do carvão;
- Realizar a análise cromatográfica (GC/MS) do bio-óleo;
- Identificar, através dos resultados das análises, possíveis aplicações do bio-óleo produzido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A biomassa estudada apresenta-se de formas diversas a depender da região cultivada: na Bahia, joazeiro, juá-babão e juá-de-boi; no Ceará, joá-mirim e joazeiro; na Paraíba, joazeiro e juazeiro; em Pernambuco: juá; no Rio Grande do Norte: juazeiro; no Estado do Rio de Janeiro: juá-bravo; no Estado de São Paulo, joazeiro e em Sergipe, juazeiro (CARVALHO, 2007).

O juazeiro (*Ziziphus joazeiro*) é uma das espécies endêmica do bioma caatinga e é utilizado na medicina popular como expectorante, no tratamento de bronquites e de úlceras gástricas, na fabricação de cosméticos, xampus anticaspa e creme dental, na alimentação de animais principalmente nos períodos de seca além de apresentar importância econômica, social e ecológica (MATOS, 2002). Suas flores são importantes fontes de recurso alimentar para abelhas indígenas sem ferrão da tribo Meliponini, as quais são utilizadas na meliponicultura, sendo atividade alternativa de renda para produtores de algumas áreas de Caatinga (NADIA; MACHADO; LOPES, 2007). O seu uso em xampus deve-se à presença de saponinas em várias partes da planta, substâncias estas com efeito alopático reconhecido em vários estudos (GUSMAN; BITTENCOURT; VESTENA, 2008).

Figura 1: Fruto do juazeiro, com corte para observação da casca, polpa e semente.



Fonte: CIPREST, 2018.

A pirólise, processo utilizado para estudo da matéria, consiste na degradação irreversível da matéria-prima na ausência de oxigênio, ocorre em temperaturas moderadas a altas (entre 450 e 700°C), gerando compostos de cadeias menores, sendo: uma fração volátil

(gases não-condensáveis ricos em hidrocarbonetos); uma sólida, denominada carvão; e, uma líquida (bio-óleo) (SPEIGHT, 2008).

Este processo se destaca quanto à versatilidade nas aplicações e custos relativamente baixos, quando comparado a outros processos. As composições dos produtos obtidos, especialmente da fase líquida, e suas propriedades dependem intimamente da matéria-prima utilizada, do tipo e condições do processo – temperatura, taxa de aquecimento, entre outras – e equipamento empregados, além da eficiência da coleta dos produtos. Seu rendimento em produtos líquidos pode ser considerado elevado dando a este processo um grande interesse industrial (BRIDGEWATER, 2004).

Bio-óleo é o termo dado ao líquido marrom-escuro obtido na pirólise da biomassa. Este líquido não é o produto do equilíbrio termodinâmico, mas é produzido por resfriamento rápido dos produtos gasosos. O líquido também é composto por alguns fragmentos de celulose, hemicelulose e lignina, que foram capazes de atravessar o ambiente de pirólise por volatilização ou por fazer parte de uma gota líquida pequena o suficiente para ser arrastada do reator (BERTON, 2012).

Carvão é o resíduo sólido, rico em carbono, resultante da pirólise da biomassa. O carvão pode ser usado como um combustível de baixo teor, e como um aditivo de solo para tornar a terra fértil, simultâneo com o sequestro de carbono. Os produtos não condensáveis da reação de pirólise envolvem principalmente gases, como CO, CO₂, CH₄ e alguns hidrocarbonetos (SCHRÖPFER, 2018).

A qualidade e a proporção de formação dos produtos da pirólise dependem do método utilizado, dos parâmetros pirolíticos, além das características do material. As variáveis do processo que influenciam diretamente nos resultados são a temperatura máxima, tempo de residência da amostra no ambiente de degradação térmica, taxa de aquecimento, pressão interna do forno, tipo de atmosfera e utilização de catalisadores. A taxa de aquecimento apresenta grande influência nos resultados, uma vez que um rápido aquecimento favorece a produção de gases e bio-óleo e, prejudica a produção de carvão (FONSECA et al., 2020).

A biomassa lignocelulósica é constituída de celulose, hemicelulose, lignina, pequenas quantidades de outras substâncias orgânicas chamadas de extrativos (geralmente pequenas moléculas orgânicas ou polímeros) e cinzas (óxidos inorgânicos originados da degradação dos minerais da biomassa original) (ARNOLD et al., 2017).

Na Tabela 1, alguns componentes da biomassa e os produtos de pirólise foram demonstrados com suas aplicações no mercado e faixa de degradação. Destacando os fenóis que são de grande interesse da indústria farmacêutica.

Tabela 1: Principais componentes da biomassa e seus produtos de pirólise.

