

PIRÓLISE RÁPIDA DE CASCA DE SOJA: COMPARAÇÃO ENTRE O BIO-ÓLEO PROVENIENTE DE REATOR DE LEITO FLUIDIZADO E OS VAPORES GERADOS NA PIRÓLISE ANALÍTICA

T. J. P. OLIVEIRA¹, C. R. CARDOSO², W. S. CARVALHO³ E C. H. ATAÍDE^{4*}

^{1,3,4}Universidade Federal Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

²Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia de Alimentos
E-mail para contato: chataide@ufu.br

RESUMO – A otimização das condições do processo de pirólise rápida, requer uma metodologia analítica rápida e confiável, de modo a nos fornecer informações preliminares para o processo de produção de bio-óleo. O micropirolisador acoplado a um GC/MS é amplamente empregado para se realizar uma avaliação eficiente dos vapores gerados na pirólise de biomassa. O objetivo deste trabalho foi investigar as diferenças entre a composição do bio-óleo, obtido através do processo pirólise rápida de casca de soja em um reator de leito fluidizado; e a composição dos vapores obtidos na análise de micropirólise. O bio-óleo mostrou-se uma mistura complexa, rica em fenóis, 2,2 metil-ciclopentanone e tetradecano. Nos vapores foram identificados como principais compostos o 1,3-pentadieno, ácido acético, fenóis e tetradecano. As diferenças entre a composição do bio-óleo e dos vapores, provavelmente se devem a ocorrência de reações secundárias, diferentes taxas de aquecimento e a etapa de condensação dos vapores.

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação com o aquecimento global devido às emissões de dióxido de carbono, a redução gradativa dos combustíveis fósseis e a procura por um fornecimento seguro de combustíveis, o interesse por fontes renováveis e sustentáveis de energia é crescente. A biomassa lignocelulósica é a única fonte economicamente sustentável de carbono para a produção de combustíveis líquidos renováveis ou produtos químicos (Huber *et al.*, 2006).

A pirólise é uma forma de converter biomassa em energia e ocorre pela decomposição térmica direta dos componentes da biomassa, na ausência parcial ou total de oxigênio, visando à produção de gases, sólidos e líquidos (Bridgwater, 2012). O bio-óleo é um produto de interesse, visto que apresentam alto poder calorífico, é facilmente transportado e armazenado, possui baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre, além de ser fonte de produtos químicos (Apaydin-Varol *et al.*, 2007). As principais características do processo de pirólise rápida são: curtos tempos de aquecimento das partículas e de residência para os vapores que se formam dentro do reator, elevadas taxas de aquecimento, elevados coeficientes de transferência de calor e massa, temperaturas moderadas da fonte de aquecimento, entre 400 e 600°C (Goyal *et al.*, 2008). O líquido orgânico (bio-óleo) é uma

mistura de centenas de compostos orgânicos cujas propriedades físicas e químicas dependem da natureza e da composição da biomassa original, do método e das condições de produção. Os objetivos deste trabalho foram investigar as diferenças entre a composição do bio-óleo, obtido através do processo pirólise rápida de casca de soja em um reator de leito fluidizado e a composição dos vapores obtidos na análise de pirólise analítica (Py-GC/MS) e estudar a viabilidade do uso da pirólise rápida para converter a casca de soja em combustíveis ou compostos de valor agregado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Análises Imediata e Elementar, Composição Química e Poder Calorífico

A análise imediata da casca de soja foi realizada de acordo com a NBR 8112/1986. Para realizar a análise elementar utilizou-se o equipamento Vario Micro Cube, marca Elementar. A composição química da casca de soja foi determinada. O teor de extrativos foi estimado segundo a NBR 14853/2010. As porcentagens de holocelulose (celulose e hemicelulose) foram estimadas segundo o procedimento descrito por Leplé *et al.* (2007). O teor de lignina insolúvel foi obtido através do procedimento descrito pela norma NBR 7989/2010. O poder calorífico da biomassa foi determinado, em um calorímetro da marca IKA, modelo C200, segundo a norma NBR 8633/84. A Tabela 1 mostra os resultados das análises mencionadas para a casca de soja.

