

PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE RESÍDUO DE EUCALIPTO

Camila R. de O. Félix¹; Aroldo Félix de A. Júnior², Carolina C. Feitas³, Carlos Augusto M. Pires⁴, Soraia Teixeira Brandão^{3,4}

¹Instituto Federal da Bahia – IFBA, Simões Filho, Brasil

²Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB, Feira de Santana, Brasil

³Instituto de Química/ Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, Brasil

⁴Escola Politécnica/ Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, Brasil

camila_rib@yahoo.com.br

Resumo: Diante da necessidade de utilização de fontes renováveis para geração de energia e produtos químicos, o presente trabalho visa caracterizar a biomassa de eucalipto, promissora alternativa energética e processá-la por pirolise rápida para obtenção de bio-óleo, bio-carvão e bio-gás. Foram utilizadas técnicas de caracterizações como análise elementar, imediata, teor de umidade, poder calorífico, teores inorgânicos e análise termogravimétrica que comprovaram as propriedades químicas e estruturais. O processo ocorreu em reator tubular a leito fixo 500 °C e fluxo de nitrogênio. Foi possível avaliar o rendimento dos produtos nas três fases, líquida, sólida e gasosa, além de conhecer os componentes e grupos funcionais presentes no bio-óleo comprovando a eficácia do processo.

Palavras-chave: Biomassa, Energia, Bio-óleo.

Introdução

No final do século XVIII e início do XIX, o carvão mineral e a lenha foram as principais matérias-primas utilizadas pelo homem para a obtenção de energia e produtos químicos. No entanto, em 1859, ao ser iniciada a exploração comercial do petróleo nos Estados Unidos, e, posteriormente em 1930 com o desenvolvimento da indústria petroquímica, os derivados fósseis se tornaram as mais valiosas fontes energéticas da humanidade (CALLE, BAJAY & ROTHMAN, 2008; TOMAS, 2001).

Os anos 70 foram marcados por brutais elevações nos preços de petróleo, tornando econômicas grandes descobertas no Mar do Norte e no México, o que desencadeou a chamada década da crise. Nesse período evidenciou-se a forte dependência mundial dos produtos fósseis e, em paralelo, houve um grande esforço, no sentido de desenvolver tecnologias de produção de energia a partir de biomassas, assim como obter subprodutos para a indústria química (CALLE, BAJAY & ROTHMAN, 2008).

A biomassa, fonte promissora de energia pode ser obtida de vegetais não lenhosos, de vegetais lenhosos, como é o caso da madeira e seus resíduos, e também de resíduos orgânicos (CORTEZ, LORA & GÓMEZ, 2009; TERRAPON-PFAFF, FISCHEDICK & MONHEIM, 2012).

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

O eucalipto foi escolhido por que o Brasil possui cerca de 6,4 milhões de hectares e se situa entre os 10 maiores reflorestadores do mundo. É uma árvore de crescimento rápido e apresenta baixo teor de cinzas que reduz os potenciais efeitos indesejáveis durante a pirólise catalítica (EIBNER et al., 2015; RAMBO, SCHMIDT & FERREIRA, 2015).

Para processamento da biomassa são utilizados métodos, como por exemplo, o da conversão termoquímica denominada de pirólise. O processo se baseia na degradação térmica (cracking), tendo como produto principal da reação o bio-óleo. Com base nisso, esse trabalho aborda a biomassa de eucalipto como fonte promissora e de baixo custo para produção de energia.

Metodologia

O eucalipto foi adquirido na forma de cavacos e em seguida triturado e separado em peneiras entre 60 e 32 mesh. Na base do reator foram condensados os vapores da pirólise. Os produtos formados foram direcionados para um erlenmeyer e com o auxílio de um precipitador eletrostático ocorreu a captura de aerossóis decorrentes da pirólise da biomassa. Os vapores não condensáveis foram direcionados para um filtro de lã para evitar que finos ou compostos não condensáveis passem para a linha do micro cromatógrafo a gás Agilent, modelo 490, onde foram realizadas a análise em linha dos gases produzidos durante a pirólise.

O nitrogênio foi direcionado ao controlador de vazão (MKS, modelo 1179A01352CS1BV) e as vazões foram estabelecidas em um painel de controle (Therma, modelo TH90D 301-002), antes de serem direcionadas ao sistema. O gás foi preaquecido ao passar por uma serpentina que situa enrolada no reator.