Constituinte (temperatura de degradação)	Produtos da pirólise	Exemplos de aplicação no mercado dos produtos químicos
Hemicelulose (150-300 °C)	Ácido acético, furfural, furano, furanona, metanol, formaldeído, hidroxiacetaldeído, cetonas, lactonas, açúcares, substâncias húmicas.	Alimentos, produtos de limpeza, acetato de vinila, ácido e anidrido acético, ésteres, solventes, resinas, adesivos, aromatizantes, precursores químicos.
Celulose (200-400 °C)	Levoglicosano, hidroxiacetaldeído, furfural, hidroximetilfurfural, furano, c1-c4 oxigenados (metanol, formaldeído, ácido fórmico, cetonas, acetol, lactonas, etc).	Glicose, polímeros, antibióticos.
Lignina (150-900 °C)	Guaiacóis, siringóis, catecóis, fenol, alquil-fenóis, metanol, aromáticos oxigenados, furfural, ácido acético, formaldeído, ácido fórmico, cetonas, lactonas.	Química fina, fármacos, aromatizantes, alimentos, perfumes, adesivos, resinas, plásticos, aditivos para combustíveis, solventes, combustíveis, anticongelantes, e desnaturantes.

Fonte: ARNOLD et al., 2017.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada para a execução deste trabalho, onde foi iniciado pelo preparo da biomassa, realização das pirólises e análises dos produtos obtidos.

4.1 Preparo da Biomassa

O juá, fruto típico da caatinga, foi coletado na região de Piranhas, município de Alagoas, a cerca de 270km da capital alagoana, localizada no sertão alagoano. Na cultura local, o fruto é utilizado para a produção de xaropes e medicina caseira.

No presente trabalho, o foco da pesquisa foi voltado para o estudo e reaproveitamento da semente, que comumente fora descartada como resíduo. Para a obtenção do produto mostrado na Figura 2, o fruto passou pelos processos de limpeza e secagem. Resultando em um material sólido, de formato oval, rígido, cor marrom e com dimensão média de 10mm x 5mm.

No processo de lavagem, removeu-se a casca, polpa e todo material residual da coleta (areia e pedregulhos), restando o material desejado: a semente.

O processo de secagem foi realizado em uma mufla no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos – LASSOP, ocorreu à 105°C durante 24h, com objetivo de remover a umidade das sementes.

Figura 2: Sementes do juá, após processo de limpeza e secagem.



Fonte: Autor, 2023.

4.2 Processo de Pirólise

Andrade et al. (2017), em seu estudo, utilizaram como estratégia para a pirólise do endocarpo do coco, quatro temperaturas para avaliar o rendimento do carvão através do gradiente de temperatura das pirólises realizadas. Utilizando como princípio as semelhanças existentes nas características do endocarpo do coco e a semente de juá, foi definido a realização de duas pirólises, em temperaturas distintas, como base de comparação dos rendimentos obtidos.

- Pirólise 1:
 - Temperatura da pirólise: 450°C;
 - Taxa de aquecimento: 10°C/min;
 - Tempo de reação: 120min;
 - Massa de semente: 300g.

- Pirólise 2:
 - Temperatura da pirólise: 600°C;
 - Taxa de aquecimento: 10°C/min;
 - Tempo de reação: 120min;
 - Massa de semente: 300g.

A pirólise a vácuo, foi realizada em planta piloto, esquema demonstrado na Figura 3, composta por: reator tubular de aço inoxidável; forno tubular modelo JUNG LT6 2010 de 1kW de potência com controlador de temperatura e de taxa de aquecimento JUNG J400, modelo 6.2010 de 2,5 kW; sistema de condensação, constituído por 4 condensadores de vidro ligados em série e resfriados por meio de um banho termostático, modelo TECNAL TE-18; e, bomba de vácuo FANEM.

Figura 3: Esquema de uma planta de pirólise, contendo: reator, condensadores e bomba a vácuo.



Fonte: Autor, 2023.

4.3 Análise Cromatográfica CG/MS

Após o processo de pirólise, foram realizadas análises do bio-óleo utilizando um cromatógrafo CG/MS da Shimadzu, conforme Figura 4. A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) é resultado da combinação de uma técnica de separação com uma técnica de identificação e quantificação de compostos orgânicos, voláteis e semivoláteis.

Figura 4: Cromatógrafo CG/MS da Shimadzu.



Fonte: Autor, 2023.

A identificação e caracterização do bio-óleo foi realizado no Laboratório de Química Analítica – Instituto Federal de Alagoas (IFAL), em um equipamento Shimadzu modelo GCMS-QP2010S, utilizando uma coluna DB-5, com um comprimento de 30m, diâmetro de 0,25mm com thickness de 0,25 μ L. Os dados obtidos foram processados pelo software GCMS-Solution (Shimadzu) e utilizada a biblioteca NIST-08 para identificação das espécies químicas.