Tabela 1 – Características físico-químicas da casca de soja

Análise Imediata (%)				
Umidade	Materiais Volatéis	cinzas	Carbono Fixo	
7,75	79,02	5,21	7,37	
Análise Elementar (%)				
C	H	N	O	S
39,27	5,76	1,96	52,95	0,06
Análise Química (%)				
Extrativos	Lignina Insolúvel	Lignina Solúvel	Holocelulose	Cinzas
14,61	1,76	3,07	76,22	4,34
Poder Calorífico (MJ/Kg)				
17,73				

2.2 Análises Termogravimétricas TGA/DTG

As análises termogravimétricas para as amostras de casca de soja pura foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo TGA/DTG-60H. Medições não isotérmicas foram realizadas sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio gasoso de alta pureza 99.999, a taxa de 30 mL/min. Amostras de aproximadamente 14 mg foram utilizadas nas análises. Foram realizados experimentos dinâmicos nos quais o material foi aquecido a 100°C, com taxa de aquecimento de 50°C/min, e mantido a essa temperatura por 30 min, para reduzir a umidade. Logo após, o material foi aquecido a 900°C empregando cinco diferentes taxas de aquecimento: 10, 15, 20 e 25°C/min

(triplicata). Os dados referentes aos primeiros 30 minutos foram desconsiderados, assim as variações de massa devido à perda de água não foram consideradas. As análises foram realizadas nas mesmas condições utilizadas por Cardoso *et al.* (2011).

2.3 Micropirólise

A micropirólise rápida das amostras foi realizada em um micropirolisador CDS 5200. O micropirolisador consiste de uma resistência de platina que pode ser aquecida até 1200 °C com taxa de aquecimento máxima de 20 °C/ms. Uma pequena quantidade (na ordem de µg) de casca de soja foi inserida em um capilar de quartzo, juntamente com lã de vidro (inerte), para impedir que a amostra se movimentasse e assim permanecesse no centro do capilar; a amostra foi posicionada na resistência de platina e levada ao micropirolisador. O gás inerte empregado na micropirólise foi hélio (pureza 99,999). A taxa de aquecimento utilizada nas análises foi de 20 °C/ms. As temperaturas de reação foram de 450, 550, 650 e 750 °C. Após atingir a temperatura final a resistência permaneceu aquecida por 10s. As condições de pirólise adotadas, taxa de aquecimento e tempo de aquecimento da resistência foram escolhidas de acordo com literatura prévia (Lu *et al.*, 2011b; Cardoso; Ataíde, 2013). Para cada amostra, as análises foram realizadas em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados. O processamento de dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST versão 05 e apenas os compostos com índice de similaridade (IS) maior que 80% foram registrados.

2.4 Reator de Leito Fluidizado

Os leitos fluidizados borbulhantes têm a vantagem de ser uma tecnologia bem conhecida, de simples construção e exploração, controle de temperatura e transferência de calor eficiente. Por isso, é importante o conhecimento de aspectos relativos à cinética química, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa. A escolha da tecnologia de leito fluidizado se deve à sua versatilidade e aos custos atrativos de implantação (Bridgwater, 2012).

No presente trabalho foi utilizada uma planta piloto de pirólise rápida projetado na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – MG, conforme mostra a Figura 1. A unidade experimental é composta por um reator de aço inox, com 5 mm de espessura, 1 m de altura e 0,078 m de diâmetro interno. No corpo do reator, junto a sua base, há uma placa sinterizada de bronze, com 0,080 m de diâmetro e 3 mm de espessura, utilizada como distribuidor de gás. No corpo do reator estão instalados 4 (quatro) pontos de aquisição de temperatura (conexões 1/4" NPT fêmea), para o acoplamento de termopares do tipo K (*Chromel-Alumel*) para monitoramento da temperatura no interior do reator. Um desses termopares é acoplado a um controlador de temperatura para ajuste do *set-point*. O sistema de alimentação é composto por uma rosca sem fim acoplado a um silo, onde é armazenada a biomassa. Conectado ao topo do reator de leito fluidizado, tem-se um sistema de separação gás-sólido, constituído por um ciclone, que tem como finalidade a remoção dos sólidos presentes nos vapores gerados pelo processo de pirólise rápida de biomassa. Na saída dos vapores do ciclone (*overflow*), há um condensador. Esses vapores gerados pela pirólise trocam calor com o fluido de refrigeração que ocupa o interior da camisa do condensador, promovendo a condensação dos vapores em bio-óleo a -5 °C. O reator de leito fluidizado é aquecido por meio de resistências elétricas rígidas modulares na forma de U, que contornam a parede externa do reator, com potência de 2000 W

(trifásica), operando a uma faixa de temperatura de 400 a 700 °C.