O cálculo de rendimento dos produtos da pirólise (bio-óleo, bio-carvão e bio-gás) foi realizado considerando base seca (%m/m), ou seja, desprezando a umidade existente na biomassa. A Equação 1 foi utilizada para o cálculo do rendimento do bio-óleo.

$$R_{Bio-óleo} (\%) = \frac{M_{Bio-óleo} - M_{umidade}}{M_{biomassa\ seca\ e\ livre\ de\ cinzas}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Resultados e Discussão

O conhecimento da estrutura e das propriedades da biomassa é de fundamental importância para compreensão dos produtos pós-processamento. Nesse sentido, foram realizadas caracterizações como análise elementar, imediata, teor de umidade, poder calorífico, propriedades inorgânicas e análise

termogravimétrica. Na Tabela 1 estão apresentados os valores de composição química da biomassa.

Tabela 1 - Análise elementar, imediata e poder calorífico.

Análise elementar (% p/p)				Análise imediata (% p/p)		Poder calorífico (MJ/kg)
C	H	N	O	Umidade	Carbono fixo	
45,5	7,8	0,2	46,5	10,9	26,0	17,5

Os valores de análise elementar, imediata e poder calorífico para as três amostras estão de acordo com os encontrados para as biomassas de pinus, eucalipto, casca de arroz, bagaço de cana e casca de coco (CORTEZ, LORA & AYARZA, 2009).

Rambo, Schmidt e Ferreira (2015), ao estudarem as propriedades das biomassas para o uso energético observaram valores médios de oxigênio de 59% para casca de arroz, casca e talos de banana, grama. Os valores de poder calorífico variaram de 15,7 a 20MJ/kg, carbono fixo de 7,2 a 22,7% e umidade de 8,0 a 13,3%.

A amostra de eucalipto foi caracterizada por fluorescência de raios X (FRX) com objetivo de identificar a composição química conforme apresentado na Tabela 2.

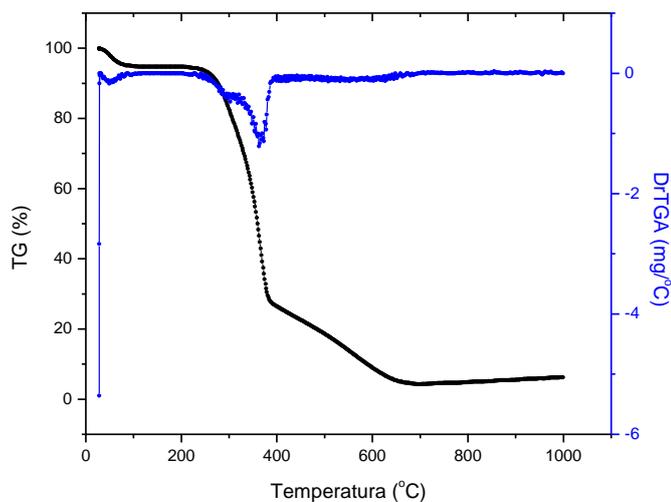
Tabela 2 - Propriedades inorgânicas de amostras de biomassa (% em peso de cinzas).

Elementos	C	Ca	Mn	K	Si	Fe	P	S	Al
% (m/m)	98,12	0,19	0,08	0,18	1,05	0,06	0,04	0,05	0,15

O componente majoritário depois do carbono foi o silício para o eucalipto. A presença dos minerais está associada com o cultivo e o manuseio da biomassa. Em relação ao cultivo, a quantidade e o tipo de adubo influenciam nas características dos minerais presentes, e o manuseio é responsável pela agregação de partículas estranhas de origem mineral que dependem do lugar onde a biomassa é colhida, estocada e/ou acondicionada (ALMEIDA, 2008).

A análise termogravimétrica foi aplicada para estudar o efeito da perda de massa em função da temperatura. As curvas Tg/DTG apresentadas na Figura 1 representam o comportamento térmico do eucalipto, que apresentou três regiões de decomposição térmica entre a temperatura ambiente e 680 °C, sendo atribuídas à volatilização e/ou decomposição da biomassa.

Figura 1 - Perfis da análise TG da biomassa de eucalipto.