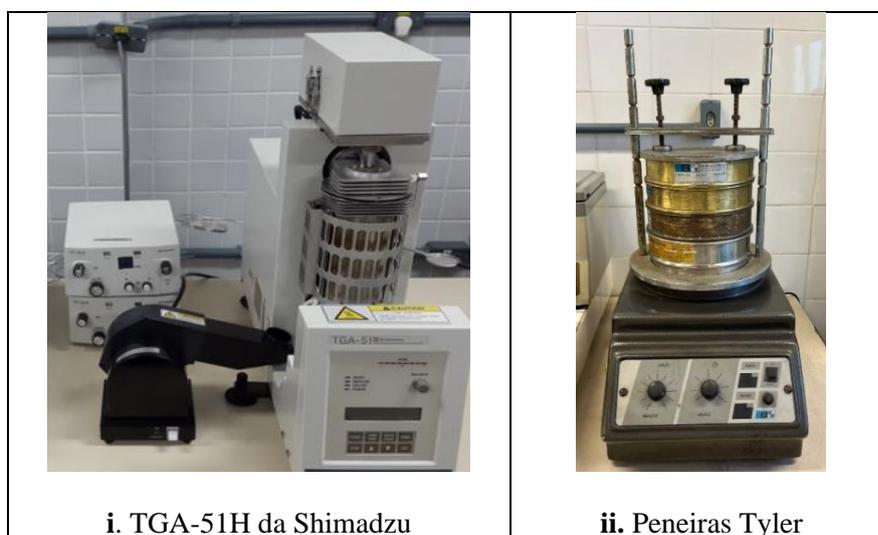
4.4 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas da biomassa foram realizadas em uma termobalança (Shimadzu mod. TGA-51H). Onde, pesou-se 0,910g da amostra da Pirólise 1 e 0,850g referente a Pirólise 2, sendo aquecidas entre 25 e 900 °C, à taxa de aquecimento de 10°C·min⁻¹, em forno com atmosfera de nitrogênio (vazão média de 50 mL·min⁻¹), utilizando-se cadinhos de platina.

Para a realização da análise, o carvão foi triturado, em prensa mecânica, até obtenção de granulometria igual ou superior à 100 *mesh*, obtida em sistema de peneiras Tyler, ou seja, partículas maiores que 0,149 mm. Sólidos com granulometria baixa podem interferir na leitura por oferecer resistência à análise.

A Figura 5 apresenta uma vista do equipamento TGA-51H da Shimadzu, utilizado para a análise termogravimétrica e o sistema utilizado para obtenção da faixa granulométrica das partículas de semente de juá. Realizados no Laboratório de Química Analítica – Instituto Federal de Alagoas (IFAL).

Figura 5: Equipamentos para realização da análise termogravimétrica.



i. TGA-51H da Shimadzu

ii. Peneiras Tyler

Fonte: Autor, 2023.

5. RESULTADOS

Após a realização das duas pirólises, foi possível calcular o rendimento mássico do carvão e bio-óleo, obtendo o percentual de gases através da relação de massa inicial (300g). O resultado das análises realizadas, TG e CG/MS, estão descritos e correlacionados, para caracterização da pirólise estudada.

5.1 Rendimento e análises referentes a Pirólise 1 (450°C):

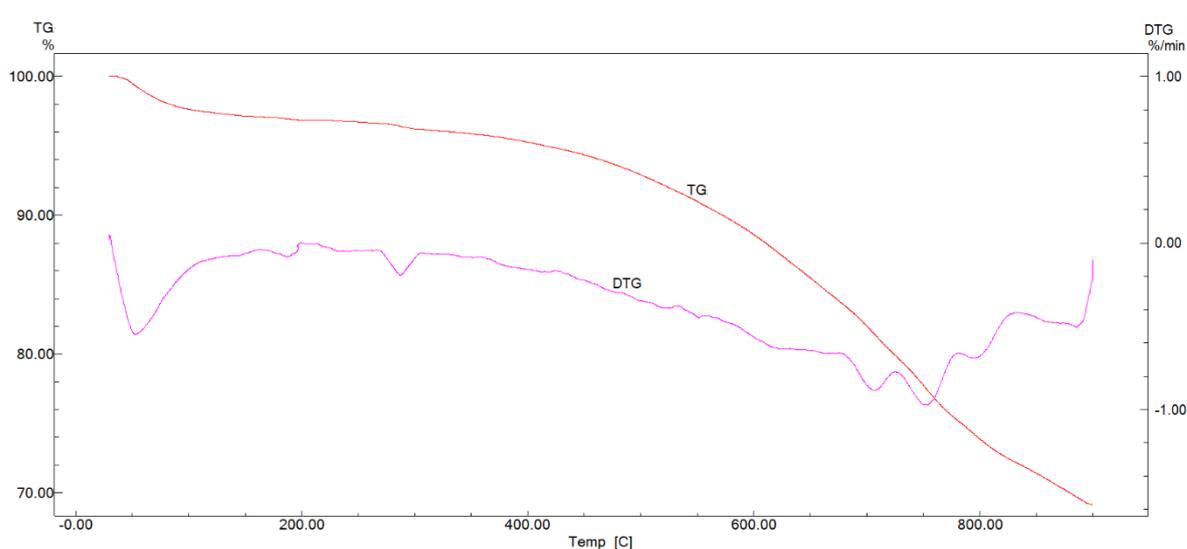
Com o material seco foi realizada a primeira pirólise, conforme os parâmetros descritos na metodologia. O rendimento para esta pirólise está demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2: Rendimento da Pirólise 1.