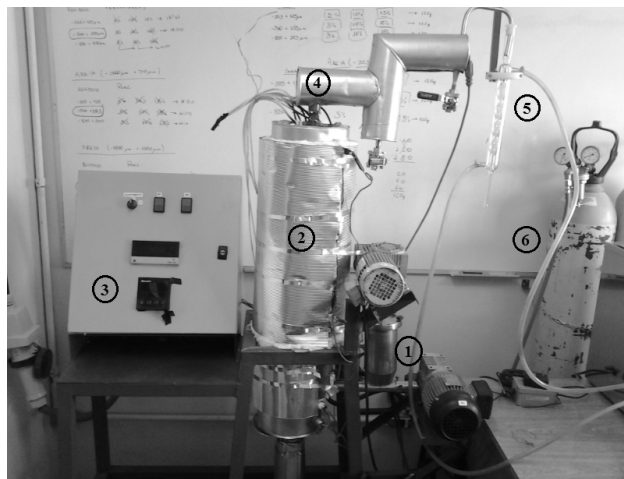


Figura 1: Unidade experimental: (1) Alimentador; (2) Leito fluidizado; (3) Painel de instrumentação; (4) Ciclone; (5) Condensador; (6) Nitrogênio.

2.5 Pirólise Rápida em um Reator de Leito Fluidizado

Inicialmente o reator foi carregado com 800 g de material inerte (areia), com a finalidade de garantir homogeneidade da mistura e elevado coeficientes de transferência de calor. Essas características são fundamentais para a cinética de decomposição térmica da biomassa. Em seguida o reator foi aquecido até atingir a temperatura *set-point* de 550 °C. A velocidade superficial do gás de fluidização (nitrogênio) no interior do reator foi de 1,5 m/s. Em seguida, biomassa foi alimentada ao reator a uma taxa de 4,0 Kg/h. Os vapores gerados pela pirólise foram condensados a temperatura de - 5 °C. O óleo pirolítico foi dissolvido em clorofórmio e analisado empregando-se a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS).

O bio-óleo obtido pelo processo de pirólise rápida foi analisado com o auxílio de um cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus). A coluna capilar utilizada para as análises foi a Rtx-1ms (30m x 0.25mm x 0.25µm). Gás hélio com elevado grau de pureza (99,999) foi utilizado como gás de arraste. O processamento de dados foi realizado de forma similar ao adotado para as análises de micro pirólise.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 TDG/DTG

As curvas de perdas de massa ou TG (visualizada na escala da esquerda) e derivada de perda massa ou DTG (visualizada na escala da direita) para a casca de soja em diferentes taxas de aquecimento, conforme mostra a Figura 2. Observa-se o efeito da taxa de aquecimento na decomposição térmica da casca de soja. A taxa de aquecimento modifica as posições da curva TG e

DTG, além disso, um aumento na amplitude do pico DTG, indicando um acréscimo da taxa de degradação máxima. Com o aumento da taxa de aquecimento, a decomposição passa a ocorrer em temperaturas mais altas.