O processo de perda de massa do eucalipto se desenvolveu basicamente em três etapas principais. A primeira até a temperatura de 220 °C, onde a biomassa absorve calor liberando a umidade na forma de vapor de água e entre 110 e 180 °C, onde ocorrem reações de desidratação que envolvem os grupos -OH presentes nas moléculas dos polissacarídeos.

A segunda etapa ocorre entre 230 e 390 °C, quando começam as reações típicas da pirólise acontece a degradação da hemicelulose, sendo parcialmente degradada a celulose e a lignina. É importante salientar que nesse intervalo de temperatura ocorre à formação dos compostos intermediários como açúcares, além de monóxido de carbono, dióxido de carbono e ácido acético na forma de voláteis de acordo com Luengo e colaboradores (2009).

Em torno de 370 °C é alcançada a máxima taxa de degradação da hemicelulose e entre 290 e 400 °C ocorre a degradação total da de celulose. Nessa fase, ocorre a quebra de ligações glicosídicas dos polissarídeos, dando lugar a uma grande emissão de voláteis, compostos por vapores orgânicos e altas concentrações de CO, H₂, CH₄ e CO₂, verificando-se grande formação de ácido acético, metanol e acetona.

A terceira etapa desenvolve-se acima de 390 °C, quando se completa a degradação da lignina, ocorrendo a formação de alcatrões pesados e de hidrocarbonetos aromáticos (LUENGO, FELFLI & BEZZON, 2009). Os rendimentos dos produtos da pirólise para o bio-óleo, bio-carvão e bio-gás foram de 44,65; 38,48 e 16,87% m/m, respectivamente.

A identificação dos compostos presentes no bio-óleo foi realizada através da análise cromatográfica acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), permitindo a identificação de aproximadamente 98% dos compostos. Com o objetivo de facilitar a análise dos produtos da pirólise, estão apresentados na Tabela 3 os compostos presentes no bio-óleo.

Tabela 3 - Compostos presentes no bio-óleo identificados por CG/EM.

	RT (min)	Componentes	Fórmula	Eucalipto
1	2,95	Etil acetato	C ₄ H ₈ O ₂	3,02
2	3,72	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	25,51
3	3,87	1-hidroxi - 2-propanona	C ₃ H ₆ O ₂	7,94
4	4,91	1,1-dietoxi-etano	C ₆ H ₁₄ O ₂	4,22
5	6,24	1-hidroxi-2-butanona	C ₄ H ₈ O ₂	1,98
6	7,47	Trietoximetano	C ₇ H ₁₆ O ₃	1,06
7	8,38	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	5,48
8	9,34	2-furanometanol	C ₅ H ₆ O ₂	3,85
9	11,01	2-metil, 2-ciclopenten-1-ona	C ₆ H ₈ O	1,70
10	11,34	Butirolactona	C ₄ H ₆ O ₂	1,29
11	11,40	2(5H)-furanona	C ₄ H ₄ O ₂	1,57
12	11,84	2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	C ₆ H ₈ O	3,99
13	13,08	5-metil-2-furanocarboxaldeído	C ₆ H ₆ O ₂	1,08
14	14,92	2,5 - dietoxitetrahydro furano	C ₈ H ₁₆ O ₃	5,67
15	15,32	2-hidroxi-3-metil,2-ciclopenten-1-ona	C ₆ H ₈ O ₂	3,33
16	17,14	1,1- dietoxi- pentano	C ₉ H ₂₀ O ₂	1,36
17	17,29	2- metoxi - fenol	C ₇ H ₈ O ₂	1,58
18	17,54	Dihidro-4-hidroxi- 2(3H) - furanona	C ₄ H ₆ O ₃	2,67
19	19,38	5,5-dietoxi-2-pentanona	C ₉ H ₁₈ O ₃	0,65
20	20,40	Creosol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,61
21	20,71	Catecol	C ₆ H ₆ O ₂	2,14
22	22,40	3-metoxi - 1,2 – benzenediol	C ₇ H ₈ O ₃	1,66
23	22,59	2-metil, 2- ácido propanóico metil propil ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	1,00
24	23,79	2-metoxi - 4 - vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0,76
25	24,83	2,6-dimetoxi - fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	4,10
26	24,95	1,1-dietoxi nonano	C ₁₃ H ₂₈ O ₂	0,57
27	25,03	3,4-dimetoxi- fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	0,37
28	27,22	3-hidroxi- 4-metoxi ácido benzóico	C ₈ H ₈ O ₄	1,53
29	27,28	2-metoxi- 4-(1-propenil)-fenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0,82
30	28,93	Levoglucoana	C ₆ H ₁₀ O ₅	2,20
31	29,13	5-tert - butilpirogallol	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	0,94
32	30,04	2,5-dimetoxi-4-metilbenzaldehido	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1,51
33	30,90	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil) - fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,36
34	31,98	4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,39
35	32,18	4-hidroxi-3,5-dimetoxi -benzaldehido	C ₉ H ₁₀ O ₄	0,47
36	33,06	2-hidroxi-4-isopropil-7-metoxitropone	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1,08
37	33,76	1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)- etanona	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	0,57
38	34,57	Ácido 3,5-dimetoxi-4-Hidroxifenilacético	C ₁₀ H ₁₂ O ₅	0,95