Parâmetros	Produto	Massa	Percentual
Temperatura: 450°C	Bio-óleo	160,8g	53,6%
Taxa de aquecimento: 10°C/min			
Tempo de reação: 120 min	Carvão	90,8g	30,3%
	Gases	48,4g	16,1%
Massa de semente: 300g			

Fonte: Autor, 2023.

Através da análise termogravimétrica (TG) do carvão, a Figura 6 apresenta as curvas TG/DTG, onde a curva TG demonstra que com o aumento da temperatura, ocorre maior degradação mássica da matéria. A curva DTG apresenta os picos de perda de massa conforme o aumento da temperatura, a eliminação de umidade residual ocorre na faixa de 100°C, Hemicelulose próximo a 150°C, Celulose próximo a 200°C e Lignina entre 700°C~750°C.

Figura 6: Análise Termogravimétrica do carvão da Pirólise 1 (450°C).

Fonte: Autor, 2023.

Foi realizada Análise Cromatográfica CG/MS para avaliar os compostos presente no bio-óleo e servir como base de comparação para posteriores pirólises em condições distintas. Resultado demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3: Análise Cromatográfica CG/MS da Pirólise 1 (450°C).

Pico	R.Tempo	Área	Area (%)	Altura	Nome
1	3.849	75183	1.51	43124	Furfural
2	3.951	177118	3.56	29390	Furfural
3	8.915	433242	8.71	64097	Phenol
4	9.735	75777	1.52	22246	2-Furanmethanol, tetrahydro-
5	10.328	144068	2.90	29303	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
6	11.294	91480	1.84	24492	Phenol, 2-methyl-
7	11.963	458357	9.22	91460	p-Cresol
8	12.263	1160438	23.34	260050	Phenol, 2-methoxy-
9	15.233	453832	9.13	166083	Creosol
10	17.455	201985	4.06	84994	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
11	17.544	58944	1.19	20217	Undecane, 3,8-dimethyl-
12	19.216	491591	9.89	231680	Phenol, 2,6-dimethoxy-
13	21.405	212352	4.27	93594	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
14	23.095	84597	1.70	41916	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
15	23.190	135694	2.73	59991	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
16	34.362	183153	3.68	54809	cis-Vaccenic acid
17	38.380	82480	1.66	34620	Oleoyl chloride
18	38.855	65871	1.33	34878	9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-
19	38.913	224519	4.52	104219	13-Octadecenal, (Z)-
20	39.498	160664	3.23	77875	Bis(2-ethylhexyl) phthalate
		4971345	100.00	1569038	

Fonte: Autor, 2023.

5.2 Rendimento e análises referentes a Pirólise 2 (600°C):

Para a segunda pirólise, realizada em parâmetros idênticos a Pirólise 1, exceto a temperatura, executada em 600°C, o rendimento foi demonstrado na Tabela 4.

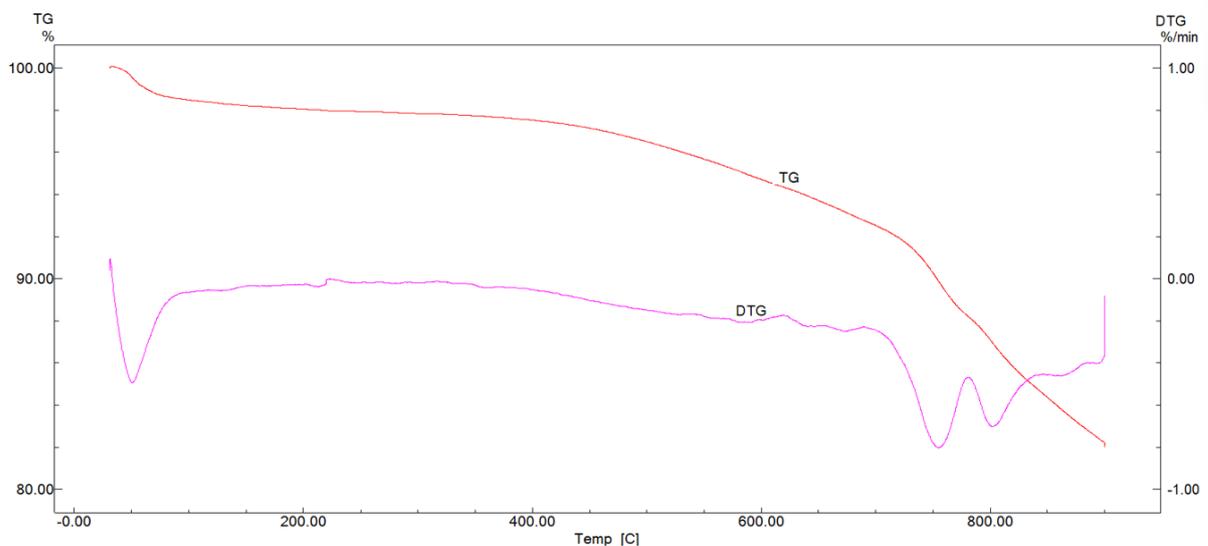
Tabela 4: Rendimento da Pirólise 2.

