

## Efeito da temperatura no rendimento dos produtos de pirólise de torta de macaúba e composição do bio-óleo

Carla Rhaira Teófilo<sup>1</sup>, Ana Paula Andrade Gândara<sup>1</sup>, Tiago José Pires de Oliveira<sup>1</sup>, Zuy Maria Magriotis<sup>1\*</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Lavras

\*zuy@ufla.br

### Resumo-Abstract

RESUMO – A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma matéria-prima promissora para produção de biodiesel. No entanto, no processo de extração do óleo são geradas grandes quantidades de resíduos. A pirólise é um processo de conversão termoquímica que pode ser utilizado para agregar valor a estes resíduos. O rendimento e a composição dos produtos da pirólise são influenciados por diversos fatores. Entretanto, a temperatura é o parâmetro que mais influencia. Assim, o objetivo neste trabalho foi avaliar o efeito da temperatura no rendimento dos produtos da pirólise da torta de macaúba e na composição do bio-óleo. A torta de macaúba foi caracterizada por análise imediata, análise química estrutural e análise termogravimétrica. Os ensaios de pirólise foram conduzidos nas temperaturas de 400°C e 600°C e o bio-óleo foi caracterizado por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS). Os principais compostos identificados no bio-óleo foram cetonas, furanos e fenóis. A torta de macaúba mostrou-se adequada para o processo de pirólise e os produtos obtidos apresentam importantes aplicações industriais.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica; Macaúba; GC/MS.

ABSTRACT - Macauba (*Acrocomia aculeata*) is a promising raw material for biodiesel production. However, in the process of extracting the oil large amounts of waste are generated. Pyrolysis is a thermochemical conversion process that can be used to add value to these wastes. The yield and composition of the pyrolysis products are influenced by several factors. Yet, temperature is the parameter that most influences. Thus, the objective of this work was to evaluate the effect of temperature on the yield of the pyrolysis products of the macauba cake and on the bio-oil composition. The macauba cake was characterized by proximate analysis, structural chemical analysis and thermogravimetric analysis. The pyrolysis tests were conducted at temperatures of 400°C and 600°C and the bio-oil was characterized by gas chromatography coupled mass spectrometry (GC/MS). The main compounds identified in the bio-oil were ketones, furans and phenols. The macauba cake proved to be adequate for the pyrolysis process and the obtained products present important industrial applications.

Keywords: Lignocelulosic biomass; Macauba; GC/MS.

### Introdução

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma matéria-prima promissora para produção de biodiesel no Brasil, uma vez que a produtividade de óleo é elevada e não compete com as fontes de alimento. A produção de óleo de macaúba é de 4 a 6 t ha<sup>-1</sup> sendo superior a produção de óleo de soja, principal matéria-prima utilizada para produção de biodiesel no Brasil, que é de 0,56 t ha<sup>-1</sup> [1,2].

No processo de extração do óleo são geradas grandes quantidades de resíduos incluindo casca, torta de polpa, endocarpo e torta de amêndoa [3]. Estima-se que a produção anual de torta de polpa e amêndoa pode chegar a 10 t ha<sup>-1</sup> e 1,7 t ha<sup>-1</sup>, respectivamente [4]. Agregar valor a estes resíduos é fundamental para tornar a produção de biodiesel de óleo de macaúba um processo econômico e sustentável.

Os principais processos de conversão de biomassa podem ser divididos em processos termoquímicos e bioquímicos. Os processos termoquímicos são

preferenciais, pois o tempo de conversão da biomassa é menor [5].