A porcentagem em área de ácido acético de 25,52% foi superior para o eucalipto quando comparado com a literatura. Esse fato pode estar associado ao craqueamento das cadeias laterais da lignina (CORTEZ, LORA & GÓMEZ, 2009).

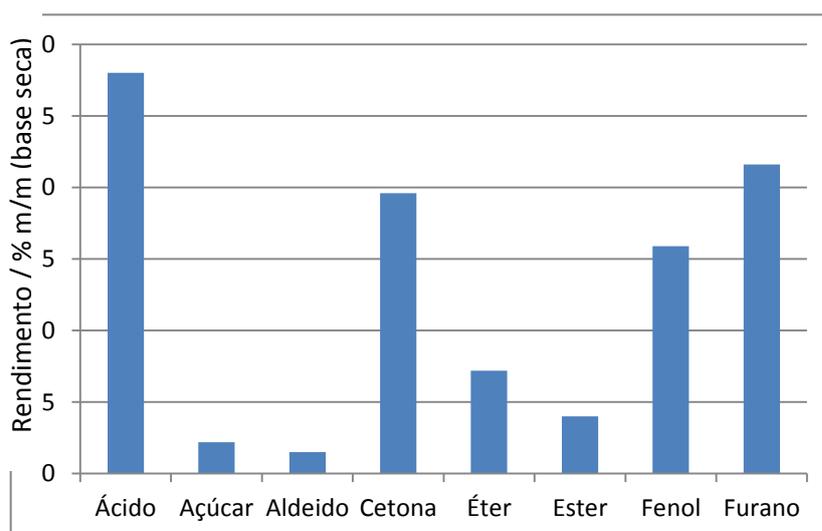
Além disso, a produção de ácido acético pode estar relacionada com o mecanismo da cisão dos anéis da celulose e posterior rearranjo das moléculas formadas. Como também, à desacetilação da hemicelulose.

Assim como o ácido acético, o 1- hidróxi -2-propanona e os furanos estão associados a degradação da hemicelulose, enquanto a decomposição da celulose, induz principalmente a aldeídos e sacarídeos, dióxido de carbono e água (AMUTIO et al., 2013). O 1- hidróxi -2-propanona foi o composto com segunda maior porcentagem em área, com valor médio de 7,9% m/m em tempo de retenção de 3,87 minutos.

Os compostos 1-hidróxi-2-butanona (RT = 6,24 min), o furfural (RT = 8,38 min), 2-furanometanol (RT = 9,34 min), 2-metil, 2-ciclopenten-1-ona (RT = 11,01 min), a butirólactona (RT = 11,34 min), o 5-metil-2-furanocarboxaldeído (RT = 13,08 min) e o 2-hidroxi-3-metil,2-ciclopenten-1-ona (RT = 15,32 min) são pertencente às classes dos ácidos, cetonas e furanos, sendo essa última classe derivada da termodessorção de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) (MARTINS et al., 2007).

Durante o processo de conversão da biomassa são consideradas as reações de hidrogenação, hidrogenólise, descarboxilação, decarbonilação, hidrocraqueamento e polimerização que dão origem a produtos como ésteres, cetonas, fenóis, aldeídos, álcoois, éteres e hidrocarbonetos (HUANG et al., 2015). A Figura 2 apresenta a distribuição dos grupos funcionais presentes no bio-óleo.