Parâmetros	Produto	Massa	Percentual
Temperatura: 600°C	Bio-óleo	150,1g	50,0%
Taxa de aquecimento: 10°C/min	Carvão	79,7g	26,6%
Tempo de reação: 120 min	Gases	70,4g	23,4%
Massa de semente: 300g			

Fonte: Autor, 2023.

Através da análise termogravimétrica (TG) do carvão, a Figura 7 apresenta as curvas TG/DTG, onde a curva TG demonstra a degradação mássica da matéria conforme o aumento de temperatura. A curva DTG foi possível identificar que a eliminação de umidade residual ocorre próximo a 100°C, Hemicelulose próximo a 150°C, Celulose próximo a 200°C e Lignina entre 700°C~750°C.

Figura 7: Análise Termogravimétrica da Pirólise 2 (600°C).



Fonte: Autor, 2023.

Corroborando com a Tabela 1 e a Figura 6, a Figura 7 apresenta faixas percentuais de perda de massa em relação a temperatura, bem próximas aos dados obtidos na análise termogravimétrica do carvão da Pirólise 1. Caracterizando a melhor faixa operacional de temperatura para a pirólise da semente do Juá entre 700°C~750°C.

Tabela 5: Análise Cromatográfica CG/MS da Pirólise 2 (600°C).

Pico	R.Tempo	Área	Área (%)	Altura	Nome
1	4.051	679966	6.74	75299	Furfural
2	8.963	715680	7.09	108791	Phenol
3	9.769	117346	1.16	34579	2-Furanmethanol, tetrahydro-
4	10.377	367477	3.64	86891	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
5	12.003	394744	3.91	77034	p-Cresol
6	12.285	1162935	11.53	309653	Phenol, 2-methoxy-
7	12.441	463467	4.59	109611	Pentanal
8	15.139	351072	3.48	65597	2(3H)-Furanone, 5-ethylidihydro-
9	15.248	583044	5.78	210713	Creosol
10	15.421	777805	7.71	160510	Catechol
11	15.842	329946	3.27	85016	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
12	16.205	178447	1.77	57264	2,3-Anhydro-d-mannosan
13	16.795	97274	0.96	34168	1,3-Di-O-acetyl-.alpha.-.beta.-d-ribopyranose
14	16.964	102481	1.02	46984	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-
15	17.410	152607	1.51	55048	1-Octen-1-ol, acetate
16	17.463	338635	3.36	128254	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
17	17.782	214754	2.13	68511	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
18	18.031	80446	0.80	33797	.beta.-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate
19	18.295	69266	0.69	32713	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-
20	18.765	73171	0.73	16235	6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol
21	19.144	125440	1.24	46502	1,4-Benzenediol, 2-methyl-
22	19.227	707859	7.02	322505	Phenol, 2,6-dimethoxy-
23	20.351	106567	1.06	40309	3-Methoxy-4-[3-oxo-3-(pyrrolidin-1-yl)propoxy]benzaldehyde
24	20.758	145871	1.45	43128	CH ₃ C(O)CH ₂ CH ₂ OH
25	21.412	320352	3.18	139505	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
26	21.565	105585	1.05	26647	trans-Isoeugenol
27	22.098	53637	0.53	25788	3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane
28	23.100	130205	1.29	62005	5-tert-Butylpyrogallol
29	23.199	267730	2.65	130407	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
30	23.504	205738	2.04	65034	1,3-Di-O-acetyl-.alpha.-.beta.-d-ribopyranose
31	24.569	60480	0.60	26017	4-Octanol, 7-methyl-, acetate
32	27.897	180510	1.79	81096	Desaspidinol
33	31.041	50151	0.50	19690	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a:1',2'-d]pyrazine
34	34.360	248471	2.46	84713	cis-10-Nonadecenoic acid
35	39.498	130082	1.29	64896	Bis(2-ethylhexyl) phthalate
		10089241	100.00	2974910	

Fonte: Autor, 2023.

A segunda pirólise apresentou uma temperatura mais aproximada da faixa indicada pela TG para a biomassa estudada e foi realizada a análise cromatográfica CG/MS para

avaliar os compostos presentes no bio-óleo e possibilitar uma avaliação mais precisa da afinidade para utilização desse bio-óleo. Resultado demonstrado na Tabela 5.