A pirólise é um processo de conversão termoquímica que ocorre na ausência de oxigênio e o calor é utilizado para degradar a biomassa em produtos líquidos (bio-óleo), sólidos (biocarvão) e gasosos [6]. O bio-óleo é constituído por diversos compostos incluindo ácidos, aldeídos, fenóis, álcoois, furanos, piranos, éteres, ésteres e açúcares [7]. Estes compostos podem ser extraídos do bio-óleo e utilizados para obtenção de produtos de maior valor agregado, como, biocombustíveis, fármacos, polímeros e resinas [8, 9, 10]. O biocarvão é constituído, principalmente, de carbono e pode ser aplicado em solos para auxiliar na nutrição das plantas e também pode ser utilizado como adsorvente de contaminantes [11]. Os gases são constituídos por compostos como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e pode ser utilizado para queima, aquecimento do gás inerte utilizado na pirólise ou pode ser retornado ao reator e utilizado como gás transportador [12].

O rendimento e composição dos produtos da pirólise são influenciados por diversos fatores, tais como, temperatura de reação, taxa de aquecimento, tempo de residência dos vapores, tamanho da partícula de biomassa e composição da biomassa [13]. A temperatura é o parâmetro que mais influencia no rendimento e composição dos produtos de pirólise [14, 15] e estudar a sua influência é fundamental para obter melhor desempenho do processo de pirólise. Desse modo, o objetivo neste trabalho foi avaliar a influência da temperatura de reação na pirólise da torta de macaúba.

## Experimental

### Preparo e caracterização da torta de macaúba

A torta de macaúba foi fornecida pelo grupo de pesquisa G-Óleo da Universidade Federal de Lavras. Esta foi moída em moinho de facas, lavada com hexano:metanol (2:1) para extração do óleo residual e, após seca, peneirada utilizando um conjunto de peneiras granulométricas.

Os teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas da torta de macaúba foram determinados por análise imediata de acordo com a norma ASTM D1762-84 [16].

A análise de extrativos foi realizada por meio de três extrações utilizando como solventes tolueno: álcool etílico (2: 1), álcool etílico e água quente, de acordo com a norma TAPP1 204 OM-88 [17], substituindo o solvente benzeno: álcool etílico por tolueno: álcool etílico.

O teor de lignina insolúvel (Klason) foi obtido de acordo com a metodologia de Gomide e Demuner [18] e o teor de lignina solúvel em ácido sulfúrico foi determinado de acordo com a metodologia de Goldschimid [19].

O teor de holocelulose foi determinado de acordo com a metodologia proposta por Browning [20]. O teor de celulose foi determinado de acordo com a metodologia de Kennedy, Philips e Willians [21]. Já o teor de hemiceluloses foi obtido por diferença.

O perfil de decomposição térmica da torta de macaúba foi avaliado por TG/DTG em um analisador Shimadzu DTG-60H da temperatura ambiente até 900°C, empregando taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup> sob fluxo de N<sub>2</sub> a 50 mL min<sup>-1</sup>.

### Processo de pirólise

A pirólise da torta de macaúba foi realizada em um reator de contracorrente, granulometria da biomassa de 0,106 a 0,250 mm, temperatura de 400°C e 600°C, vazão de N<sub>2</sub> de 500 mL min<sup>-1</sup> e taxa de alimentação da biomassa ao reator de 0,06 kg h<sup>-1</sup>. A biomassa foi seca a 60°C por 15 horas antes dos ensaios de pirólise. Os vapores produzidos na pirólise foram condensados a 4°C.

O bio-óleo e o biocarvão foram pesados em uma balança analítica e o rendimento dos produtos foi determinado com relação à massa de biomassa pirolisada, de acordo com as equações 1 a 3. O rendimento de gás foi obtido por diferença.

$$\eta_{\text{bio-óleo}} = \frac{m_{\text{bio-óleo}}}{m_{\text{biomassa}}} \quad (1)$$

$$\eta_{\text{carvão}} = \frac{m_{\text{carvão}}}{m_{\text{biomassa}}} \quad (2)$$

$$\eta_{\text{gases}} = \frac{m_{\text{biomassa}} - m_{\text{bio-óleo}} - m_{\text{carvão}}}{m_{\text{biomassa}}} \quad (3)$$

Nas equações 1 a 3,  $\eta_{\text{bio-óleo}}$ ,  $\eta_{\text{carvão}}$  e  $\eta_{\text{gases}}$  referem-se ao rendimento de bio-óleo, biocarvão e gás, respectivamente.  $m_{\text{biomassa}}$ ,  $m_{\text{bio-óleo}}$  e  $m_{\text{carvão}}$  são a massa de biomassa pirolisada, massa de bio-óleo e massa de biocarvão, respectivamente.