Figura 2 - Distribuição das áreas percentuais das classes de compostos.



Para os compostos com funções orgânicas mistas, como duas ou mais funções foram consideradas as nomenclaturas oficiais como

predominantes. Por exemplo, 1-hidróxi-2-butanona, classificada como cetona, 2-furanometanol como furano, 2,2-dietoxi- etanol classificado como álcool e 2-hidroxietil-acetato como éster. Segundo a IUPAC, a ordem de preferência na escolha da função principal é ácido, amida, aldeído, cetona, álcool, amina, éter e haleto (FELTRE, 2004; BAKAR & TITOLOYE, 2013).

Foi observado uma predominância da classe de ácido representada principalmente pela produção de ácido acético conforme discussão da desacetilação da hemicelulose, mecanismo da cisão dos anéis da celulose e craqueamento das cadeias laterais da lignina (CORTEZ, LORA & GÓMEZ, 2009). Pesquisadores como Martins e colaboradores (2007), Bakar e Titiloye (2013), Andrade e colaboradores (2012) encontraram valores de aproximadamente 10%. Dessa forma este trabalho de pesquisa apresenta potencial interessante para obtenção de matéria prima.

A proporção de cetona e furano para as biomassas de eucalipto está de acordo com os encontrados por Andrade e colaboradores (2012) que trabalharam com pirólise de resíduo da indústria de corda a temperaturas de 500 e 800 °C em reator de leito fixo. Os autores observaram que a temperatura de 500 °C induzia a formação de compostos voláteis como os álcoois e cetonas não-aromáticos e de furanos.

Andrade e colaboradores (2012) também observaram ocorrência a 800 °C de reações secundárias, o que é uma boa concordância com as observações anteriores da análise termogravimétrica. Embora a degradação do resíduo da indústria de corda ocorra principalmente à baixa temperatura, o aquecimento adicional parece promover a evolução de compostos de média e alta massa molecular decorrentes da degradação térmica das unidades de lignina.

Conclusões

Foi possível observar as propriedades estruturais e químicas da biomassa de eucalipto através das diferentes técnicas de caracterizações. Bem como avaliar o potencial energético pela reação de pirólise rápida para obtenção de bio-óleo, bio-gás e bio-carvão, além dos componentes da fase líquida.

Referencias

ALMEIDA, M. B. B.; Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo

em craqueamento catalítico. Rio de Janeiro - RJ. Escola de Química, UFRJ. 2008. Tese de doutorado, 149p.

AMUTIO M.; LOPEZ G.; ALVAREZ J.; MOREIRA R.; DUARTE G.; NUNES J.; OLAZAR M.; BILBAO J.; Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project. *Bioresource Technology*, v. 129, p. 512 - 518 2013.

BAKAR, M. S. A.; TITILLOYE, J. O.; Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 103, p. 362 - 368, 2013.

CALLE, R. F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H.; Uso da Biomassa para produção de energia na indústria brasileira. Campinas, Editora da UNICAMP, 2008.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A. C.; Biomassa no Brasil e no mundo – Biomassa para energia. cap. 1, p. 15. 2009.

EIBNER, S.; BROUST, F.; BLIN, J.; JULBE, A.; Catalytic effect of metal nitrate salts during pyrolysis of impregnated biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 113, p. 143 - 152, 2015.

FELTRE, R.; Química, volume 3, Química Orgânica. 6. ed. — São Paulo: Moderna, 2004.

HUANG, Y.; WEI, L.; JULSON, J.; GAO, Y.; ZHAO, X.; Converting pine sawdust to advanced biofuel over HZSM-5 using a two-stage catalytic pyrolysis reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 111, p. 148 - 155, 2015.

HILLIG,

LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E. F; BEZZON, G.; Pirólise e torrefação de biomassa. Cap. 10, 2009.

MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L.; Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. *Química Nova*, v. 30, No. 4, p. 873 - 878, 2007.

TOMAZ

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C.; Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. *Talanta*. v. 144, p. 696 - 703, 2015.

TERRAPON-PFAFF, J. C.; FISCHEDICK, M.; MONHEIM, H.; Energy potentials and sustainability—the case of sisal residues in Tanzania. *Energy for Sustainable Development*. v. 16, p. 312 - 319, 2012.