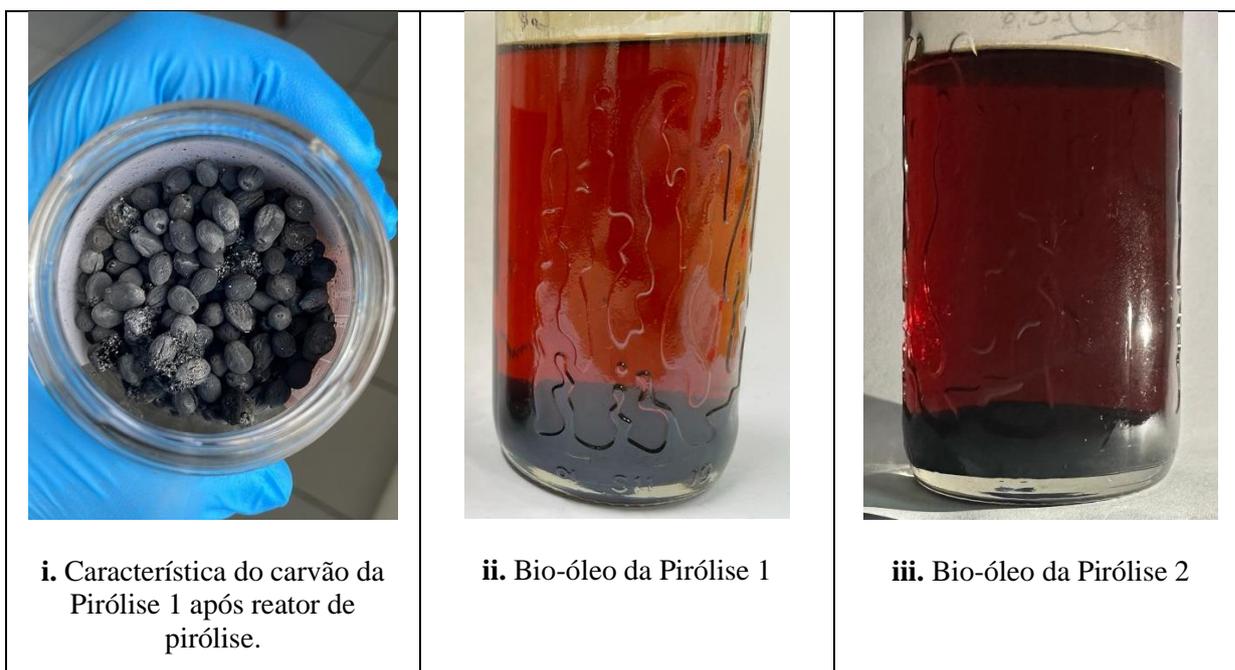
5.3 Correlação dos produtos obtidos e caracterização da pirólise

Analisando valores percentuais dos rendimentos obtidos, percebe-se através da diminuição percentual do carvão (de 30,26% para 26,57%), que houve uma maior perda de massa e conseqüente maior extração de compostos da biomassa.

Ao avaliar o percentual de bio-óleo e carvão, observa-se uma elevação de produto gasoso e leve diminuição de bio-óleo, relacionado a volatilidade dos compostos extraídos, taxa de resfriamento e vácuo produzido, influenciando na velocidade em que os gases percorrem os condensadores.

A Figura 8 apresenta uma imagem do carvão produto da Pirólise 1, onde se assemelha ao carvão obtido na Pirólise 2, além das frações líquidas obtidas (bio-óleo). O bio-óleo da Pirólise 1 apresenta coloração mais clara e 3 fases visivelmente perceptíveis: pequena linha mais escura na parte superior, indicando a umidade residual; a parte majoritária, que representa o extrato e a parte inferior, mais densa, o alcatrão. Na Pirólise 2, o bio-óleo obtido apresenta uma coloração escura, que dificulta a observação dessas fases. Diferença de coloração observada através do aumento da concentração de alcatrão, resultante do aumento de temperatura empregado na segunda pirólise.

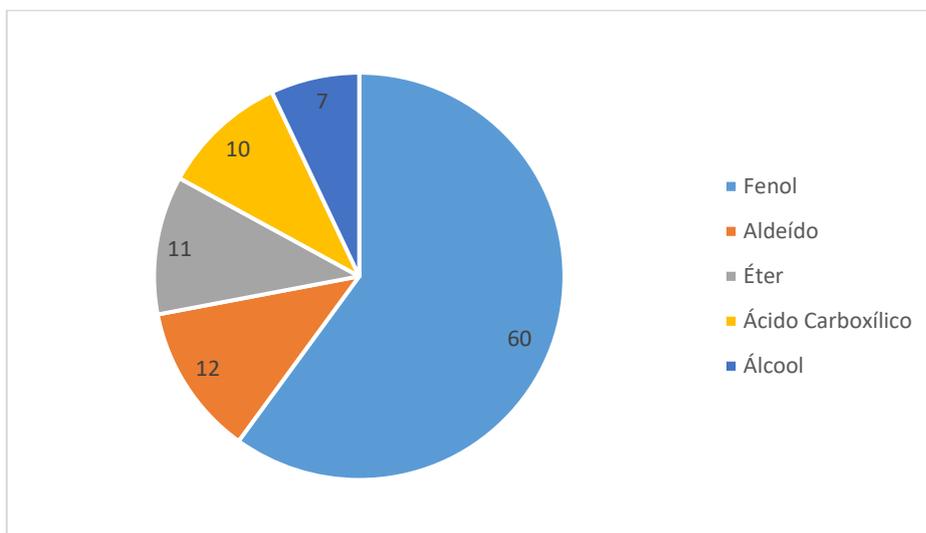
Figura 8: Produtos obtidos nas Pirólises



Fonte: Autor, 2023.