### Caracterização do bio-óleo

Os compostos presentes no bio-óleo foram identificados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS) do tipo quadrupolo, modelo 7890A/5975C (Agilent) em triplicata. A coluna utilizada para as análises foi HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e gás de arraste He (99,999) com fluxo de 1,56 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura do injetor foi mantida a 300°C. A razão split foi de 10:1. A temperatura inicial do forno foi mantida a 40°C, seguida de uma rampa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup> até 250°C, onde permaneceu por 10 minutos. Os compostos presentes no bio-óleo foram identificados por meio da biblioteca NIST versão 2.0 com índice de similaridade maior que 60%. Antes das análises, os compostos presentes no bio-óleo foram extraídos utilizando clorofórmio. A fase do clorofórmio foi retirada utilizando uma seringa de vidro. As amostras foram filtradas com filtro de seringa PTFE hidrofóbico antes de serem transferidas para o vial. As análises de GC/MS foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras.

## Resultados e Discussão

### Caracterização da torta de macaúba

Na Tabela 1 estão representados os resultados obtidos das análises imediata e estrutural da torta de macaúba.

O teor de voláteis, carbono fixo e cinzas obtido para torta de macaúba foi próximo aos valores obtidos por Evaristo e colaboradores [3] para a polpa de macaúba. A torta de macaúba apresentou um teor elevado de voláteis se comparado à outras biomassas, como, por exemplo, casca de arroz (68%) [22]. Biomassas que apresentam elevado teor de voláteis tendem a produzir mais bio-óleo [15].

**Tabela 1.** Composição química da torta de macaúba.

Análise imediata	(%)
Umidade	5,7
Voláteis	76,5
Carbono fixo	11,8
Cinzas	6,1
Composição química estrutural	(%)
Extrativos	27,2
Lignina insolúvel	16,7
Lignina solúvel	1,2
Celulose	21,81
Hemicelulose	22,3

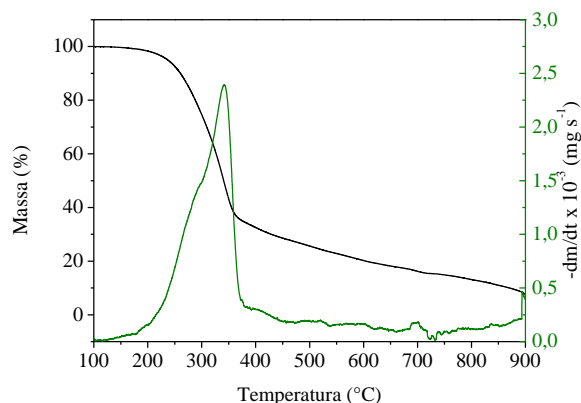
As cinzas presentes na biomassa podem catalisar reações durante o processo de pirólise e contribuir para maior formação de gases [23]. O teor de cinzas obtido para torta de macaúba foi de 6,1%, consideravelmente maior que o obtido por Evaristo e colaboradores [3] para torta de polpa de macaúba. A biomassa utilizada neste trabalho apresentava resíduos de casca. Assim, o maior teor de cinzas pode ser atribuído à casca.

Os resultados obtidos para análise química estrutural da torta de macaúba são próximos aos valores obtidos por Chan e colaboradores [24] para a polpa de palma que, assim como a macaúba, é um fruto de palmeira. Os autores obtiveram 24,10% de extrativos e cinzas, 30,60% de lignina, 23,1% de celulose e 22,2% de hemiceluloses. Tröger, Richter e Stahl [23] observaram que biomassa com maiores teores de celulose e lignina tendem a produzir mais bio-óleo.