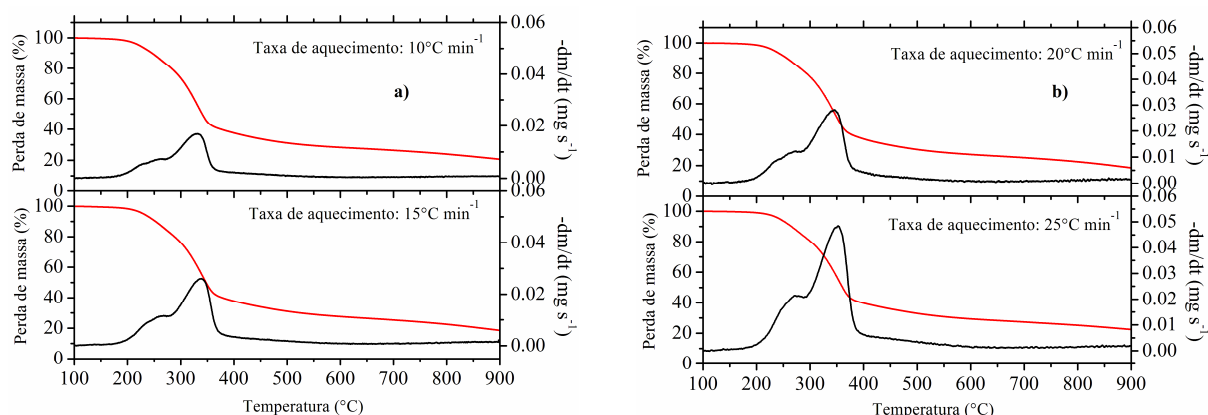


Figura 2 - Curvas TG e DTG para a casca de soja: a) 10 e 15 °C min⁻¹; b) 20 e 25 C min⁻¹.

3.2 Micropirólise

Os cromatogramas referentes à pirólise analítica da casca de soja a 450, 550, 650 e 750 °C, conforme mostra a Figura 3. A 450 °C, os principais compostos identificados nos vapores de pirólise analítica da casca de soja foram ácido acético, ácido carbônico, limoneno e hexadecano. A 500 °C, o ácido acético continua sendo o composto de maior pico de área, porém verificamos a presença de hidrocarbonetos de cadeia longa como o ciclohexano e tetradecano. A 650 °C, ocorreu a formação de hidrocarbonetos, como 1,3-pentadieno, limoneno, hexadecano, tetradecano e olenitrila. O pico referente ao ácido acético é menos expressivo comparado a temperaturas de 450 e 550 °C. A 750 °C, observa-se hidrocarbonetos (1,3-pentadieno, tolueno, tetradecano) e aldeído (etanodial) como os principais componentes gerados na micropirólise. O ácido acético aparece de forma menos expressiva em relação a 450 e 550 °C, porém em maior proporção comparado a 650 °C. Compostos fenólicos foram gerados apenas para temperaturas acima de 550 °C, porém de forma menos significativa. Em todas as faixas de temperaturas observa-se a presença de alguns traços de compostos importantes como furfural, 2-furano-metanol, 2(5H) furanone, benzenos e toluenos.

3.3 Pirólise Rápida de Casca de Soja

Os resultados da análise de cromatografia do bio-óleo da casca de soja via GC/MS, os quais foram feitos em triplicata, conforme mostra a Figura 4. O bio-óleo de casca de soja mostrou-se, uma mistura complexa constituída por uma grande variedade de compostos orgânicos a partir de diversos grupos químicos. Os principais compostos presentes no bio-óleo com elevados picos de área incluem, compostos fenólicos (fenol, 2-metil-fenol e 4-metil-fenol), acetonas (2-metil-2-ciclopentanona) e hidrocarbonetos (azuleno, tetradecano e heptadecano).