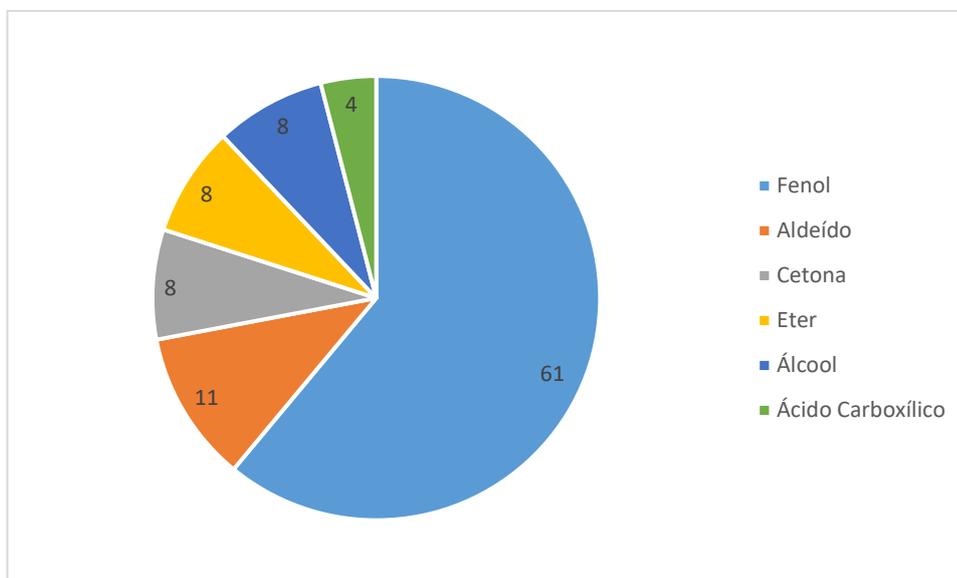
A Figura 9 e a Figura 10 ilustram o resultado obtido na Análise Cromatográfica CG/MS, em ordenação dos grupos funcionais de compostos, através das áreas relativas (%).

Figura 9: Área relativa (%) presente na Análise Cromatográfica CG/MS da Pirólise 1.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 10: Área relativa (%) presente na Análise Cromatográfica CG/MS da Pirólise 2.



Fonte: Autor, 2023.

Ao analisar as duas figuras, foi observado que o extrato pirolenhoso resultante da pirólise da semente de Juá apresenta compostos fenólicos (aproximadamente 60% para ambas as pirólises). Apesar do percentual de fenol ser equiparado no bio-óleo das duas pirólises, foi observado que o aumento de temperatura aplicado na pirólise 2, resultou na obtenção de cetona e ácido carboxílico. Os fenóis, carbonilas e ácidos orgânicos são compostos com

afinidade antimicrobiana e conferem a este produto um potencial antifúngico (HIMMELBLOOM; VITT; CRAPO, 2001).

Outro fator observado nos compostos presentes nas análises cromatográficas do bio-óleo é a presença de 15 compostos a mais, na pirólise 2. Resultante do aumento de temperatura e o processo ser realizado numa faixa de temperatura mais alta, onde ocorreu uma maior degradação térmica. Com isso, se a pirólise for realizada na faixa de temperatura, conforme as curvas da TG demonstraram (700°C~750°C), será obtido um maior número de compostos e maior concentração de alcatrão.

Os compostos fenólicos englobam desde moléculas simples até outras com alto grau de polimerização. Estão presentes nos vegetais na forma livre ou ligados a açúcares (glicosídeos) e proteínas. Tendo em vista os indícios de problemas que podem ser provocados pelo consumo de antioxidantes sintéticos, as pesquisas têm-se dirigido no sentido de encontrar produtos naturais com atividade antioxidante os quais permitirão substituir os sintéticos ou fazer associações entre eles (SOARES, 2002).

6. CONCLUSÃO

A caracterização da pirólise da semente do Juá (*Ziziphus joazeiro Martius*) foi definida através das análises termogravimétricas (TG) dos produtos sólidos (carvão) de pirólises em temperaturas de 450°C e 600°C, onde as análises, do material estudado, apresentaram mesma faixa para melhor aproveitamento de degradação térmica da biomassa, que foi entre 700°C~750°C. Ao analisar o bio-óleo produzido, através da cromatografia, CG/MS, foi identificado alto teor de fenóis presente no bio-óleo, identificando afinidade para utilização antifúngica, mesmo fora da faixa de temperatura indicada pela análise termogravimétrica dos carvões.

Como sugestão de trabalhos futuros, é proposto: realizar nova pirólise na faixa de temperatura identificada pelas análises termogravimétricas dos carvões (700°C~750°C) e avaliar os novos compostos apresentados na análise cromatográfica do bio-óleo obtido; realizar testagem laboratorial para comprovar afinidade antifúngica.