Na Figura 2 estão representadas as curvas de TG e DTG obtidas para a decomposição térmica da torta de macaúba.

A maior perda de massa (69,6%) ocorre na faixa de temperatura de 200°C a 449°C e está relacionada, principalmente, com a decomposição de hemicelulose e celulose. As hemiceluloses decompõem-se em temperaturas mais baixas, de 200°C a 300°C. A decomposição das hemiceluloses ocorre em duas etapas, inicialmente ocorre a clivagem das ligações glicosídicas entre as unidades de açúcares e a decomposição da cadeia lateral seguido da abertura de unidades de açúcares. Já a celulose se decompõe de 300°C a 370°C, aproximadamente. A decomposição da celulose também ocorre em duas etapas. Inicialmente ocorre a clivagem da

ligação glicosídica, formando monômeros de glicose, CO, CO<sub>2</sub> e produtos carbonáceos. A segunda etapa consiste na formação de novas ligações originando o produto líquido [25].



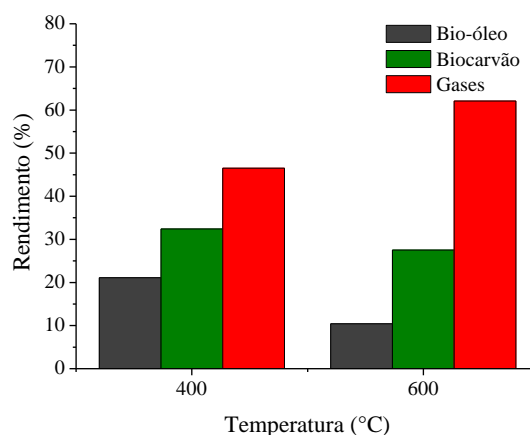
**Figura 2.** Curvas de TG e DTG para a decomposição térmica da torta de macaúba.

O terceiro estágio de decomposição, temperatura maior que 500°C, está relacionado com a decomposição da lignina, que se inicia a temperaturas mais baixas até aproximadamente 600°C, e também com a formação de biocarvão [25].

A temperatura de decomposição máxima da torta de macaúba foi de 340°C. O resíduo sólido que resta ao final da análise (7,4%) é referente às cinzas presentes na biomassa e ao carvão formado.

#### *Influência da temperatura no rendimento dos produtos da pirólise da torta de macaúba*

Na Figura 3 está representado o gráfico com o rendimento dos produtos da pirólise da torta de macaúba nas temperaturas de 400°C e 600°C.



**Figura 3.** Rendimento dos produtos da pirólise de torta de macaúba.

Observa-se que o rendimento de bio-óleo diminuiu de 21,1% para 10,4% ao aumentar a temperatura de pirólise de 400°C para 600°C. A redução no rendimento de bio-óleo pode estar relacionada com o fato de que temperaturas elevadas proporcionam reações de craqueamento dos vapores produzidos na pirólise havendo assim maior formação de gases [14]. O rendimento de gases produzidos na pirólise de torta de macaúba aumentou de 46,5% para 62,1% ao aumentar a temperatura de pirólise. Já o rendimento de biocarvão diminuiu de 32,4% para 27,5% o que pode estar relacionado com reações de decomposição do biocarvão [14].

Na Tabela 2 estão representados o rendimento dos produtos da pirólise da torta de macaúba e de outras biomassas.

**Tabela 2.** Rendimento dos produtos da pirólise da torta de macaúba e outras biomassas.

Biomassa	Temperatura de pirólise (°C)	Bio-óleo (%)	Biocarvão (%)	Gases (%)
Torta de macaúba <sup>1</sup>	400	21,1	32,4	46,5
	600	10,4	27,5	62,1
Casca de arroz <sup>2</sup>	400	56	34	10
	600	46	31	23
Caule de milho <sup>2</sup>	400	49	33	18
	600	47	27	26
Casca de amendoim <sup>3</sup>	400	17,8	41,4	40,8
	600	18,5	35,4	46,1
Sabugo de milho <sup>3</sup>	400	14,6	54,4	31,0
	600	13,2	50,9	35,9

1: este trabalho; 2: [26]; 3: [27].