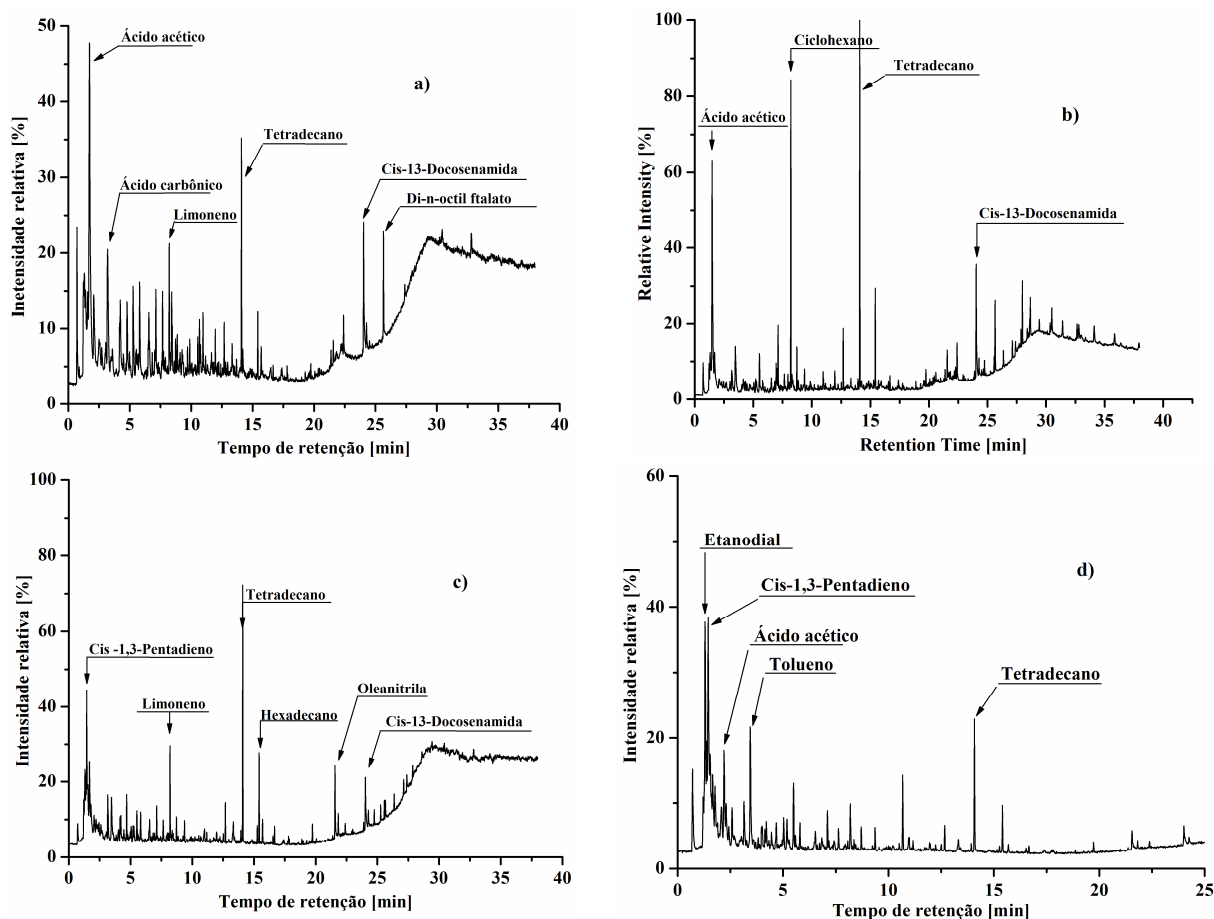


Figura 3 – Cromatogramas dos vapores gerados na micropirólise da casca de soja: (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C e (d) 750 °C.

No caso do bio-óleo de casca de soja, destacamos os três principais compostos: fenol (14,88%), 2-metil-fenol (7,59%) e 4-metil-fenol (12,55%). Estes compostos de alto valor econômico podem ter benefícios significativos para a indústria química, que utiliza fenóis para a síntese de resina e medicamentos (Effendi *et al*, 2008). As resinas fenólicas são tipicamente resinas poliméricas com ligação cruzada, o custo do fenol e a disponibilidade do mesmo estão ligados ao petróleo, produtos industriais que utilizam fenol, tais como resinas de fenol-formaldeído ou fenólicos são relativamente caros (Quan Bu *et al*, 2012). A elevada presença de alcoóis pode ser originária da degradação térmica da lignina. A pirólise provoca o craqueamento térmico dessas biomoléculas em compostos orgânicos simples. A decomposição da lignina, por pirólise, produz metoxifenóis dos quais monolignóis (guaiacol e siringol) são proeminentes. É uma das principais fontes de fenóis presentes nos bio-óleos (Pankaj K. Kanaujia *et al.*, 2014).

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos e os componentes de identificação depende do solvente utilizado e das condições de análise, como a coluna de cromatografia gasosa. As diferenças entre a composição dos vapores de micro pirólise e o bio-óleo podem ser atribuídas,

principalmente, às diferentes taxas de aquecimento que ocorrem na planta piloto e no micropirolisador. As condições de reações na planta piloto possuem fatores de difícil controle, tendo como consequência a ocorrência de reações secundárias no interior do reator e diferentes tempos de residência. Outra possível razão para as diferenças observadas é a efetiva condensação dos vapores, que ocorre na planta piloto de pirólise rápida.