Ao finalizar este trabalho, foi possível agregar conhecimento acerca de pirólise e entender a influência dos parâmetros utilizados. Também foi satisfatório o aprofundamento em assuntos ambientais como o reaproveitamento de resíduos e a possibilidade de agregar valor a um material inutilizável da região.

7. REFERÊNCIAS

- ANDRADE, R. G. S. A.; MELO, K. R. B.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; MEILI, L.; "CARACTERIZAÇÃO DO BIOCÁRVÃO OBTIDO A PARTIR DA PIRÓLISE DO ENDOCARPO DO COCO (COCOS NUCIFERA L.)", p. 1522-1527 . In: **Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica** [=Blucher **Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n.4]. ISSN Impresso: 2446-8711. São Paulo: Blucher, 2017.
- ARNOLD, S.; MOSS, K.; HENKEL, M.; HAUSMANN, R. Biotechnological Perspectives of Pyrolysis Oil for a Bio-Based Economy. *Trends Biotech.*, 35, 925-936, 2017.
- BERTON, R. P. **Análise Teórica Comparativa de Eficiência Energética de Sistemas Integrados para Pirólise Rápida de Biomassa**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas-SP, 2012.
- BISPO, M. D. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais de coco e de café através da pirólise: caracterização da fração líquida e aplicação analítica do biochar do coco**. Tese de doutorado. UNIT. Pós-graduação em Biotecnologia Industrial. Aracaju, 2018.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Mapa de cobertura vegetal dos Biomas brasileiros**. Brasília, 2007. 17 p.
- BRIDGEWATER, T. Biomass for Energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. Volume 86, 1755-1768, 2006.
- CARVALHO, P. E. R. Juazeiro (*Ziziphus joazeiro*). EMBRAPA - **Circular Técnica**, v 139, 2007, 1ª ed.
- COELHO, M; MAIA, S; OLEIVEIRA, A. K; DIÓGENES, F. Atividade alelopática de extrato de sementes de juazeiro. **Horticultura Brasileira**, v. 29, n. 1, p. 108–111, jan. 2011.
- CORMOS, C. C. Assessment of coal and sawdust co-firing power generation under oxy-combustion conditions with carbon capture and storage. **Journal of Cleaner Production**, 2017, v. 142, p. 3527–3535.
- FONSECA, C; OLIVEIRA, E; CALEGARI, L; PIMENTA, A. S; SOUZA, P. F; JÚNIOR, D. S. C. Potencial energético do carvão do *Ziziphus joazeiro* (Martius) e da *Prosopis juliflora* (Sw.) DC.. **Ciência Florestal**, v. 30, n. 3, p. 613–619, jul. 2020.
- FUKASAWA, T; Horigome, A; TSU, T; KARISMA, A. D; MAEDA, A; HUANG, A; FUKUI, K. Utilization of incineration fly ash from biomass power plants for zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal treatment. **Fuel Processing Technology**, 2017, v. 167, p. 92–98.
- GUSMAN, G; BITTENCOURT, A; VESTENA S. Alelopatia de *Baccharis dracunculifolia* DC. sobre a germinação e desenvolvimento de espécies cultivadas. **Acta Scientiarum** 2008. 30: 119-125.

HIMMELBLOOM, B. H.; VITT, S. M.; CRAPO, C. A. **Inhibition of *Listeria Innocua* and *L. Monocytogenes* in a Laboratory Medium and Cold-Smoked Salmon Containing Liquid Smoke**. Fishery Industrial Technology Center – University of Alaska Fairbanks. Kodiak, 2001.

MATOS, F. J. A. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas**. Nova Odessa: Plantarum, 2002. 512 p.

MADANAYAKE, B; GAN, S; EASTWICK, C; KIAT, H. Biomass as an energy source in coal co-firing and its feasibility enhancement via pre-treatment techniques. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 287–305, 2017.

NADIA, T. L.; MACHADO, I. C.; LOPES, A. V. Fenologia reprodutiva e sistema de polinização de *Ziziphus joazeiro* Mart. (Rhamnaceae): atuação de *Apis mellifera* e de visitantes florais autóctones como polinizadores. **Acta Botanica Brasilica** 2007, 21: 835-845.

SCHRÖPFER, S. B. **Influência das condições de operação da pirólise à vácuo da casca de arroz nas características do biocarvão**. Dissertação de mestrado. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. São Leopoldo, 2018.

SILVA, C. M. S; CARNEIRO, A. C. O; VITAL, B. R; FIGUERÓ, C. G; FIALHO, L. F; MAGALHÃES, M. A; CARVALHO, A. G; CÂNDIDO, W. L. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. August 2017, p. 2426–2432.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista De Nutrição**, 15(1), 71–81, 2002.

SPEIGHT, J. G. **Synthetic Fuel Handbook: Properties, Process and Performance**. Nova Iorque: Mc Graw Hill, 2008. p. 236-241.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 2016.

ZHAO, Y; FENG, D; ZHANG, Y; HUANG, Y; SUN, S. Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar. **Fuel Processing Technology**, v. 141, p. 54–60, 2016.