Se comparado à pirólise de outras biomassas, conforme pode ser observado pela Tabela 2, o rendimento de bio-óleo obtido para torta de macaúba foi baixo, o que pode estar relacionado com a composição da biomassa e com a configuração do reator.

#### Caracterização do bio-óleo de torta de macaúba

Na Tabela 3 estão representados os principais compostos identificados no bio-óleo, o pico de área correspondente de cada composto e o desvio.

Os principais compostos identificados na pirólise da torta de macaúba a 400°C e 600°C são compostos oxigenados e pertencem à classe das cetonas, furanos, e fenóis. As cetonas e furanos são provenientes, principalmente, da decomposição térmica de celulose e hemiceluloses. Já os fenóis são provenientes, principalmente, da decomposição térmica da lignina [28].

Observa-se que houve maior formação de compostos furânicos na temperatura de 600°C, o que está de acordo com o resultado obtido por outros autores [29]. Estes compostos podem ser utilizados para obtenção de ácido levulínico que é um importante precursor para produção de fármacos, produtos agrícolas e polímeros [9].

A formação de fenol aumentou ao aumentar a temperatura de pirólise, o que pode estar relacionado com a decomposição de fenóis substituídos, como, por exemplo, fenol-2-metóxi e fenol-2,6-dimetóxi, que não foram identificados na temperatura de 600°C ou o de área foi muito baixo. Liaw e colaboradores [30] também observaram comportamento parecido para o bio-óleo de pirólise de pinheiro-do-oregon. Os compostos fenólicos apresentam aplicações na produção de compostos da química fina, tais como, fármacos e resinas [8].

**Tabela 3.** Principais compostos identificados no bio-óleo da pirólise de torta de macaúba.

Composto	Fórmula	Pico de área (%)		Classe
		400°C	600°C	
1-hidróxi-2-butanona	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	7,913±0,070	8,130±0,212	Cetona
2-ciclopenten-1-ona	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	9,200±0,277	5,103±0,056	Cetona
Álcool furfurílico	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,375±0,124	4,983±0,135	Furano
Butirolactona	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	3,823±0,031	9,420±0,096	Furano
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	7,117±0,045	12,290±0,550	Fenol
1,2-ciclopentadiona-3-metil	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	7,257±0,242	-	Cetona
Fenol-2-metóxi	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	4,173±0,098	-	Fenol
Fenol-2,6-dimetóxi	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	2,207±0,005	-	Fenol



## Conclusões

O rendimento de bio-óleo e biocarvão diminuíram ao aumentar a temperatura de pirólise de 400°C para 600°C. Já o rendimento de gás aumentou. Os principais compostos identificados no bio-óleo de pirólise da torta de macaúba foram cetonas, furanos e fenóis. A formação de compostos furânicos e fenol foi favorecida na temperatura de 600°C. O processo de pirólise mostrou-se eficiente para conversão da torta de macaúba em produtos de maior valor agregado.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro. Ao Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos/UFLA pelas análises de GC/MS.