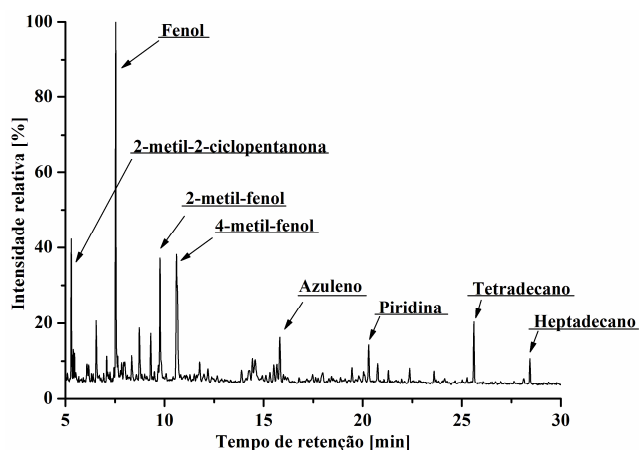


Figura 4 - Cromatograma do bio-óleo da casca de soja.

4. CONCLUSÕES

Neste presente trabalho, o bio-óleo produzido na planta piloto de pirólise rápida projetada e instalada na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (MG) foi caracterizado. Os principais componentes do bio-óleo foram analisados no GC/MS e, mostram que este bio-óleo pode ser usado como uma fonte alternativa de produtos químicos de valor agregado, pois é rico em compostos fenólicos, utilizados na síntese de resinas e medicamentos na indústria farmacêutica. Foram observadas diferenças entre os compostos gerados na micro pirólise de casca de soja e os compostos gerados na unidade piloto com reator de leito fluidizado. Tais diferenças podem ser atribuídas principalmente à ocorrência de reações secundárias no interior do reator de leito fluidizado e à efetiva condensação dos vapores, que ocorre na planta piloto de pirólise rápida. Mudanças no sistema de condensação têm sido propostas, de forma a melhorar a eficiência de condensação dos vapores gerados na planta piloto.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), a CEMIG (Companhia Energética de Minas Gerais), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelos recursos concedidos no Projeto de Participação Coletiva em Eventos Técnicos-Científicos (PCE-00082-14).

6. REFERÊNCIAS

- APAYDIN-VAROL, E., ERSAN, P., AYŞE E.P. Slow pyrolysis of pistachio shell. *Fuel*, v. 86, p. 1892-1899, 2007.
- BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.
- CARDOSO, C.R., MIRANDA, M.R., SANTOS, K.G., ATAÍDE, C.H. Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 92, p. 392-400, 2011.
- CARDOSO, C.R., ATAÍDE, C.H. Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 99, p. 49-57, 2013.
- GOYAL, H.B., DIPTENDU, S., SAXENA, R.C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 12, p. 504-517, 2008.
- HUBER, G.W., IBORRA, S., CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.*, v. 106, p. 4044-4098, 2006.
- LEPLÉ, J. C.; DAUWE, R.; MORREEL, K.; STORME, V.; LAPIERRE, C.; POLLET, B.; NAUMANN, A.; KANG, K. Y.; KIM, H.; RUEL, K.; LEFÈBVRE, A.; JOSELEAU, J. P.; GRIMAPETTENATI, J.; RYCKE, R.; ANDERSSON-GUNNERAS, S.; ERBAN, A.; FEHRLE, I.; PETITCONIL, M.; KOPKA, J.; POLLE, A.; MESSENS, E.; SUNDBERG, B.; MANSFIELD, S. D.; RALPH, J.; PILATE, G.; BOERJAN, W. Downregulation of cinnamoyl-coenzyme A reductase in poplar: multiple-level phenotyping reveals effects on cell wall polymer metabolism and structure. *The Plant Cell*, v. 19, p. 3669-3691, 2007.
- LU, Q.; DONG, C.; ZHANG, X.; TIAN, H.; YANG, Y.; ZHU, X. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with $ZnCl_2$ to produce furfural: analytical Py-GC/MS study. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 90, p. 204-212, 2011.
- PANKAJ K. K., SHARMA, Y.K., GARG, M.O., DEEPENDRA, T., RAGHUVIR, S. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 105, p. 55-74, 2014.
- QUAN, B., HANWU, L., SHOUJIE, R., LU, W., ZHANG, Q., TANG, J., RUAN, R. Production of phenols and biofuels by catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* v. 108, p. 274-279, 2012.