## Referências

1. A.S. César; F.A. Almeida; R.P. Souza; G.C. Silva; A.E. Atabani, *Ren. Sus. Energy*, **2015**, *49*, 1213-1220.
2. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Anuário estatístico da agroenergia. Brasília, DF, 2014, 205 p.
3. A.B. Evaristo; J. A. S. Grossi; A.C.O. Carneiro; L.D. Pimentel; S.Y. Motoike; K.N. Kuki. *Biom. and Bioe.*, **2016**, *85*, 18-24.
4. C.A. Colombo; J.A.A. Filho; L.H.C. Berton; C.R.L. Carvalho; W.J. Siqueira. *O Agr.*, **2014**, *64-66*, 73-77.
5. V. Dhyani; T. Bhaskar. *Ren. Ene.*, **2018**, *129*, 695-716.
6. A.V. Bridgwater, *Biom. Bioe.*, **2012**, *38*, 68-94.
7. W.S. Carvalho; J.A. Santana Júnior; T.J.P. Oliveira; C.H. Ataíde. *Ener.*, **2017**, *131*, 186-197.
8. J.S. Kim. *Bio. Tech.*, **2015**, *178*, 90-98.
9. A. Morone; M. Apte; R.A. Pandey, *Ren. Sus. Ene. Rev.*, **2015**, *51*, 548-565.
10. L. Zhang; X. Lu; K. Hu; C. Hu; Z. Zhang; Q. Liu; S. Hu; J. Xiang; Y. Wang; S. Zhang, *J. Pow. Sourc.*, **2018**, *403*, 137-156.
11. K. Qian; A. Kumar; H. Zhang; D. Bellmer; R. Hunke. *Ren. Sus. Ene. Rev.*, **2015**, *42*, 1055-1064.
12. T. Kan; V. Strezov; T.J. Evans. *Ren. Sus. Ene. Rev.*, **2016**, *57*, 1126-1140.
13. R.E. Guedes; A.S. Luna; A.R. Torres. *J. Ana. App. Pyr.*, **2018**, *129*, 134-149.
14. A.K. Varma; P. Mondal. *Ind. Crop. Prod.*, **2017**, *95*, 704-717.
15. G. Bensidhom; A.B. Hassen-Trabelsi; K. Alper; M. Sghairon; K. Zaafouri; I. Trabelsi. *Bio. Tech.*, **2018**, *247*, 363-369.
16. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **ASTM D1762-84**: Standard Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. Philadelphia: ASTM International, 2007. 2p.
17. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI 204 om-88**: solvent extractives of wood and pulp.: Atlanta, 2001.
18. J.L. Gomide; B.J. Demuner. *O Pap.*, **1986**, *47*, 36-38.
19. O. Goldshimid. Ultraviolet spectra. In: Lignins: occurrence, formation, structure and reactions K.V. Sarkanen; C.H. Ludwing. Ed. J. Wiley, New York, **1971**.
20. B.L. Browing. Ed. Interscience, New York, **1963**.
21. F. Kennedy; G. O. Phillips; P.A. Willians. Ed. Ellis Harwood, Chichester: Ellis Horwood, **1987**.
22. Y. Yu; Y. Yang; Z. Cheng; P.H. Blanco; R. Liu; A. V. Bridgwater. *Ene. Fue.*, **2016**, *30*, 10568-10574.
23. N. Tröger; D. Richter; R. Stahhl. *J. Ana. App. Pyr.*, **2013**, *100*, 158-165.
24. Y.H. Chan; S. Yusup; A.T. Quitain; Y. Uemura; M. Sasaki. *J. Sup. Flu.*, **2014**, *95*, 407-412.
25. C. Quan; N. Gao; Q. Song, *J. Anal. App. Pyr.*, **2016**, *121*, 84-92.
26. Y. Yu; Y. Yang; Z. Cheng; P. H. Blanco; R. Liu; A. V. Bridgwater. *Ene. Fue.*, **2016**, *30*, 10568-10574.
27. T. Yuan; A. Tahmasebi; J. Yu. *Bio. Tec.*, **2015**, *175*, 333-341.
28. P.K. Kanaujia; Y.K. Sharma; M. O. Garg; D. Tripathi; R. Singgh, *J. Anal. App. Pyr.*, **2014**, *105*, 55-74.
29. S. Hidayat; M.S.A. Bakar; Y. Yang; N. Phusunti, A.V. Bridgwater. *J. Anal. App. Pyr.*, **2018**, *134*, 510-519.
30. S.S. Liaw; Z. Wang; P. Ndegwa; C. Frear; S. Ha; C.Z. Li; M. Garcia-Perez. *J. Anal. App. Pyr.*, **2012**, *93*, 55-62.